

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

2014 年 1 月

名古屋大学大学院工学研究科 電子情報システム専攻

飯野大輝

## 目次

第1章 序論	5
1-1 半導体が果たす役割と期待	5
1-2 半導体の経済規模	7
1-3 半導体デバイスの高付加価値化	8
1-4 異方性エッチングの必要性和 反応性イオンエッチングプロセス開発の経緯	11
1-5 誘導結合型プラズマの研究開発の経緯	14
1-6 半導体プロセスにおける Si エッチング技術	14
1-6-1 半導体に使用される材料	14
1-6-2 高精度・高速エッチングが必要とされるプロセスとその開発の経緯	16
1-6-3 Si エッチングプロセスにおける HBr 誘導結合型プラズマの有効性	18
1-7 HBr 誘導結合型プラズマに関する先行研究と課題	19
1-8 本研究の目的と内容	22
参考文献	23
第2章 実験装置および分析機器	28
2-1 実験概略	28
2-2 誘導結合型プラズマドライエッチング装置の構成と動作原理	30
2-2-1 誘導結合型プラズマの形成	30
2-2-2 Si 基板の固定方法	33
2-2-3 Si 基板の温度制御	36
2-2-4 基板バイアス電圧の制御	37
2-2-5 真空雰囲気形成	39
2-3 分析装置の構成と動作原理	40
2-3-1 X線光電子分析法	40
2-3-2 四重極質量分析器	44
参考文献	48

<b>第3章 高密度プラズマドライエッチング装置の基本プラズマ特性</b>	<b>49</b>
3-1 はじめに	49
3-2 ラングミュアプローブによるプラズマパラメータ測定	49
3-3 プラズマ中ガス種の質量分析とエッチング速度の測定	53
3-3-1 プラズマ放電によるガス種の変化	53
3-3-2 基板バイアスの効果	55
3-3-3 基板温度の効果	57
3-4 まとめ	59
参考文献	61
 <b>第4章 HBr 誘導結合型プラズマ中の Br ラジカル密度測定</b>	 <b>62</b>
4-1 はじめに	62
4-1-1 プラズマ中ラジカル密度の計測手法	62
4-1-2 出現質量分析法によるラジカル密度測定の原理	63
4-2 HBr プラズマ中の Br ラジカル密度測定	66
4-2-1 印加電力依存性	66
4-2-2 基板バイアス電圧依存性	67
4-3 HBr プラズマ暴露による Si 表面状態の変化	70
4-3-1 HBr/Ar プラズマおよび HBr/Ar/O <sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面状態	70
4-3-2 HBr/Ar/N <sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面状態	78
4-4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上での Br ラジカル密度変化	82
4-5 まとめ	83
参考文献	85
 <b>第5章 Br ラジカルの表面反応機構</b>	 <b>87</b>
5-1 はじめに	87
5-1-1 実験概略	87
5-1-2 実験装置のプラズマ基本特性評価	89
5-2 バイアス印加時の Br ラジカル減衰時定数と表面損失確率の測定	91

5-3 無バイアス下での Br ラジカル挙動	94
5-4 Br ラジカルの表面反応モデル	104
5-5 まとめ	106
参考文献	108
第 6 章 総括	110
6-1 本論文のまとめ	110
6-2 今後の課題と展望	113
謝辞	115
研究業績	116

## 第1章 序論

### 1-1 半導体が果たす役割と期待

アジアやアフリカをはじめとする新興国での急激な人口増加により、2050年には世界人口は90億を超えると予想されている<sup>(1)</sup>。これに伴い原油や天然ガスなどの一次エネルギーの需要が高まり、世界的な資源不足や環境問題が発生することが懸念される。また日本においては2011年3月の東日本大震災時の原発事故以降、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーに注目が集まり、天候の変化に左右されずに電力の安定供給を行うEMS (Energy Management System) が求められるようになった。

これら課題を解決するソリューションとして提案されているのがスマートコミュニティの実現である<sup>(2)-(4)</sup>。スマートコミュニティとは、電力の他、水、交通、物流、医療、情報などすべてのインフラを統合的に管理し制御する社会のことをいい、省エネルギーと快適性を両立する社会の構築を目的としている。

図1-1に示すように、スマートコミュニティにはインフラの他、医療、家庭、交通、流通など多くの分野が関係する<sup>(5)</sup>。これらを融合するためには、画像や音声、エネルギーなどの情報をセンシングする技術、センシングした情報を処理・監視する技術、それら情報をMachine to Machine間で接続・共有する技術、上層のクラウドネットワークと通信しデータ処理する技術、そしてクラウドネットワーク内でデータを蓄積するストレージ技術を確立させることが必須である<sup>(6)</sup>。このような要素技術を具現化するためには、センサ、プロセッサ、メモリなどの半導体技術が不可欠となる。

スマートコミュニティ実現のために必要とされる半導体技術を、発電システムから送電された電力が家庭で使用されるまでの流れを例にとって説明する<sup>(5)</sup>。まず発電システムで発電されたDC (Direct Current)電力はパワーコンディショナーに送られ、DCからAC (Alternating Current)に変換、家庭用電力 (AC200/100 V、50/60 Hz)になるように調整される。ここで用いられるインバーターには高い変換効率が求められ、GTO (Gate Turn Off thyristor)やIGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)などのディスクリット半導体が適用される。

また家庭に送られた電力は、スマートメーターによって需給連動したエネルギー管理が行われる。スマートメーターは電力の使用状況を計測する計測部の他、計測されたデータを記憶するメモリ部、記憶したデータを電力会社に通信する通信部などからなる。メモリ部にはRAM (Random Access Memory)、通信部にはロジックIC (Integrated Circuit)などの半導体集積回路デバイスがそれぞれ必要である。このようにして各家庭

に供給された電力は、家庭内で各種電子機器の駆動に使用される。もちろんこれら電子機器を機能させるためにも半導体は必須である。例えば AV (Audio Visual)機器はデジタル化が進み、近年新しい機能が次々に付加されており、MPU (Micro Processing Unit)、DSP (Digital Signal Processor)、そして CCD (Charge Coupled Device)など各種半導体デバイスが適用されている<sup>(7)</sup>。

以上のようにスマートコミュニティを実現し社会基盤を支えていく上で、半導体技術の果たす役割は多岐にわたり極めて大きいことがわかる。今後、その高性能化と低コスト化はさらに求められるものと考えられる。

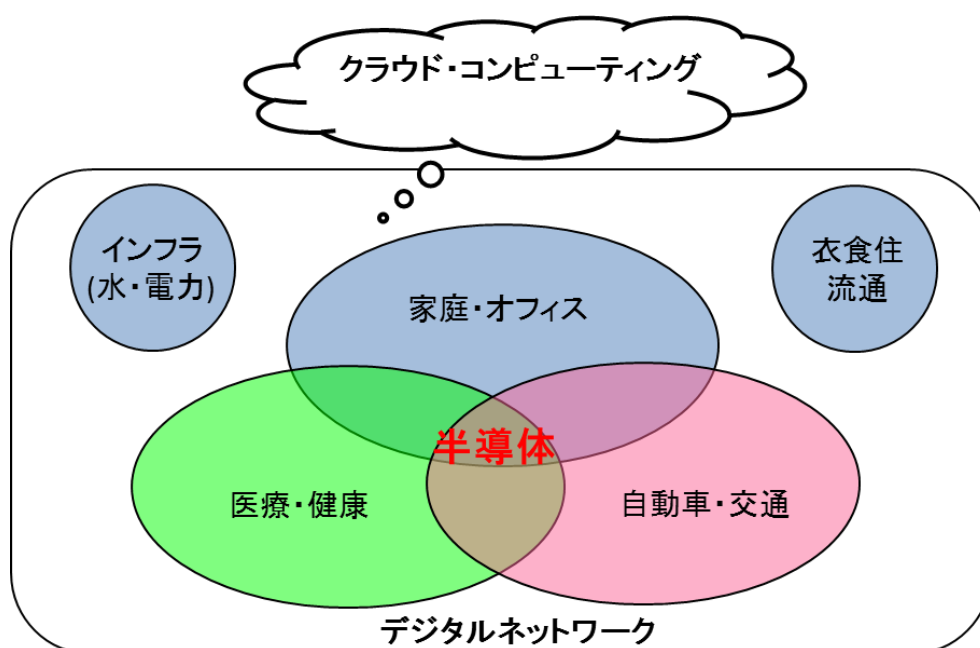


図 1-1 スマートコミュニティの構成要素

\*JEITA 資料から作成<sup>(5)</sup>

## 1-2 半導体の経済規模

「産業の米」とはその時代の産業の基盤とされる資源や生産物を示す言葉であり、終戦間もない時期には石炭、高度成長期には鉄鋼、そして近年では半導体を示すようになった。この言葉が示す通り、半導体は日本の産業の基盤でありその裾野は広い。日本のGDP(2007年) 516兆円のうち製造業は21%の109兆円、そのうち半導体は5兆円であり、GDP全体のうち半導体の占める割合は1%に過ぎない。しかしながら、半導体が利用される製品は、電気機械の他、輸送機械、精密機械、一般機械など多岐にわたり、これらを組み合わせるとGDPの9%に相当すると試算されている<sup>⑤</sup>。

また世界市場に目を向けると、WSTS (World Semiconductor Trade Statistics)の2013年春季半導体市場予測<sup>⑥</sup>が示す通り(図1-2)、2012年から2015年までの世界の半導体市場の年平均成長率は+3.7%、2015年の世界市場規模は3249億ドルになるものと予測され、今後も半導体市場の堅調な成長が見込まれている。世界人口の増加をもとにした計算では、2050年の半導体市場規模は7500億ドルに達するという報告もなされている<sup>⑦</sup>。半導体市場は国内のみならず世界的にみても大きく、経済的な側面からも半導体の技術開発はこれからも強く求められると考えられる。

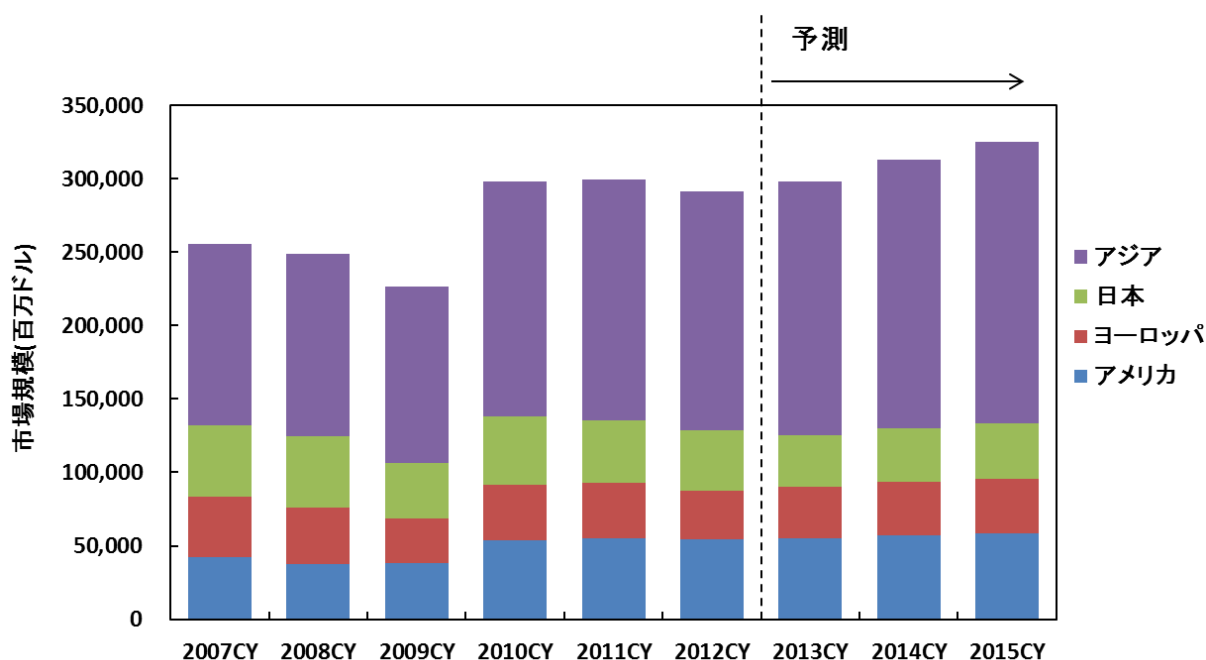


図 1-2 半導体市場規模の年次推移と予測

\*WSTS 資料から作成

### 1-3 半導体デバイスの高付加価値化

半導体デバイスを高付加価値化（高機能化、低コスト化）させていくためのアプローチとして、「More Moore」「More than Moore」「Beyond CMOS」の3つが提案されている<sup>(5)</sup>。

More Moore は集積トランジスタの基本構成要素である MOS FET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) と、基本回路形式である CMOS 回路 (Complementary MOSFET) の原理を変えずに、比例縮小則<sup>(10)</sup>に則ってトランジスタのサイズを小さくすることで、大規模集積回路の高速化、低消費電力化、高集積化、および低コスト化を同時に達成しようとするものである。半導体のパターンサイズは Moore の法則<sup>(11)</sup>が示す通り 3 年で約 0.7 倍となる速さで微細化が進行しており、Moore の法則をさらに発展させるという意味でこの名称がある。図 1-3 に CMOS 回路とそれに対応するデバイスの断面図を示すが、本アプローチでは断面図に示した各部位の寸法を等倍に縮小させ、1 チップ、1 ウェハあたりに形成する CMOS 素子の数を高密度化させていくことになる。

More Than Moore は CMOS チップ上にセンサや MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)などを組み合わせて多様な新機能を付加しようとする方法である。MOSFET や CMOS の基本原理を変えない点では More Moore と同じであるが、微細化だけでは達成できない価値を生み出すアプローチであることから More than Moore と呼ばれている。

Beyond CMOS は CMOS とは全く異なる原理を生み出すアプローチである。代表的なものとしてトンネルトランジスタ、単電子トランジスタ、スピンデバイス、原子スイッチ素子などがあり、従来の Si 半導体とは全く異なる新材料やナノ領域特有の物理現象を利用するのが特徴である。



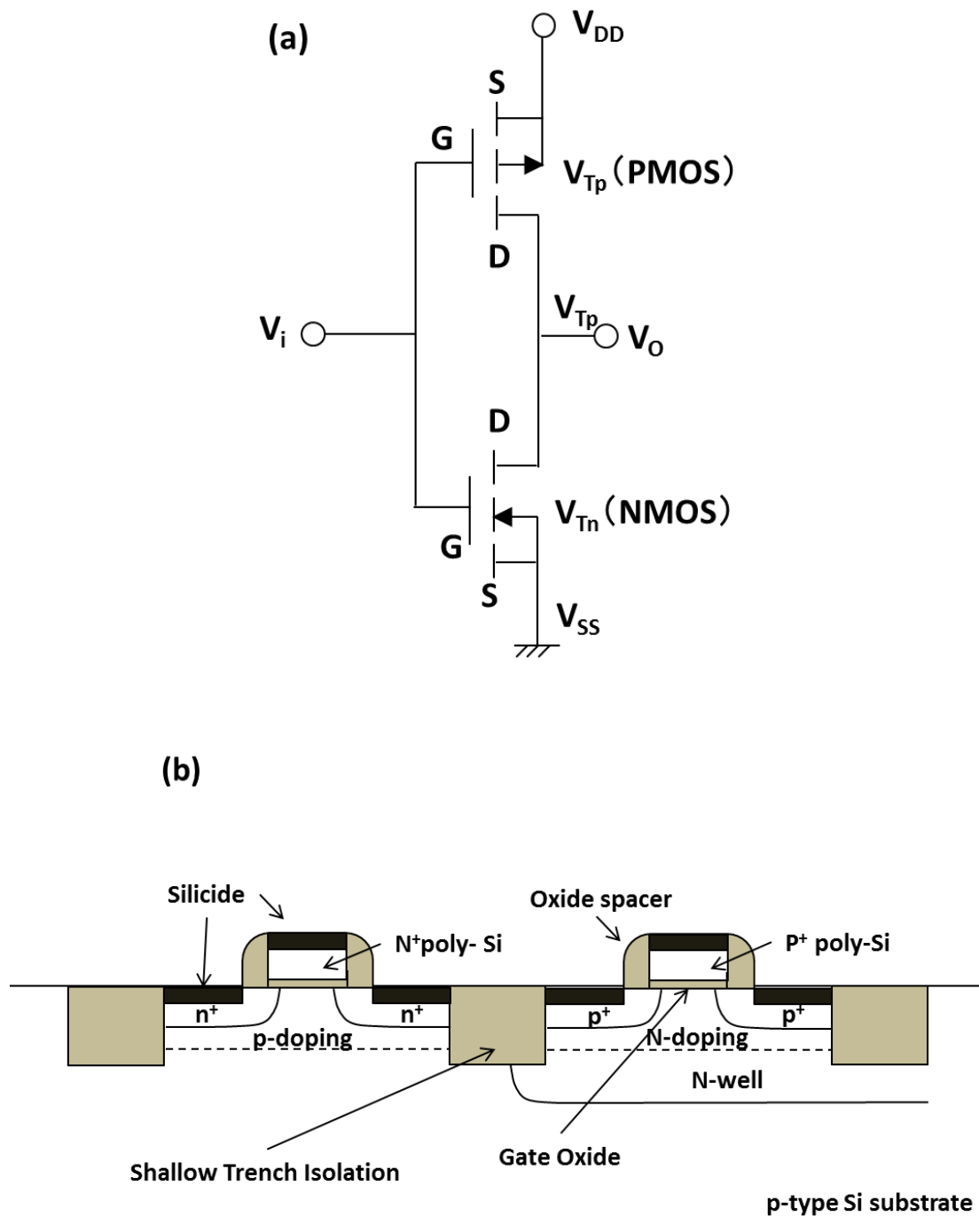


図 1-3 CMOS の原理

(a) 回路図 (b) デバイスの断面図

図 1-4 は上記 3 つのアプローチをもとにした集積エレクトロニクスのビジョンマップである<sup>(12)・(13)</sup>。More than Moore と Beyond COMS を融合させながら集積エレクトロニクスの発展は進んでいくが、中心は More Moore であり将来的にも微細化によって半導体デバイスの高付加価値化が進行すると予想されている。

また図中の More Moore は製造プロセス上の分類から、トップダウン技術とボトムアップ技術とに分けて描かれている。トップダウン技術はより大きなものから小さなものを微細加工技術で作り込む技術であり、従来から半導体製造で用いられてきたリソグラフィによるレジストマスクのパターニングとエッチングによって達成される。一方、ボトムアップ技術は原子や分子から出発して所望のナノ構造を自己組織的に形成する技術であり、CNT (Carbon Nano Tube)やグラフェンの自己組織化プロセスなどの新規技術が代表例である。図 1-3 から分かる通り、More Moore の根幹を成すのはトップダウン技術であり、微差化に向けたリソグラフィ技術やエッチング技術を発展させていくことは、今後も不可欠であることが示されている。

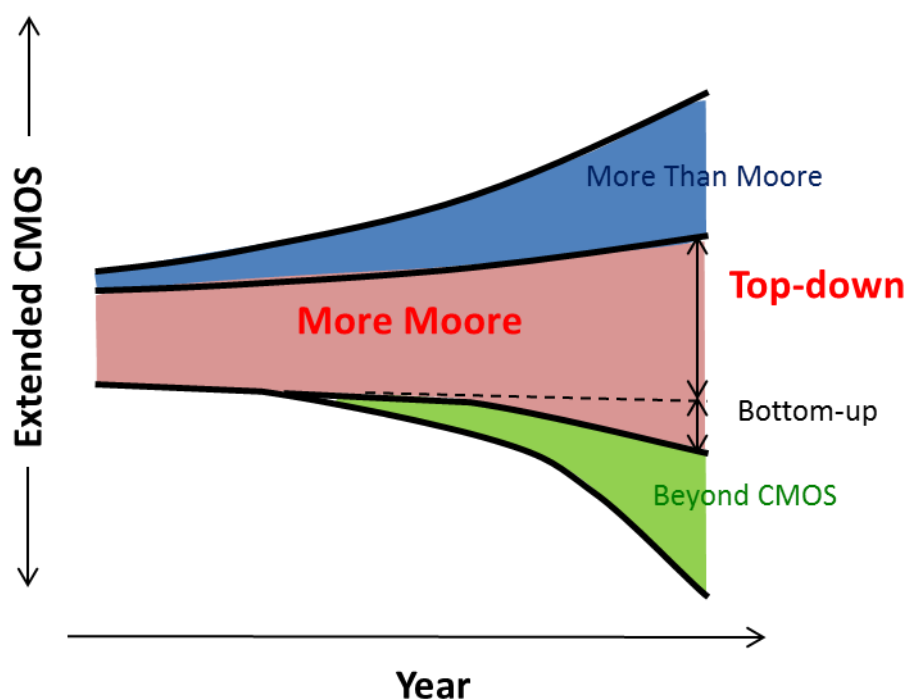


図 1-4 集積エレクトロニクスのビジョンマップ  
\*ITRS 資料より作成

#### 1-4 異方性エッチングの必要性と反応性イオンエッチングプロセス開発の経緯

半導体デバイスの微細化は、リソグラフィやエッチングなどのトップダウン技術の高精度化が鍵となる。製造プロセスにおけるエッチング工程では、その前工程のリソグラフィ工程で形成されたレジストのパターン通りに薄膜材料の加工を行わなければならない。

図 1-5 に  $\text{SiO}_2$  絶縁膜上の poly-Si 膜のエッチング加工を例にとったプロセス断面フローを示す。このプロセスにおいて、エッチング後の仕上がり寸法  $CD$  (Critical Dimension) とレジスト寸法  $CD_{\text{mask}}$  との差  $\Delta CD = CD - CD_{\text{mask}}$  が生じることは、デバイス特性が設計値からずれることを意味するため、 $\Delta CD$  はできる限り 0 に近づける必要がある。さらに製品歩留まりの観点から考えれば、 $\Delta CD$  の値はウェハ面内およびロット間において均一であることが求められる。理想はテーパ角度  $\theta$  が  $90^\circ$  となる異方性エッチングが行われ、垂直なエッチング形状がウェハ面内の全箇所ですべて常に形成されることである。

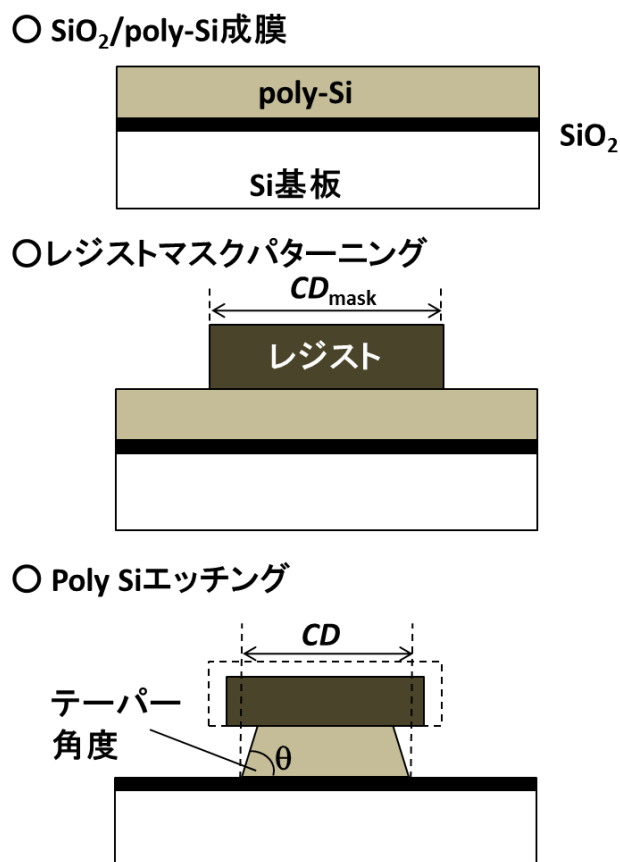


図 1-5 エッチングプロセスの断面フロー図

従来から用いられてきた、薬液に基板を浸漬させエッチングを行うウェットエッチングプロセスではエッチングが等方的に進行するため、レジストマスクの下にサイドエッチングと呼ばれる窪みが形成され、この要求を満足することができなかった。そこで開発された技術が反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching) プロセスである(14)-(15)。

RIE プロセスではプラズマ中に含まれる中性ラジカルとイオンがエッチングに寄与し、その反応は(1) プラズマ中での反応種 (中性ラジカル、イオン)の生成、(2) 反応種の被エッチング膜への輸送・吸着、(3) 被エッチング膜表面での反応層の形成、(4) 被エッチング膜表面からの反応生成物の脱離、が順次起こることで進行する<sup>(16)</sup>。異方性エッチングは、(4)のステップにおいて被エッチング膜表面から反応生成物を脱離させるのに、垂直方向に進行するように制御されたイオンを利用することで達成される。これは後述するようにイオンアシスト効果と呼ばれ、同じくドライエッチングに分類される化学的ドライエッチング (CDE: Chemical Dry Etching)とはこのイオンアシスト効果を利用するか否かで異なる。表 1-1 に各エッチングプロセスの特徴をまとめる。

表 1-1 半導体製造における各エッチングプロセスの特徴

	ウェットエッチング	ドライエッチング	
		CDE	RIE
エッチング種	薬液	ラジカル	ラジカル, イオン
異方性	低い	低い	高い
下地選択性	大きい	大きい	小さい
ダメージ	小さい	小さい	大きい
その他	レジスト剥離 の懸念あり	-	-

イオンアシスト効果については、Coburn<sup>(17)</sup>らによって行われた実験がよく知られている。アモルファス Si をハロゲンガス ( $\text{XeF}_2$ ) 単独でエッチングした時、ハロゲンガスに  $\text{Ar}^+$  イオン照射を組み合わせでエッチングした時、そして  $\text{Ar}^+$  イオン照射のみでエッチングした時とで各エッチング速度が比較された結果、ハロゲンガスと  $\text{Ar}^+$  イオン照射が組み合わせされると、ハロゲンガスのみでエッチングした場合に比べてエッチング速度が 10 倍以上に増加することが示された。イオンアシスト効果の詳細なメカニズムとしては、衝突するイオンが反応層を形成する表面反応を促進するモデル<sup>(18)(19)</sup>や、反応層

の脱離を促進モデル<sup>(20)</sup>などが提案されているが、実際にはこれらが複合的に組み合わせられているものと考えられる。

イオンアシスト効果を利用してテーパー角度が  $90^\circ$  に近い理想的な異方性エッチングを行うためには、プラズマ中のイオンを基板に対してできる限り垂直に入射させなければならない。イオン散乱はイオンがプラズマ中から基板へ至る経路となるイオンシース長さ  $d_s$  と、イオンシース内におけるイオンの平均自由行程  $\lambda_i$  に依存し、 $d_s$  が小さく  $\lambda_i$  が大きいほどイオンは他の粒子と衝突することなく基板に入射できる。イオンシースの長さ  $d_s$  は以下の Child-Langmuir の式で表される<sup>(16)</sup>。

$$d_{is} = \frac{2}{3} \left( \frac{\epsilon_0}{i_{i0}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{2e}{m_i} \right)^{\frac{1}{4}} (V_p - V_{dc})^{\frac{3}{4}} \quad (1-1)$$

ここで  $i_{i0}$  はイオン電流密度、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $e$  は電子の電荷素量、 $m_i$  はイオンの質量、 $V_p$  はプラズマポテンシャル、 $V_{dc}$  はプラズマの自己バイアスである。また平均自由行程  $\lambda_i$  は以下の式で表される。

$$\lambda_i = \frac{1}{N\sigma} \propto \frac{1}{p\sigma} \quad (1-2)$$

ここで  $N$  は粒子の密度、 $\sigma$  は衝突断面積、 $p$  は気体圧力である。式 (1-1) および (1-2) が示す通り、イオンシース長さ  $d_s$  はイオン電流密度  $i_{i0}$  を大きくなるほど、すなわちプラズマ密度が大きくなるほど小さくなる。また平均自由行程  $\lambda_i$  は気体圧力  $p$  が小さいほど大きくなる。

このような考えに基づき、デバイス寸法の微細化の進行に伴って低圧下で高密度のプラズマ形成が可能である高密度プラズマエッチャーの開発が進められるようになった。その代表が高周波コイルでプラズマを誘導加熱する誘導結合型プラズマ(ICP, Inductively Coupled Plasma)と、高周波電場において共鳴的に電子が加速される現象を利用する電子サイクロトロン共鳴プラズマ(ECR: Electron cyclotron resonance)である。どちらも 100 mTorr 前後の動作圧力で  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  オーダーの高密度プラズマを形成することができる。このうち誘導結合型プラズマはシンプルな装置構成で容易に高密度プラズマを大面積にわたって均一に形成できることから、現在工業的に広く用いられている形式である。

## 1-5 誘導結合型プラズマの研究開発の経緯

誘導結合型プラズマ(誘導性放電)の研究の歴史は古く、Hittorf<sup>(21)</sup>が行った、中空の管に巻いたコイルに通電したときに見られる無電極リング放電に関する報告まで遡る。それ以降は、円筒状コイルを用いた高圧力領域における放電に着目した研究が続き、1970年代には原子発光分析、プラズマトーチなどの分野に応用された<sup>(22)(23)</sup>。その後、1980年代後半に入って平面状コイルが開発され、低圧力下でも高密度且つ大口径のプラズマが得られるようになると、半導体プロセスの分野にも応用され、今日のように半導体の微細化を牽引する技術にまで発展を遂げた。

誘導結合型プラズマを利用した半導体用ドライエッチング装置は米国メーカを中心に開発されてきた経緯があり<sup>(24)</sup>、その代表的な例としてラムリサーチ社の TCP (Trancefer Coupled Plasama)や、アプライドマテリアルズ社の DSP (Decoupled Plasma Source)などが挙げられる<sup>(16)</sup>。各社で名称が異なるが、いずれも RIE プロセスで利用する誘導性結合プラズマのことを指している。

誘導結合型プラズマの大きな特徴の一つは、ECR などとは異なり磁石を必要とせず無磁場で動作できる点である。そのため装置のアスペクト比を大きくできる他、大口径であっても装置サイズを小型にできるなど、装置構成上の様々な利点を有している。また無磁場での動作は、磁場とプラズマの相互作用に起因して発生するデバイスダメージを抑制できるという利点にもつながる<sup>(16)(22)</sup>。

現在、誘導結合型プラズマは、半導体プロセスにおける様々な材料の RIE プロセスに用いられているが、特に高速且つ高精度な加工が求められる Si エッチングプロセスに広く適用されている。次節では半導体プロセスにおける Si エッチング技術について説明する。

## 1-6 半導体プロセスにおける Si エッチング技術

### 1-6-1 半導体に使用される材料

世界初の点接触型のトランジスタに用いられた半導体材料は Ge であった<sup>(25)</sup>。しかしながら Ge のバンドギャップは 0.66 eV (室温時)と低く、デバイスの動作温度領域はおよそ 90°C に制限される。一方で Si はバンドギャップが 1.12eV (室温時)と高くおよそ 200°C までデバイス動作が可能である。また Si 表面には安定な SiO<sub>2</sub> が形成され、熱酸化プロセスでゲート絶縁膜等の機能膜を容易に成膜することができる。さらに Si のク

ラーク数は酸素に次いで高く(28.2%)地球上から枯渇する心配がなく、GaAs や GaN などの化合物半導体に比べてコスト面でも優れている。加えて高い機械強度をもつことも特徴であり、量産プロセスでの取り扱いが容易である他、高い信頼性が求められる自動車用半導体にも利用できる。このように Si は半導体材料として極めて優れた材料であり<sup>(26)</sup>、その利点を挙げれば枚挙に遑がない。表 1-2 に Si および各半導体基板材料の特性を示す<sup>(27)</sup>。

表 1-2 半導体基板材料の特性

	Si	GaAs	GaN	4H-SiC	6H-SiC
バンドギャップ(eV)	1.12	1.43	3.39	3.26	3
電子移動度( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	1400	8500	900	$\perp$ 850 $\parallel$ 1020	$\perp$ 400 $\parallel$ 80
正孔移動度( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	600	400	150	115	90
破壊電界(V/cm)	$3.0 \times 10^5$	$4.0 \times 10^5$	$3.3 \times 10^6$	$2.5 \times 10^6$	$2.08 \times 10^6$
熱伝導度(W/cm $\cdot$ K)	1.5	0.5	2.0	4.9	4.9
飽和電子速度(cm/s)	$1.0 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$
比誘電率	11.8	12.8	9	9.7	10
ウェハコスト	低コスト	高コスト	高コスト	高コスト	高コスト
デバイスターゲット	半導体産業 の中心	高速素子 高周波素子 発光素子	発光素子 高周波素子 パワー素子	パワー素子	パワー素子

図 1-6 に Si 単結晶基板の出荷面積の年次推移を示す<sup>(28)</sup>。Si 基板の世界出荷面積は世界的な不況に影響を受けた一時的な落ち込みは見られるものの、全体的には増加傾向にあることがわかる。2013 年から 2015 年にかけては+1～5%の成長率で増加すると予測されており、これからも Si は半導体基板材料として広く用いられ、その加工技術の重要性はさらに高まるものと考えられる。

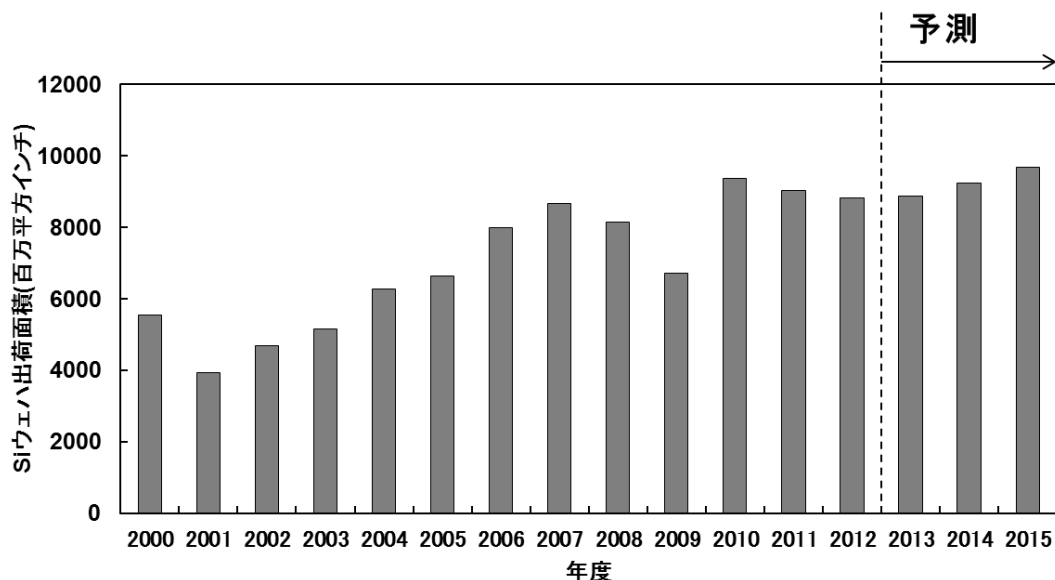


図 1-6 単結晶 Si ウェハ出荷面積の年次推移と予測

#### 1-6-2 高精度・高速エッチングが必要とされるプロセスとその開発の経緯

Si 半導体のプロセスで用いられる材料は、基板材料である単結晶 Si の他、誘電体材料、金属材料、フォトレジストの有機材料など多岐にわたるが<sup>(29)-(32)</sup>、デバイス微細化に伴い重要となるのはやはり Si の加工である。Si エッチングプロセスは、Si 半導体におけるフロントエンドプロセス (FEOL: Front End of the Line) に不可欠な技術である<sup>(33)</sup>。フロントエンドプロセスとは Si 基板にトランジスタやキャパシターなどを形成するプロセスのことを言い、この中で Si エッチング技術は Si 単結晶基板や Poly-Si ゲート電極の加工に用いられる。

Si 単結晶基板のエッチング加工では、微細な溝を多数形成するトレンチ形成プロセスが頻繁に行われる。トレンチ構造は図 1-2 (b) に示した CMOS デバイスの素子間分離を行う STI (Shallow Trench Isolation) プロセス<sup>(34)</sup> の他、パワーデバイスで多く用いられる縦型 MOSFET の形成など<sup>(27)(35)</sup>、様々な半導体デバイスに適用されている構造である。Si 基板の STI プロセスでは、トランジスタの活性化領域に相当するスペースをあけて深さ 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 、幅 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  程度のトレンチが形成され、トレンチの中には CVD (Chemical Vapor Deposition) 酸化膜のような誘電体が埋め込められる<sup>(33)</sup>。このプロセスではエッチング幅とエッチング深さの精密な制御が求められる他、トレンチ中への誘電体の埋め込みが有利になるよう、側壁上部と側壁下部が丸みを持つようにエッ



チングされる必要もある。また量産におけるスループットの観点からは、エッチング速度の高速化も重要である。今後デバイスの微細化が進むにつれて、これら要求はさらに厳しくなるものと予測され、より高速で高精度な加工技術が求められると考えられる。

Poly-Si は、(1) Al などの金属材料に比べて高温プロセス下での適用が可能、(2) ドーピングによる比抵抗制御が可能、(3) SiO<sub>2</sub> や基板 Si との密着性が良好、(4) 基板 Si との仕事関数差が小さく閾値電圧が低いなどの利点を持ち、MOSFET のゲート電極材料として広く適用されている材料である<sup>(32)(36)</sup>。ゲート電極のエッチングプロセスでは、厚さ 0.1~0.2 μm 程度の Poly-Si 膜や WSix/Poly-Si 積層膜が、ゲート長におよびゲート幅に相当する線幅 (<0.1 μm) に加工される<sup>(33)</sup>。ゲート電極の加工寸法はトランジスタ特性を左右する重要な因子であるため、テーパ角が垂直に近い異方性エッチングが必要であり、Si 単結晶基板のトレンチ加工同様、高速且つ高精度の加工が求められる。加えてゲート電極の下層にはゲート酸化膜が位置するため、エッチング時にはゲート酸化膜 (SiO<sub>2</sub> など) との選択性も考慮しなければならない。

以上のように半導体デバイスの微細化を進める上で、単結晶 Si および poly-Si のエッチングプロセスを高速且つ高精度化していくことは重要であり、そのための RIE プロセス開発が求められている。

当初これらのプロセスには高速化の観点から、F を含んだ CF<sub>4</sub> プラズマや SF<sub>6</sub> プラズマが使用されてきたが、F と Si はイオン衝突がなくとも自発的にエッチングが進行し異方性形状を確保できないという問題が生じた。この点を改善するため、自発的反応を抑制するよう基板温度を液体窒素温度まで低下させるプロセスや、BOSCH プロセス<sup>(24)</sup> に代表される、エッチング工程と側壁に保護膜を形成する工程を交互に繰り返す DRIE (Deep Reactive Ion Etching) プロセスなどのエッチング技術が開発されてきた。しかしながら、前者は基板温度の面内均一性の確保、後者はスループットの確保における配慮が必要となり、これら技術でも高エッチング速度と高異方性形状を両立させることが困難であった。

そのような中で着目されたのが、Si との間で自発的な反応が起きにくく異方性が得やすい HBr プラズマを用いたエッチングプロセスである。高密度プラズマエッチャーと組み合わせることによって高速且つ高精度なエッチングを行うことが可能となり、Si エッチング技術の代表的なプロセスのひとつとなっている。次節では Si エッチングにおける HBr プラズマの有効性について説明する。

### 1-6-3 Si エッチングプロセスにおける HBr 誘導結合型プラズマの有効性

RIE プロセスにおけるエッチングは、プラズマ中のラジカルと被エッチング膜との反応によって形成された反応層に、垂直方向に進行するように制御されたイオンが衝突することで進行していく（1-4 節）。このときのエッチング速度およびエッチング形状は、主に反応層の揮発のしやすさと化学スパッタリング率の大きさによって影響をうける。化学スパッタリング率とは 1 個のイオンが反応層に衝突したときにはじき出される反応層のスパッタリング粒子の個数であり、イオンアシスト効果の起こりやすさを意味する。RIE プロセスガスの選定にあたってはこれらを考慮する必要がある。

一般に RIE プロセスでは揮発性の高い反応層を形成するために、ハロゲンを含んだガスが用いられる。表 1-3<sup>(16)</sup>は各種 Si ハロゲン化物の融点と沸点である。表より SiF<sub>4</sub> や SiCl<sub>4</sub> に比べて SiBr<sub>4</sub> は融点と沸点が高いことから、揮発しにくくエッチング速度は小さくなることが予想されるが、逆にイオン衝突のないレジスト下での等方的エッチングは小さく、異方性形状が得られやすいと考えられる。

また化学スパッタリング率の観点からも、Br を含んだガス系は異方性エッチングに適していると考えられる。Tachi ら<sup>(37)</sup>は F<sup>+</sup>、Cl<sup>+</sup>、Br<sup>+</sup>の各種イオンによる Si の化学エッチング率を調査し F<sup>+</sup>に比べて Cl<sup>+</sup>と Br<sup>+</sup>の化学スパッタ率はイオンエネルギー依存性が大きいことを示した。この結果は、Cl<sup>+</sup>や Br<sup>+</sup>イオンではイオンアシスト効果が起きやすく、Si が異方性エッチングされ易いことを示している。

このように Si の RIE プロセスで高い異方性を得るためには、Br を含んだハロゲンガスを用いることが有効である。Br を含むガスとしては HBr や Br<sub>2</sub> の他、ハロンの一種である CF<sub>3</sub>B<sup>(38)・(42)</sup>などがある。しかしながら、ハロンは他のハロゲン元素を含み Br のみを得ることが困難であり、また Br<sub>2</sub> は常温で液体であるためガス配管の管理など装置運用上の難点がある。そのため今日では Br 系ハロゲンガスとして HBr が用いられることが多い。

表 1-3 Si ハロゲン化物の融点と沸点

Si ハロゲン化物	融点(°C)	沸点(°C)
SiF <sub>4</sub>	-77 (2 気圧)	-95 (昇華)
SiCl <sub>4</sub>	-70	57.6
SiBr <sub>4</sub>	5.2	153.4

HBr プラズマの Si エッチング特性に関する研究は、高速且つ高異方性を有する Si エッチングプロセスを確立することを目的に、1980 年代後半から 1990 年代にかけて ECR や MERIE (Magnatron Enhanced Reactive Ion Etching) などの高密度プラズマ エッチャーを用いて精力的に行われてきた。例えば Si 基板のトレンチ加工においては、Rangelow ら<sup>(43)</sup>や Yeon ら<sup>(44)</sup>の報告ではテーパ角 88°の垂直に近いトレンチ形状が得られることが示されている。また Poly-Si の加工における Nakamura ら<sup>(45)(46)</sup>や Kuroda<sup>(47)</sup>らの報告では、エッチング速度 100 nm/min 以上で且つ下層 SiO<sub>2</sub> 膜との Poly-Si/SiO<sub>2</sub> 選択比も 100 以上となるような条件が見出されている。

Si ドライエッチングプロセスの方向性は、高速化、高アスペクト化、そして大口径化に集約されると予測されており<sup>(48)</sup>、現在では直径 300 mm を超える大面積の Si 基板において、上述のような高エッチング速度と高異方性が基板全面で得られることが求められている。

HBr 誘導結合型プラズマは 1-5 節で示したような装置構成上の利点から大面積プロセスへの適用に有利であり、現在 300mm ウェハに対応した量産プロセスの開発が進められている<sup>(49)</sup>。今後 Si 基板のサイズは 300 mm から 450mm へ移行していくことが予測されており<sup>(12)</sup>、Si エッチングプロセスにおける HBr 誘導結合型プラズマの重要性はよりいっそう高まるものと考えられる。

## 1-7 HBr 誘導結合型 プラズマに関する先行研究と課題

現在 HBr 誘導結合型プラズマを用いた RIE プロセスは、C<sup>(50)</sup>、Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub><sup>(51)</sup>、GaN<sup>(52)</sup>、ITO (Indium Tin Oxide)<sup>(53)(54)</sup>、GIZO (Gallium Indium zinc oxide)<sup>(55)</sup>、Mo<sup>(56)</sup>、CoFeB<sup>(57)</sup>、SiC<sup>(58)-(59)</sup>、ZnO<sup>(60)</sup>、Al-Nd<sup>(61)</sup>、InP<sup>(62)-(64)</sup>、Pt<sup>(65)</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(66)-(68)</sup> など多くの材料の加工に適用されているが、1-6 節で述べたような利点を持つことから、Si エッチングに関する研究はエッチング速度や加工形状の観点から多くなされてきた<sup>(69)-(80)</sup>。

しかしながら、今後の Si デバイス微細化への要求に迅速に対応してプロセス開発および装置開発を進めていくためには、エッチング速度や加工形状といったエッチング特性だけではなく、プラズマの外部パラメータ（ガス種、圧力、RF パワー、バイアスパワーなど装置パラメータ）と内部パラメータ（プラズマ密度、ラジカル密度、電子温度などプラズマパラメータ）の関係性を理解していくことが重要である<sup>(24)</sup>。特に RIE プロセスでは反応層の形成に寄与するラジカルの役割は重要であり、その挙動を理解することが求められる。

誘導結合型 HBr プラズマ中の Br ラジカル挙動については、これまでに 10 以上の研究報告がなされている (表 1-4)<sup>(81)-(93)</sup>。多くの研究が Br ラジカルの密度変化に着目しており、ガス組成、圧力、RF (Radio Frequency) 電力、RF 電力周波数、そして RF 電力 Duty 比の依存性が調査されている。またチャンバー壁の表面材料に着目し、エッチング前後にクリーニングプロセス (チャンバー壁に付着した反応生成物を除去する工程) や、シーズニングプロセス (事前にエッチングを行いチャンバー壁に反応生成物を故意に付着させる工程) を挿入し、その際の Br ラジカル密度の変化を報告した例もある。しかしながら、プラズマ中での Br ラジカル挙動と、RIE プロセスにおいて重要となる基板表面での反応機構とを両方向から系統的に調査した研究はほとんど行われていない。また RIE プロセスにおいてエッチング形状とエッチング速度に影響を与える外部パラメータである、基板バイアス電圧、基板温度、そして添加ガスの効果について調査された定量データも少なく、理解が十分であるとは言えない。

表 1-4 誘導結合型 HBr プラズマ中の Br ラジカル挙動に関する先行研究

報告者	ガス系	評価内容・評価手法	パラメータ
A. A. Smirnov et al.	HBr/Ar, HBr/He	ラジカル密度 (シミュレーション)	ガス組成, 圧力
A. Efremov et al.	HBr, HBr/Ar	ラジカル密度 (シミュレーション)	ガス組成, RF パワー(TOP)
A. Efremov et al.	HBr/Ar, HBr/Cl <sub>2</sub>	ラジカル密度 (シミュレーション)	ガス組成
K. H. Kwon et al.	HBr/Ar, HBr/He, HBr/N <sub>2</sub>	ラジカル密度 (シミュレーション)	ガス組成
G. Cunge et al.	HBr/Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /C F <sub>4</sub>	ラジカル密度	放電時間, ガス組成
S. A. Vitale et al.	HBr/Cl <sub>2</sub>	ラジカル密度	ガス組成
S. Gomez et al.	SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr	ラジカル密度	ガス組成
R. J. Belen et al.	SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr	ラジカル密度	RF パワー, 圧力
S. Xu et al.	HBr/O <sub>2</sub>	ラジカル密度	圧力 チャンバー状態 (クリー ニング, シーズニング)
S. Xu et al.	CF <sub>4</sub> /HBr	ラジカル密度	ガス組成, チャンバー状態 (クリー ニング, シーズニング)
D. Dictus et al.	Cl <sub>2</sub> /HBr/O <sub>2</sub> /Ar	ラジカル密度	圧力, チャンバー状態 (クリー ニング, シーズニング)
M. Kogelschatz et al.	HBr/Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	ラジカル密度	放電時間依存性
P. Bodart et al.	HBr	ラジカル密度 ラジカル寿命	RF 周波数, Duty 比

## 1-8 本研究の目的と内容

Si 半導体デバイスは社会基盤を支える重要な部品であり、今後も微細化による高付加価値化が求められるものと考えられる。HBr 誘導結合型プラズマを用いた RIE プロセスは、Si 半導体デバイスの高精度なエッチング加工を可能にするキープロセスであり、そのプラズマ状態および表面反応過程を調査・把握することは、デバイス微細化の要求に迅速に対応しプロセス開発および装置開発を進める上で極めて重要である。

このような背景から本研究では、プラズマ中および Si 基板表面における Br ラジカル挙動を調査することを目的とした。

まず第 2 章では本研究で用いた誘導結合型プラズマ RIE 装置、プラズマ計測装置、および材料表面分析装置について説明する。各装置の基本構成とともにその動作原理について記載する。

第 3 章では本研究で用いた量産用 RIE 装置における基本プラズマ特性を取得した。四重極質量分析器による HBr プラズマ中ガス種の測定結果と、ラングミュアプローブ法によるプラズマ密度、イオン密度、および電子温度の測定結果を示す。加えて本装置のエッチング特性として、HBr プラズマ中において Si 基板のエッチング速度を測定した結果を示す。

第 4 章ではプラズマ中の Br ラジカル密度を測定するとともに、Si 基板表面の XPS 分析を実施し、Si エッチング時の Br ラジカル挙動をプラズマ計測と表面分析の両観点から調査した。特に RIE プロセスにおいて重要なパラメータであるバイアス電圧および添加ガス( $O_2$ および $N_2$ )が、これら Br ラジカル挙動に与える効果について評価した。

第 5 章では Br ラジカルの基板表面における反応機構を詳細に理解するため、Br ラジカルの減衰時定数および表面損失確率の測定を行った。第 4 章で調査した Br ラジカル密度変化と XPS 表面分析の結果も含めて考察を行い、Si 表面およびチャンバー壁表面における Br ラジカルの表面損失モデルを示した。

第 6 章では本研究の総括を述べるとともに、将来の展望について記載する。

## 参考文献

- (1) United Nations: World population prospect, The 2010 Revision (2010).
- (2) 佐藤英明: 生産と技術, 64(3) (2012) 73.
- (3) 菅井賢三, 小林直人, 桑山仁平: 富士時報, 84(3) (2011) 176.
- (4) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構編: トコトンやさしい スマートコミュニティの本, 日刊工業新聞 (2012).
- (5) 一般財団法人電子情報技術産業協会 JEITA: IC ガイドブック 未来を創る! 半導体 (2012).
- (6) 前田健夫: 東芝レビュー, 67(10) (2012) 1.
- (7) 一般社団法人電子情報技術産業協会 JEITA: IC ガイドブック よくわかる! 半導体 (2012).
- (8) World semiconductor trade statistics: <http://www.wsts.org/>
- (9) 湯之上隆: Electronic Journal, 11 月号 (2011).
- (10) R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. N. You, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. Leblanc: IEEE J. Solid State Circuit, 9 (1974) 256.
- (11) G. E. Moore: Electronics, 38 (1965) 114.
- (12) 社団法人電子情報技術産業協会 JEITA: <http://semicon.jeita.or.jp/STRJ/>
- (13) 平本俊郎: 日本半導体技術ロードマップ委員会ワークショップ (2007).
- (14) R. A. Heinecke: Solid State Electronics, 18 (1975) 1146.
- (15) R. A. Heinecke: Solid State Electronics, 19 (1976) 1039.
- (16) 野尻一男: 現場の即戦力はじめての半導体ドライエッチング技術, 技術評論 (2012).
- (17) J. W. Coburn, and H. F. Winters: J. Appl. Phys. 50 (1979) 3189.
- (18) C. J. Mogab, A. C. Adams, and D. L. Flamm: J. Appl. Phys. 49 (1978) 3796.
- (19) Y. Y. Yu, T. J. Chang, and H. F. Winters: Phys. Rev. B23 (1981) 823.
- (20) R. A. Haring, F. W. Saris, and A. E. de Vries: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 174.
- (21) W. Hittorf: Wiedemanns Ann Phys. 21 (1884) 90.
- (22) 中村圭二, 菅井秀郎: プラズマ・核融合学会誌, 74(2) (1998) 155.
- (23) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg (堀勝監修, 佐藤久明訳): プラズマ/プロセスの原理 第2版, 丸善 (2010).
- (24) 関根誠: プラズマ・核融合学会誌, 83(4) (2007) 319.
- (25) J. Bardeen and W. Brattain: Phys. Rev. 74 (1948) 231.

- (26) 志村史夫: 半導体シリコン結晶工学, 丸善株式会社 (1993).
- (27) 大橋弘道, 葛原正明編: 半導体デバイスシリーズ パワーデバイス, 丸善出版 (2011).
- (28) SEMI: <http://www.semi.org/jp/MarketInfo/SiliconShipmentStatistics>
- (29) 市川幸美, 佐々木敏明, 堤井信力: プラズマ半導体プロセス工学・成膜とエッチング入門 -, 内田老鶴圃 (2003).
- (30) S.M.ジュー(長谷川文夫, 川辺光央, 南日康夫訳): 半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術 第2版, 産業図書 (2004).
- (31) 前田和夫: 現場の即戦力 はじめての半導体製造装置, 技術評論社 (2011).
- (32) 前田和夫: 現場の即戦力 はじめての半導体プロセス, 技術評論社 (2011).
- (33) 斧高一, 江利口浩二: プラズマ・核融合学会誌, 85(4) (2009) 165.
- (34) R. Rung, H. Momose, and Y. Nagakubo: Tech. Dig. IEEE Int. Electron Devices Meet. (1982) 237.
- (35) D. Ueda, H. Takagi and G. Kano: IEEE Trans. Electron Devices, 32 (1985) 2.
- (36) 谷口研二, 鳥海明, 財満鎮明, 大場隆之, 河崎尚夫, 綱島祥隆: 半導体デバイスシリーズ3 プロセスインテグレーション, 丸善出版 (2010).
- (37) S. Tachi and S. Okudaira: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 459.
- (38) T. D. Bestwick, G. S. Oehrlein, D. Angell, P. L. Jones and J. W. Corbett: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2321.
- (39) S. V. Avtaeva and D. K. Otorbaev: J. Phys. 26 (1993) 2148.
- (40) E. A. Drage, D. Jaksch, K. M. Smith, R. A. McPheat, E. Vasekova and N. J. Mason: J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 98 (2006) 44.
- (41) A. M. Krings, K. Eden and H. Beneking: Microelectronic Engineering, 6 (1987) 553.
- (42) D. L. Flamm: Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1 (1981) 37.
- (43) I. W. Rangelow and H. Loschner: J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 2394.
- (44) C. K. Yeon and H. J. You: J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 1502.
- (45) M. Nakamura, K. Iizuka, and H. Yano: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2142.
- (46) M. Nakamura, K. Koshino, and J. Matsuo: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1999.
- (47) S. Kuroda and H. Iwakuro: J. Vac. Sci. Technol. B 16 (1998) 1846.
- (48) 大原淳士, 竹内幸裕: IEEEJ Trans. SM, 131 (2011) 14.
- (49) D. Dictus, D. Shamiryan, V. Paraschiv, W. Boullart, S. D. Gendt, and C. Vinckier: J. Vac. Sci. Technol. B 28 (2010) 789.



- (50) K. A. Pears and J. Stolze: *Microelectron. Eng.* 81 (2005) 7.
- (51) C. W. Chung, Y. H. Byun, and H. I. Kim: *Microelectron. Eng.* 63 (2002) 353.
- (52) D. W. Kim, C. H. Jeong, H. Y. Lee, H. S. Kim, Y. J. Sung, and G. Y. Yeom: *Solid-State Electron.* 47 (2003) 549.
- (53) S. I. Kim and K. H. Kwon: *Trans. Electr. Electron. Mater.* 10 (2009) 1.
- (54) K. H. Kwon, A. Efremov, M. Kim, N. K. Min, J. Jeong, M. Hong, and K. Kim: *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (2010) 226.
- (55) E. H. Kim, Y. B. Xiao, S. M. Kong, and C. W. Chung: *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) S252.
- (56) O. Luere, E. Pargon, L. Vallier, and O. Joubert: *J. Vac. Sci. Technol. B* 29 (2011) 011024.
- (57) E. H. Kim, Y. B. Xiao, S. M. Kong, and C. W. Chung: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 6616.
- (58) H. Y. Lee, D. W. Kim, Y. J. Sung, and G. Y. Yeom: *Thin Solid Films* 475 (2005) 318.
- (59) A. Efremov, S. Kang, K. H. Kwon, and W. S. Choi: *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 (2011) 06B103.
- (60) S. R. Min, H. N. Cho, Y. L. Li, and C. W. Chung: *Thin Solid Films* 516 (2008) 3521.
- (61) H. R. Han, Y. J. Lee, G. Y. Yeom, K. H. Oh, and M. P. Hong: *Surf. Coatings Technol.* 133 (2000) 606.
- (62) S. Bouchoule, L. Vallier, G. Patriarche, T. Chevolleau, and C. Cardinaud: *J. Vac. Sci. Technol. A* 30 (2012) 031301.
- (63) S. Bouchoule, G. Patriarche, S. Guilet, L. Gatilova, L. Largeau, and P. Chabert: *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (2008) 666.
- (64) S. Vicknesh and A. Ramam: *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C772.
- (65) N. H. Kim, C. I. Kim, E. G. Chang, and K. H. Kwon: *Trans. Electr. Electron. Mater.* 1 (2000) 14.
- (66) S. Tegen and P. Moll: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) G271.
- (67) D. W. Kim, C. H. Jeong, K. N. Kim, H. Y. Lee, H. S. Kim, Y. J. Sung, and G. Y. Yeom: *Thin Solid Films* 435 (2003) 242.
- (68) D. W. Kim, C. H. Jeong, K. N. Kim, H. Y. Lee, H. S. Kim, and G. Y. Yeom: *J. Korean Phys. Soc.* 42 (2003) S795.

- (69) M. A. Vyvoda, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens, M. Cerullo, V. M. Donnelly, D. B. Graves, A. Kornblit, and J. T. C. Lee: J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 3247.
- (70) M. A. Vyvoda, M. Li, D. B. Graves, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens, J. T. C. Lee, and V. M. Donnelly: J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 820.
- (71) J. H. Lee, G. Y. Yeom, J. W. Lee, and J. Y. Lee: J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 573.
- (72) W. G. Lee: Korean Chem. Eng. Res. 47 (2009) 79.
- (73) St. Trellenkamp, J. Mores, A. van der Hart, P. Kordos, and H. Luth: Microelectron. Eng. 67 (2003) 376.
- (74) S. K. Selvaraja, W. Bogaerts, and D. V. Thourhout: Opt. Commun. 284 (2011) 2141.
- (75) S. Wakimoto, H. Tanaka, A. Yamaji, K. Mochizuki, Y. Ichikawa, S. Matsumura, and Y. Nagayasu: Dry Process Int. Symp., 2003, p.139.
- (76) Y. S. Song and C. W. Chung: Korean J. Chem. Eng. 20 (2003) 1138.
- (77) C. C. Hung, H. C. Lin, and H. C. Shih: Solid-State Electron. 46 (2002) 791.
- (78) D. L. Olynick, J. A. Liddle, and I. W. Rangelow: J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 2073.
- (79) D. K. Kim, Y. K. Kim, and H. Lee: Mater. Sci. Semicond. Process 10 (2007) 41.
- (80) M. C. Lemme, T. Mollenhauer, H. Gottlob, W. Henschel, J. Efavi, C. Welch, and H. Kurz: Microelectron. Eng. 73 (2004) 346.
- (81) A. A. Smirnov, A. M. Efremov, and V. I. Svetsov: Russ. Microelectron. 39 (2010) 366.
- (82) A. Efremov, B. G. Choi, S. Nahm, H. W. Lee, N. K. Min, and K. H. Kwon: J. Korean Phys. Soc. 52 (2008) 48.
- (83) A. Efremov, Y. Kim, H. W. Lee, and K. H. Kwon: Plasma Chem. Plasma Process 31 (2011) 259
- (84) K. H. Kwon, A. Efremov, M. Kim, N. K. Min, J. Jeong, and K. Kim: J. Electrochem. Soc. 157 (2010) H574.
- (85) G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi: J. Appl. Phys. 94 (2003) 6285.
- (86) S. A. Vitale, H. Chae, and H. H. Sawin: J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 2197.
- (87) S. Gomez, R. J. Belen, M. Kiehlbauch, and E. S. Aydil: J. Vac. Sci. Technol. A 23 (2005) 1592.

- (88) R. J. Belen, S. Gomez, M. Kiehlbauch, and E. S. Aydil: J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 350.
- (89) S. Xu, Z. Sun, X. Qian, J. Holland, and D. Podlesnik: J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 166.
- (90) S. Xu, T. Lill, S. Deshmukh, and O. Joubert: J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002) 2123.
- (91) D. Dictus, D. Shamiryan, V. Paraschiv, W. Boullart, S. D. Gendt, and C. Vinckier: J. Vac. Sci. Technol. B 28 (2010) 789.
- (92) M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi: J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 624.
- (93) P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi: J. Appl. Phys. 110 (2011) 113302.

## 第2章 実験装置と分析機器

### 2-1 実験概略

本研究の実験は、主に量産用の誘導結合型プラズマ RIE 装置 (Versys-kiyo<sup>TM</sup>, Lam research)を用いて行った。図 2-1 にその概略を示す。ターボ分子ポンプで高真空 ( $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下)に維持したチャンバー中(容積  $93.6 \times 10^3 \text{ cm}^3$ )に、マスフローコントローラーを通して HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)/O<sub>2</sub> (0~24 sccm)/ N<sub>2</sub> (0~10 sccm)ガスを導入し、ゲートバルブの開閉によって圧力を一定に維持した。試験時のガス圧力条件の範囲は 5 ~90 mTorr である。

チャンバー上部の石英板上には螺旋状の平面型アンテナが配されており、これに RF 電力 (100~1000 W, 13.56 MHz)を供給しプラズマを生成した。チャンバー下部には Si 基板 (SUMCO, p-type,  $\phi 200 \text{ mm}$ ,  $0.04 \sim 0.05 \Omega \text{ m}$ )へのバイアス印加と基板温度の制御を行う静電チャックステージが設置されている。静電チャックステージには上部アンテナとは別に RF 電力 (13.55 MHz)を供給し、バイアス電圧の制御を行った ( $V_{pp}=0 \sim 500 \text{ V}$ )。基板温度はステージ中のヒーターで一定に維持し、試験時の基板温度条件は  $30 \sim 90^\circ \text{C}$  とした。チャンバー内壁はアルマイトでコーティングされており、その温度は  $60^\circ \text{C}$  で一定である。また本チャンバーにはプラズマ計測用の四重極質量分析器 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) (Hyden Analytical, EQP300)が接続されている。直径  $50 \text{ }\mu\text{m}$  のオリフィスを通してプラズマ中のガス種を QMS 中に導入し質量分析を行った。

HBr プラズマ暴露後の Si 基板は XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて表面分析した。表面分析のサンプルには、 $\phi 200 \text{ mm}$  Si 基板にカプトン<sup>®</sup>テープで固定した Si チップ ( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )を用いた (図 2-2)。Si チップは、HBr プラズマ処理(2 min)された後、静電チャックステージの残留電荷を除去するため O<sub>2</sub>プラズマ (0.6 Pa, 400 W)に暴露された (10 s)。その後、XPS チャンバーへの移送のため Si チップはチャンバーから大気中に取り出され、60 min 以内に分析を実施した。

Si エッチング速度の測定は、XPS 分析と同様に Si 基板上に配した Si チップを用いて行った。Si チップ上に添付したカプトンテープ (幅 2 mm, 長さ 20 mm)をマスクとしてエッチングを行い (図 2-2)、エッチング後にマスク形状に沿って形成された段差を触針式段差計 (アルバック, Dektak3030ST, 触針曲率半径  $12.5 \text{ }\mu\text{m}$ )で測定し、エッチング速度を算出した。

次節では上記の RIE 装置および分析機器の基本動作原理について説明する。

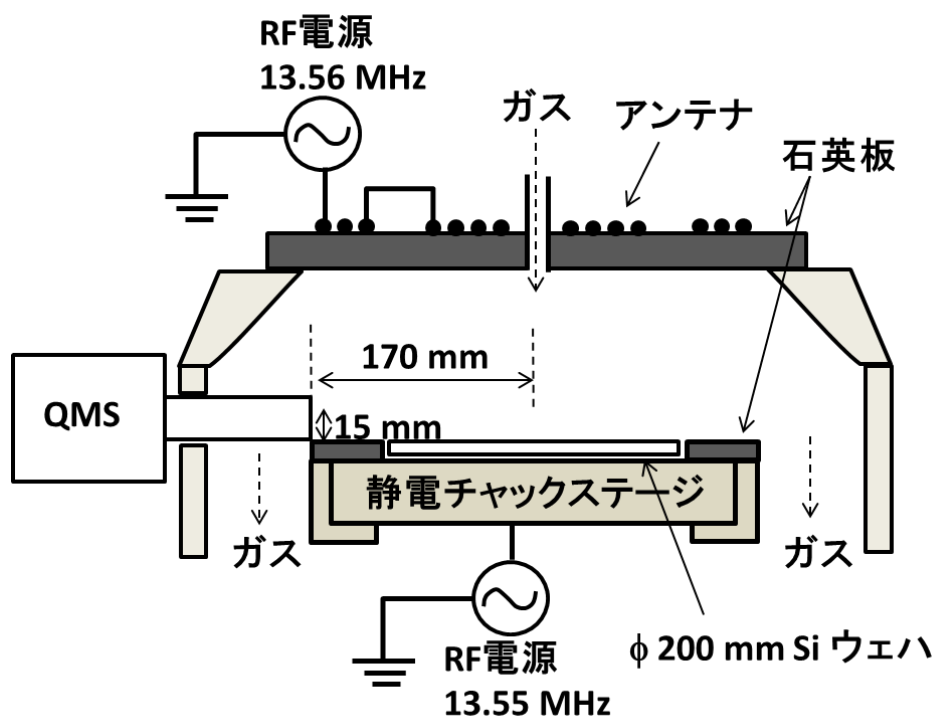


図 2-1 本研究で使した誘導結合型プラズマ RIE 装置

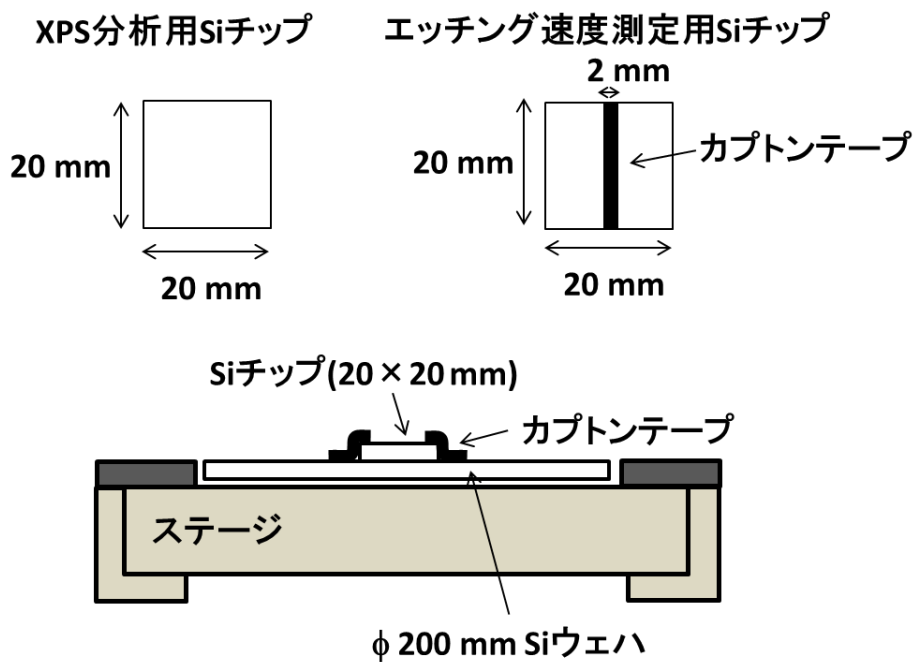


図 2-2 表面分析およびエッチング速度測定に用いた Si チップ

## 2-2 誘導結合型プラズマドライエッチング装置の動作原理

### 2-2-1 誘導結合型プラズマの形成

誘導結合型プラズマを形成するアンテナは、その形状および配置からヘリカルアンテナ、スパイラルアンテナ、含浸アンテナの3種類に大別される<sup>(1)-(2)</sup>。ヘリカルアンテナとスパイラルアンテナは真空チャンバーの外に設置されるため外部アンテナ、含浸アンテナはチャンバー内に設置されるため内部アンテナと呼ばれる。それぞれのアンテナの特徴を表2-1にまとめる。

本研究のRIE装置で採用されているスパイラルアンテナは、平面状のウェハを処理するプロセスではシート状のプラズマで十分であるという発想から生まれた方式である<sup>(3)</sup>。平面状コイルをウェハの表面近傍まで接近させることで、磁場による閉じ込めがなくとも200 mm以上の基板直径にわたって高密度( $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ )で一様なプラズマを作り出すことが可能であり<sup>(4)</sup>、現在工業的に広く利用されている。

表 2-1 誘導結合型プラズマのアンテナ方式

方式	ヘリカル	スパイラル	含浸
アンテナ位置	チャンバー外	チャンバー外	チャンバー内
プラズマ形状	立体的	平面的	平面的
特徴	-	構造が単純 大面積化に有利	エネルギー伝送効率が高い 密度ジャンプしにくい

誘導結合型プラズマの動作原理を、解析が容易なヘリカルアンテナ方式を例に説明する<sup>(5)</sup>。半径  $a$ 、長さ  $L$ 、単位長さあたりの巻き数  $n$  の無限長ソレノイドコイルに、角周波数  $\omega$  の高周波電流  $I_{rf} = I_0 \sin \omega t$  を流すと、コイル内部には  $z$  方向の磁界  $H_z = nI_0 \sin \omega t$  と磁束  $\phi = \mu_0 \pi r^2 H_z$  を生じる。ファラデーの電磁誘導の法則から、磁束変化  $\partial \phi / \partial t$  は  $2\pi r E_\theta$  の起電力を生み、ソレノイドコイルが十分に長い場合 ( $L/a \gg 1$ )、半径  $r$  内での  $\theta$  方向の誘導電界は、

$$E_\theta(r, t) = \left( \frac{\mu_0 r}{2} \right) \omega n I_0 \cos \omega t \quad (2-1)$$

と与えられる。この電界はレンツの法則に従って磁束の変化を妨げる向きに発生し、プラズマ内ではコイル電流と逆向きに電流  $I_p$  が誘導される。

この機構を等価回路に表すと図 2-3 のようになる。電源の内部抵抗と整合回路を無視すると、アンテナ側はアンテナの抵抗  $R_a$  と自己インダクタンス  $L_a$  の直列回路である。一方プラズマ側は、プラズマ抵抗  $R_p$ 、プラズマインダクタンス  $L_p$ 、および形成された誘導電流路の自己インダクタンス  $L_g$  の直列回路となる。ここでアンテナを一時巻き線、プラズマを二次巻き線とする変圧器として考えると、アンテナ側の自己インダクタンス  $L_a$  とプラズマ側の自己インダクタンス  $L_g$  は、相互インダクタンス  $M$  を介する関係にある。この回路においてプラズマに加わる電力  $P_{abs}$  は、

$$P_{abs} = \frac{\omega^2 M^2 R_p}{\omega^2 (L_p + L_g)^2 R_p^2} I_{rf}^2 \quad (2-2)$$

であり、プラズマはこの  $P_{abs}$  を吸収し放電が維持される。低圧プラズマではプラズマ抵抗  $R_p$  が低くなり電力が吸収されにくくなるが、実際には熱運動する電子がプラズマ表面のごく薄い領域（表皮厚さ）において、誘導電界  $E_0$  で加速されエネルギーを受けて放電が維持されることとなる。本研究での議論の中心となるような低圧・高密度のプラズマでは、表皮厚さ  $\delta$  は次式で表される。

$$\delta = \frac{\omega_p}{c} \quad (2-3)$$

ここで  $c$  は真空中の光速、 $\omega_p$  はプラズマ周波数である。本研究で用いたスパイラルアンテナは有限の構造であるため厳密な解析が困難であるが<sup>(4)</sup>、基本的な原理は上記と同じである<sup>(6)</sup>。

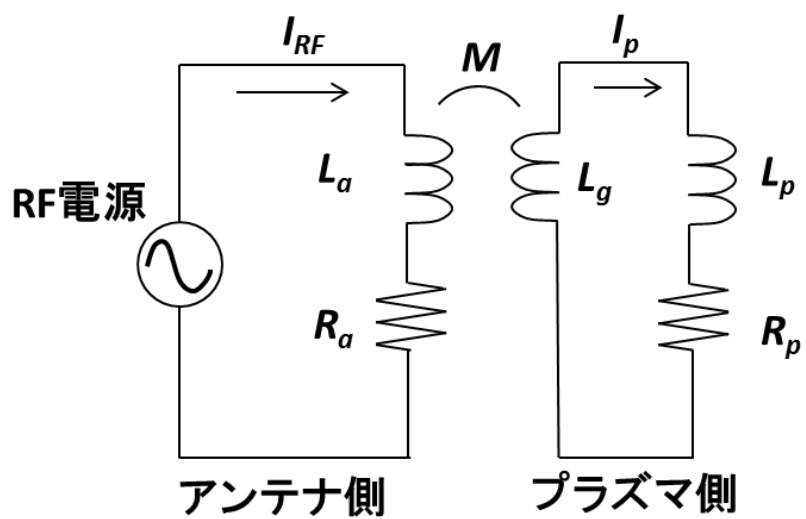
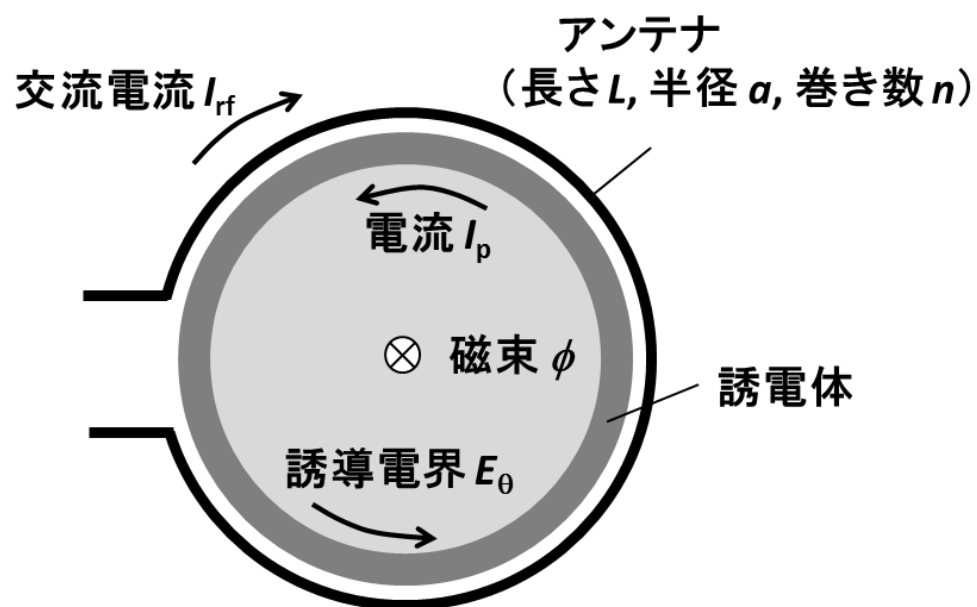


図 2-3 ヘリカルアンテナを用いた誘導結合型プラズマの等価回路



## 2-2-2 Si 基板の固定方法

Si 基板全面にわたって均一にバイアス印加と温度制御を行うためには、基板をステージに対して一様に把持させる必要がある。かつては Si 基板の外周部を機械的に押し当てるメカチャックや、真空吸着パッドで固定する方法がとられていたが、局所的に応力がかかり基板を平坦に把持できず、結果として基板内の温度ムラが生じるという問題があった<sup>(7)(8)</sup>。このような問題を解決すべく検討されたのが静電吸着力を利用する静電チャックステージであり、今日では基板を密着・固定させる方法として広く用いられている。

静電チャックは構造上の違いから単極方式と双極方式に分けられる<sup>(9)(10)</sup>。どちらも基板、誘電体ステージ、ステージ中に埋め込まれた電極、そして直流電源から構成される。単極方式は、電気回路でみるとそれぞれが直列につながっており（図 2-4）、基板が導体であるプラズマから電荷を受けとって吸着される仕組みである。これは逆に言えばプラズマが生成されていなければ、基板の吸着ができないことを意味する。一方で双極方式は、誘電体ステージの誘電分極によって発生した電荷で、基板に静電誘導による分極を起こし吸着力を発生させる（図 2-5）。このためプラズマがなくとも吸着力を維持することができる。本装置ではこの双極方式を採用している。

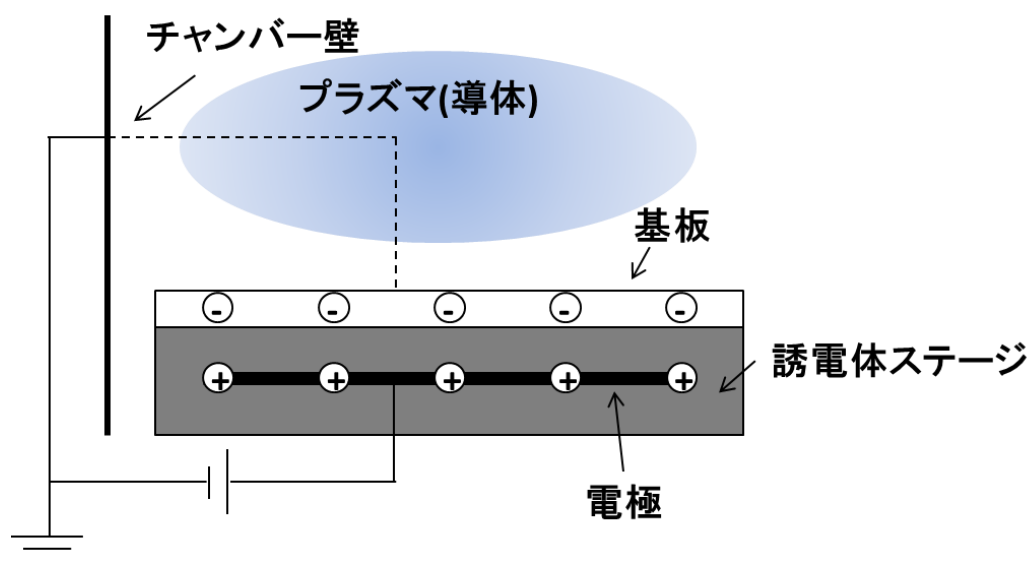


図 2-4 単極方式の静電チャックステージ

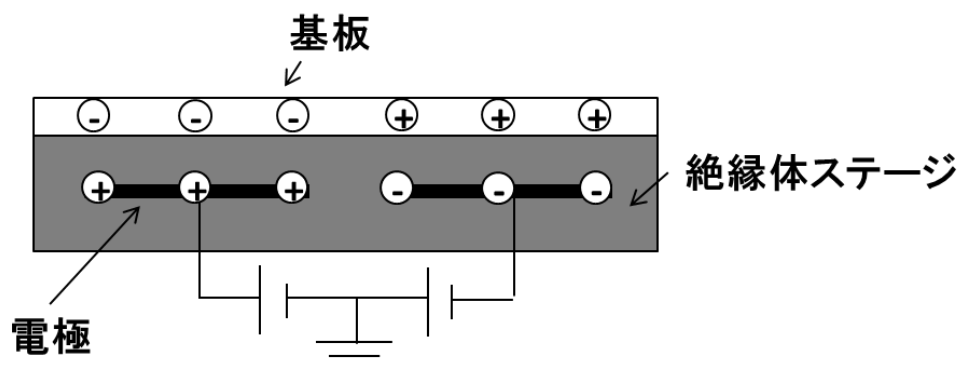


図 2-5 双極方式の静電チャックステージ

また静電チャックは誘電体ステージの材料の導電性の差異により、クーロン力型とジョンソン・ラーベック型の 2 方式がある。クーロン型は抵抗率が大きい高純度のアルミナセラミックやポリイミドなどの誘電体 ( $\leq 10^{15} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ) がステージ材料として用いられる。電極に電圧を印加したときに誘電体中での電荷の移動が発生しないのが特徴である。電極に高電圧を印加すると基板裏面に電極に掛けた電圧と逆極性の電荷が基板裏面に誘起され、この電荷間で働くクーロン力によって基板が吸着される (図 2-6)。このときの静電圧  $P$  は以下の式で表される<sup>(11)</sup>。

$$P = \frac{\epsilon_0 V_0 K^2}{2(t_D + K\delta)^2} \quad (2-4)$$

ここで  $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $K$  は誘電体の比誘電率、 $t_D$  は誘電体の厚さ、 $\delta$  は被吸着物と誘電体との間に生じるギャップ距離を表す。クーロン型は誘電体中での電荷の移動がないため吸着・脱離に要する時間が短くスループットを高くできる他、誘電体に高純度の材料を用いるため金属コンタミネーションの心配が少ない<sup>(7)</sup>。しかしながら、十分な着力を得るためには高電圧を印加する必要があり、基板上に成膜された薄膜やプラズマ状態に影響を与える懸念がある<sup>(12)</sup>。

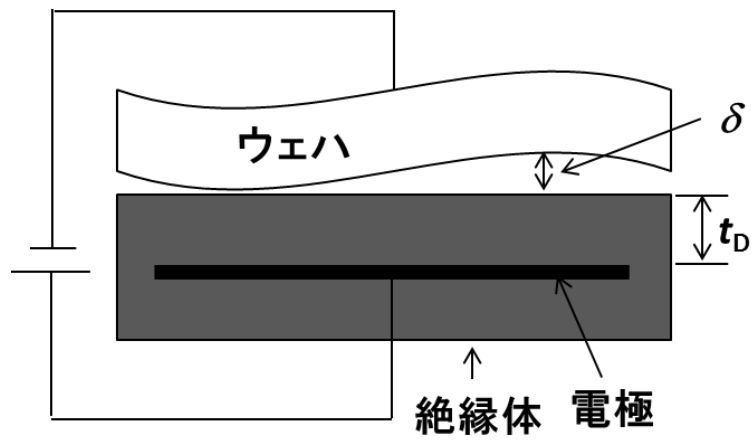


図 2-6 クーロン型の静電チャックステージ

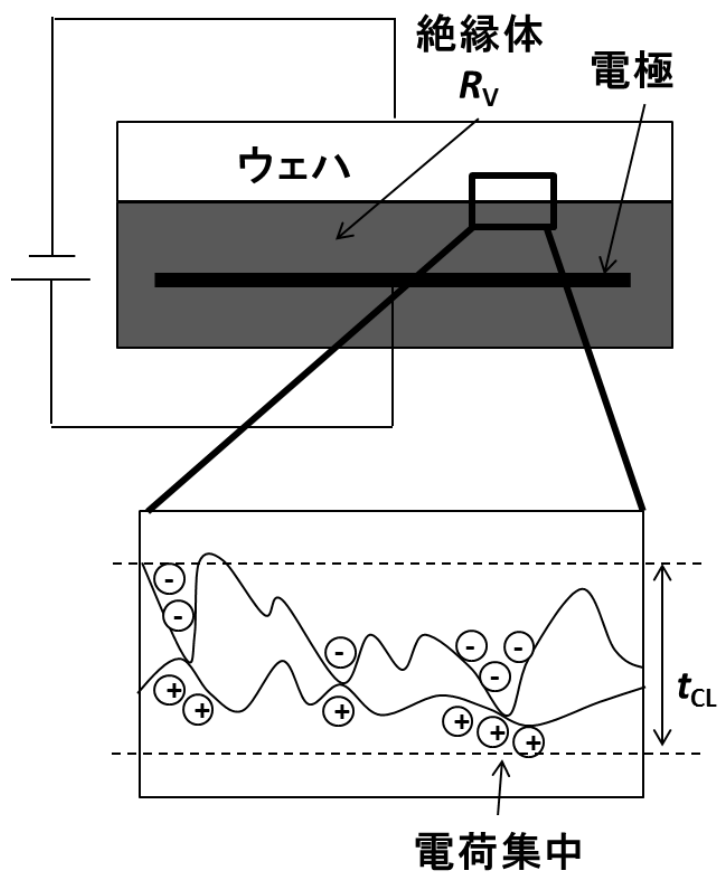


図 2-7 ジョンソン-ラーベック型の静電チャックステージ

一方ジョンソン-ラーベック型では、金属酸化物の不純物を添加したアルミナセラミックなど中程度の抵抗率 ( $\geq 10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ) を有する材料がステージ材料として用いられる。電極に電圧を印加すると電荷が誘電体中を移動し、表面近傍の凹凸に電荷が集まる (図 2-7)。正負電荷間の距離が小さいためクーロン型に比べて吸着力が大きいのが特徴である。このときの静電圧  $P$  は、クーロン力に起因する  $P_{\text{COUL}}$  とジョンソン-ラーベック力に起因する  $P_{\text{JR}}$  の和で表される<sup>(11)</sup>。

$$P = P_{\text{COUL}} + P_{\text{JR}} = \frac{\varepsilon_0 V_0^2}{2} \left[ \frac{K}{t_D + K(\delta + t_{\text{CL}})} \right] + \frac{\alpha \varepsilon_0 V_0^2}{2} \left[ \frac{(R_{\text{CL}}/R_V)}{t_D \{1 + (R_{\text{CL}}/R_V)\}} \right] \quad (2-5)$$

ここで  $t_{\text{CL}}$  は被吸着物と誘電体の凹凸で生じるコンタクト層の厚さ、 $R_{\text{CL}}$  と  $R_V$  はコンタクト層とステージ誘電体の抵抗である。ただしジョンソン-ラーベック型は強い吸着力が得られる代わりに、電荷移動に時間を要するためクーロン型に比べて脱着の応答性が悪い<sup>(13)</sup>。そのため電荷が完全に除去されない状態で基板をステージから搬送しようとすると、基板が破損する場合がある。そこで量産プロセスでは静電チャック中の電極への電圧印加を OFF にした後、ステージに残留した電荷を除去するため基板を除電プラズマに暴露するプロセスが適用されている。本装置には双極式のジョンソン-ラーベック型静電ステージが用いられており、除電プラズマとして  $\text{O}_2$  プラズマを用いた。

### 2-2-3 Si 基板の温度制御

静電チャックステージに吸着された Si 基板は、誘電体ステージ中にあるヒーターと物理的接触を介して温度制御がなされるが、効率よく基板の温度制御を行うには物理的接触による熱伝導のみでは不十分である。そこでウェハと静電チャックステージの間に He を満たし、ウェハ裏面からの熱伝導が効率的に行われるようにした (He backside cooling)。He の熱伝導率は  $0.142 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であり、一般に半導体プロセスで用いられる他のガス (たとえば Ar は  $0.016 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ) に比べて高く、効率的に温度制御を行うことができる。さらに本装置では基板面内での温度均一性を向上させるため、ステージの内周側と外周側で独立してヒーター制御ができる構造となっている。本研究では内周・外周側ヒーターともに同温度に設定し基板温度を制御した。

#### 2-2-4 基板バイアス電圧の制御<sup>(5)(6)</sup>

基板バイアスは上述の静電チャックステージに RF 電力 (13.55MHz) を供給し、そのとき生じる自己バイアス効果を利用して印加した。静電チャックステージには抵抗調整のためのドーピングが行われているが、基本的には絶縁体でありキャパシターとみなすことができる。よってステージを通して実電流はほとんど流れることはできず、RF 放電の 1 周期の間にステージに流れ込む電流の合計はほぼ 0 になる。プラズマ電位に対してステージが正のときには電子電流  $I_e$  が、負のときには正イオン電流  $I_i$  が流れるが、イオンと電子の質量差からステージ電位がプラズマ電位より高くなるにつれて電子電流  $I_e$  は指数関数的に増加し  $I_e \gg I_i$  の関係となる。このときステージには電子を跳ね返すような負の直流電圧が発生し、1 周期に流れる電子と正イオンが同数となり実電流が 0 になるように調整される。この電位は自己バイアス  $V_{dc}$  と呼ばれ、誘導結合型プラズマを形成する上部電極と別に制御すれば、Si 基板に衝突するイオンのエネルギーを調整することができる。なお本研究では、ステージに RF 電力を印加したときの電位  $V_{rf}$  の最大値と最小値の差である Peak-to-Peak 値を制御して実験を行った。

このようにステージに RF 電力を供給し容量結合型プラズマを形成したときの等価回路を図 2-8 に示す。プラズマの生成に伴ってステージ側とチャンバー壁側にはシースが形成され、それぞれのシースでコンデンサー、ダイオード、抵抗が並列となる回路である。シース中では自己バイアス電位で発生する電界によりプラズマ中からの電子が跳ね返されるため、電子に対してシースはコンデンサーとして働く。また RF 電源から供給される電位  $V_{rf}$  が高くなるタイミングでは膨大な数の電子が電極に流れ込むこととなるが、この状態を表すためダイオードが挿入されている。抵抗は正イオンが電極に流れ込む電流を模擬するための抵抗である。RF 電源の周波数が高周波であるとき、ステージ側シース抵抗  $R_1$  とチャンバー壁側シース抵抗  $R_2$  は  $\infty$  と見なすことができる。さらにプラズマを導体としてプラズマ抵抗  $R_p$  を 0 とみなせば、自己バイアス  $V_{dc}$  は以下の式で表される。

$$V_{dc} = \frac{-(C_2 - C_1)}{(C_2 + C_1)} V_{rf} \quad (2-6)$$

式(2-6)から  $V_{rf}$  を調整することで所望の自己バイアス、すなわちバイアス電圧を得ることがわかる。またプラズマ電位と電極 1(ステージ)、そしてプラズマ電位と電極 2(チャンバー壁)にかかる直流電圧の差をそれぞれ  $V_1$ 、 $V_2$  としてその比をとると、経験的に以下の式が成り立つことが知られている。

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^n \quad (2-7)$$

ここで  $A_1$  と  $A_2$  は電極面積である。 $n$  は仮定したモデルにより異なるが 1~4 までの値となる<sup>(4)</sup>。一般に基板ステージ面積  $A_1$  に対して、対向する電極面積はチャンバー壁を加えた全接地面積となるため  $A_2 > A_1$  の関係があり、RF 電源をつないだステージ側の電圧降下が大きくなる。式(2-7)が示す通り、電極面積比を変えることでもバイアス電圧を変更することができるが、本研究では装置内部構造は変えずに  $V_{rf}$  を調整することでバイアス電圧を制御した。

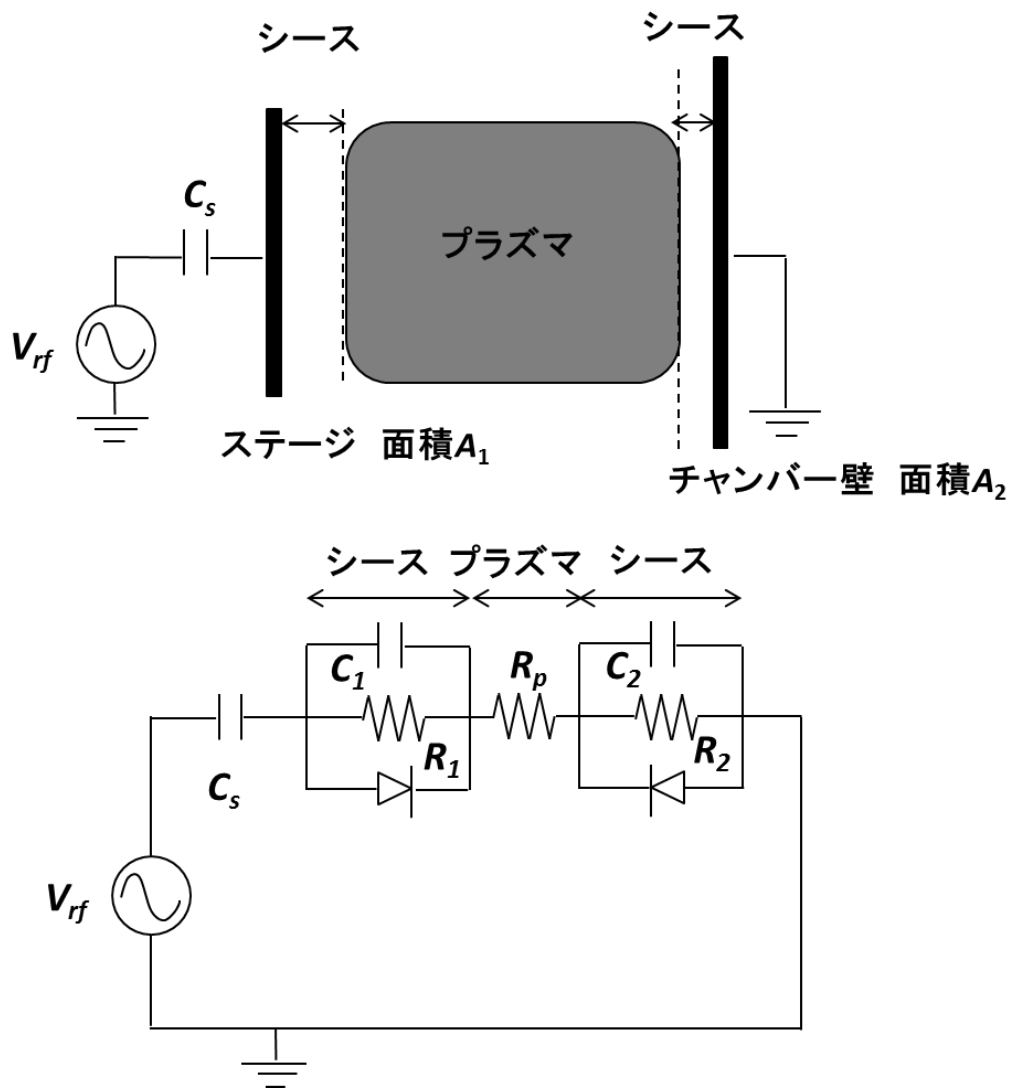


図 2-8 容量結合型プラズマの等価回路

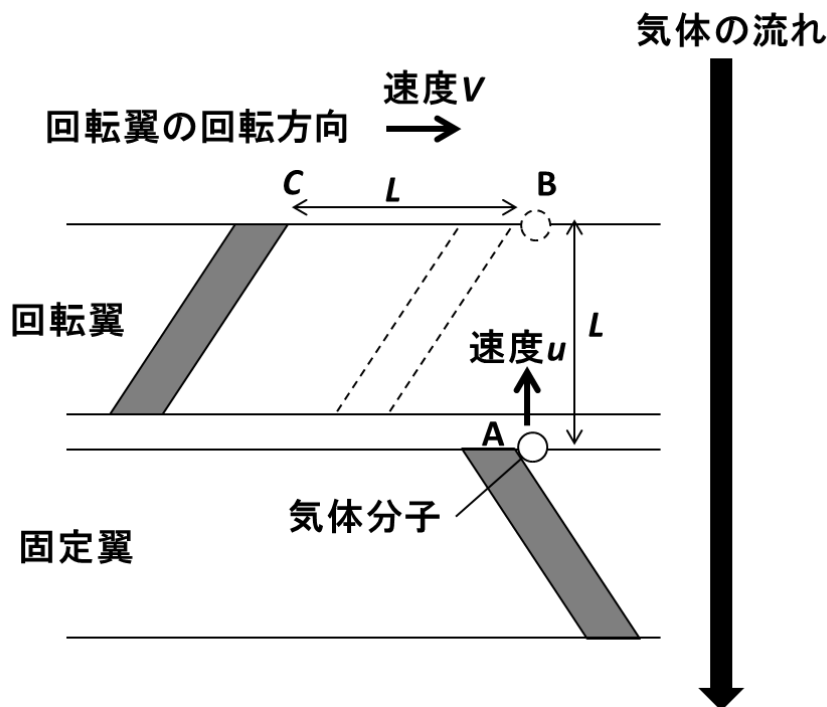


図 2-9 ターボ分子ポンプの排気原理

#### 2-2-5 真空雰囲気形成

チャンバー中に大気中のガス成分や水分が残留しているとプラズマに不純物が混入しプラズマ特性・エッチング特性が変化してしまう。安定した RIE プロセスを実現するにはチャンバー内を常に高真空に維持する必要がある。

ポンプ内部の気体移送経路にポンプオイルを介する油拡散ポンプや油回転ポンプはオイル自体が汚染源となり歩留まりを落とすという問題があり、現在ではポンプオイルを使用せずに真空を得ることができるドライポンプが半導体製造装置に接続されることが多い。その代表がターボ分子ポンプであり、本研究でもエッチングチャンバーと QMS の排気に用いた。

ターボ分子ポンプは回転翼と固定翼との組み合わせが 10 段程度重ねられた構造をしている<sup>(14)(15)</sup>。回転翼を高速回転させ気体分子と衝突させることで排気効果が得られる。図 2-9 に示すように、回転翼間の距離を  $L$ 、回転翼と固定翼との距離を  $X$ 、回転翼の速度を  $v$ 、分子の速度を  $u$  としたとき、気体の流れに対して逆流しようとする分子が A 点、動翼の先端が C に位置したとする。このとき回転翼の速度が低く  $L/v < X/u$  の場合、分子は回転翼に衝突することなく通り抜けて B 点まで達してしまう。一方で回転翼の速度が高く  $L/v > X/u$  の場合には分子は動翼に衝突して押し戻され、排気を行うことがで

きる。すなわち気体分子を排気するためには、回転翼は分子速度と同等以上で回転させる必要があり、回転翼の周速度は数 100 m/s に達するように操作される。

現在では動翼と静翼の組み合わせの下にねじ溝部を設けたハイブリット型ターボ分子ポンプが主流となっており、作動圧力領域の拡張と流量の増大がなされている。また RIE プロセスでは第 1 章で述べたように主にハロゲンを含んだ腐食性ガスを用いられるため、ポンプの材料には耐食性を持たせるため表面処理が施されることが多い。本研究では Ni めっきを施したターボ分子ポンプを用いた。

## 2-3 分析装置の動作原理

### 2-3-1 X 線光電子分析法

本研究では表面分析手法として X 線光電子分析法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いた<sup>(17)</sup>。XPS は X 線を試料に照射し光電効果で試料表面から発生する光電子を分光分析する手法であり、試料表面に存在する元素の種類と組成を同定することができる。XPS 装置は試料に照射する X 線を発生させる X 線源と、試料から放出された光電子のエネルギー分析を行うエネルギー分析器から構成される。

X 線源ではタングステンフィラメントから出る熱電子が加速され、高エネルギー電子がターゲットに衝突したときに放射される特性 X 線の生成が行われる。特性 X 線とは、原子中の内殻レベルにある電子が励起・放出されてホールが形成され、そのホールに高い準位の電子が遷移したときに生じるエネルギーを持った X 線のことを言い、高エネルギー電子が衝突するターゲットの物質によって固有の値を持つ。線幅の狭い特性 X 線を用いると高いエネルギー分解能が得られることから、通常は Al K $\alpha$  (1.486 eV, 線幅 0.85 eV) や Mg K $\alpha$  線 (1253.6 eV, 線幅 0.7 eV) が使用される。ただし Mg K $\alpha$  線は、サテライトピークの重畳により小さいピークが見えにくくなる等の問題があるため<sup>(16)</sup>、現在では Al K $\alpha$  線が主流となっている。

特性 X 線中にはある確率をもって様々なエネルギーを持つ連続 X 線が含まれる。そのため X 線の連続スペクトル部を除去する、X 線の単色化が行われる。Bragg の法則  $2d\sin\theta=n\lambda$  が示す通り、面間隔  $d$  の結晶面に対してある角度  $\theta$  で X 線を入射させると、特定の波長  $\lambda$  を持った X 線のみが反射される。この現象を利用し Al K $\alpha$  線の場合は、石英結晶の (1010) 面の間隔 0.452 nm を利用して単色化が行われる。本研究の XPS 装置ではこのようにして単色化された Al K $\alpha$  線が用いられている。

エネルギー  $h\nu$  をもつ特性 X 線を試料に照射すると、試料表面から運動エネルギー  $E_k$



をもつ光電子が放出される。このとき、以下の式(2-8)が成り立つ。

$$E_B = h\nu - E_k \quad (2-8)$$

ここで  $E_B$  は物質中の電子束縛エネルギーであり、物質に固有の値である。 $E_B$  は同一元素であっても化学結合状態によって異なり、このとき生じるエネルギー差はケミカルシフトと呼ばれる。XPS 分析ではこのケミカルシフトを測定することで物質状態を特定できる。単体 A の元素を基準とし、それが化合物 B となったときのケミカルシフト  $\Delta E$  は次式で表される。

$$\Delta E = K(q_A - q_B) + (V_A - V_B) \quad (2-9)$$

ここで  $q_A$ 、 $q_B$  は元素 A および化合物 B の価電荷、 $K$  は価電子と内殻準位の軌道電子との相互作用係数である。 $V_A$  および  $V_B$  は、原子 j の価電荷  $p_j$  が距離  $R_j$  離れた原子の位置に影響を及ぼす静電ポテンシャルの総和を表すマーデリング定数であり、以下の関係を持つ。

$$V = \sum \frac{q_j}{R_j} \quad (2-10)$$

様々なエネルギーを持つ光電子を精度よく同定するには、高いエネルギー分解能を持つエネルギー分析器が必要である。XPS の光電子の分光には図 2-10 に示すような静電半球型アナライザーが用いられることが多い。

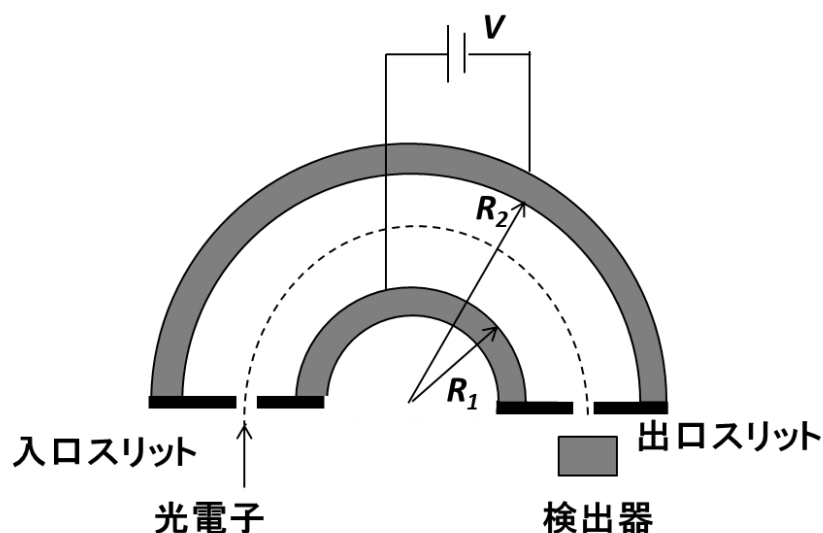


図 2-10 静電半球型アナライザー

図 2-10 に示す通り、エネルギー  $E_e$  でアナライザーに入射した光電子は、半球の外周側（半径  $R_2$ ）に印加される電位と内周側（半径  $R_1$ ）に印加される電位の差  $\Delta V$  に晒されると、以下の式(2-11)を満たす光電子のみが出口スリットに到達し検出される。

$$e\Delta V = E_e \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2-11)$$

$\Delta V$  を掃引させることで光電子の各束縛エネルギーとその個数を分光し、光電子のエネルギーを横軸、検出された光電子の個数を縦軸にとったスペクトルを得ることができる。

試料表面の元素  $i$  の組成  $C_i$  は、そのピーク強度  $I_i$  を用いて以下の式を用いて算出される。

$$C_i = \frac{I_i/\alpha_i}{\sum_{j=1}^m I_j/\alpha_j} \quad (2-12)$$

ここで  $\alpha$  は相対感度係数で元素  $i$  に関する標準試料を用いて測定したピーク強度を、標準試料（フッ化リチウム）における値で規格化した値であり、以下の式のように定義される。

$$\alpha_i = \frac{I_i^{std}/C_i^{std}}{I_F^{std}/C_F^{std}} \quad (2-13)$$

通常 $\alpha$ は各元素に関する既知の値が装置付属の処理ソフトに組み込まれており、その値を用いて元素組成が計算される。相対感度係数が既知であれば、 $m$ 種の元素からなる表面組成は次式のように求められる。

$$C_i^{unk} = \frac{I_i^{unk}/\alpha_i}{\sum_{j=1}^m I_j^{unk}/\alpha_j} \quad (2-14)$$

光電子は試料表面から等方的に放出されるが、図 2-11 が示すように試料表面に対して検出器が置かれる方向によって光電子の最大検出深さは異なってくる。試料中からの光電子の脱出深さ  $E_D$  は、減衰長さ  $A_L$  に検出器の角度  $\theta$  を考慮し、

$$E_D = A_L \cos \theta \quad (2-15)$$

で表される。検出器の角度  $\theta$  を大きくすると脱出深さ  $E_D$  が小さくなり、より表面に近い情報を得ることになる。本研究での検出器の角度  $\theta$  は  $55^\circ$  (Take off 角度  $35^\circ$ ) とした。

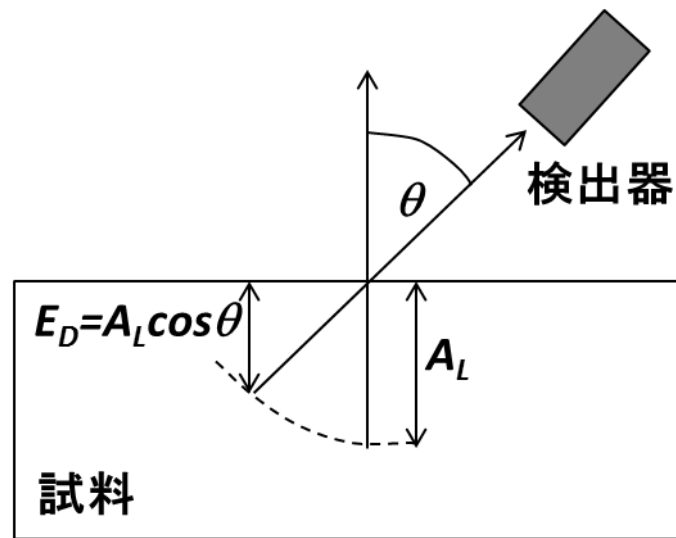


図 2-11 光電子の減衰長さと脱出深さの関係

### 2-3-2 四重極質量分析器の原理<sup>(18)・(20)</sup>

四重極質量分析器 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer)は、プラズマ中に存在する気体粒子を質量数ごとにカウントし各粒子の種類と量を特定することができる。QMS の構造は、気体粒子のイオン化を行うイオン源(イオン化室)、イオン化された粒子を質量数ごとに分離するマスフィルター、分離されたイオンを収集しイオン電流値を測定する検出部からなる (図 2-12)。

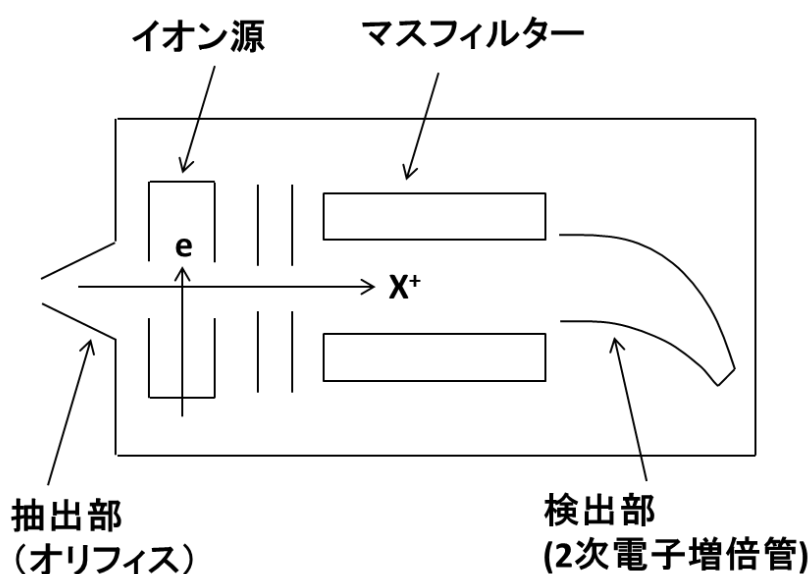


図 2-12 四重極質量分析器の構造

イオン源ではフィラメントの加熱によって放出された熱電子を加速し、気体粒子に衝突させる。このときの加速エネルギーが気体粒子のイオン化エネルギーよりも大きければ、気体粒子は電離し正イオンとなる。本研究で用いた分析装置では、各ガス種のイオン化エネルギーに対応できるように電子の加速エネルギーを数 eV～100 eV 程度まで変えることができる。

イオン化された気体粒子はマスフィルター部に入る。マスフィルター部は4本の円柱状の電極が互いに平行に配置された構造をしている。四重極質量分析器の名称の所以はここにある。これら電極のうち対向するもの同士を結線し、それぞれに直流と交流を重畳した電圧( $U+V\cos\omega t$ )と $-(U+V\cos\omega t)$ を印加させたとき (図 2-13)、マスフィルターに入射したイオンの運動方程式を  $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸に対して表すと、それぞれ以下のようになる。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 2e(U + V \cos \omega t) \frac{x}{r_0^2} = 0 \quad (2-16)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + 2e(U + V \cos \omega t) \frac{y}{r_0^2} = 0 \quad (2-17)$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (2-18)$$

ここで  $m$  はイオンの質量、 $e$  は電荷、 $r_0$  は 4 本の電極の中心軸からの距離を表す。さらに以下のような置換を行うと、

$$\omega t = 2\xi \quad (2-19)$$

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \quad (2-20)$$

$$q = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2} \quad (2-21)$$

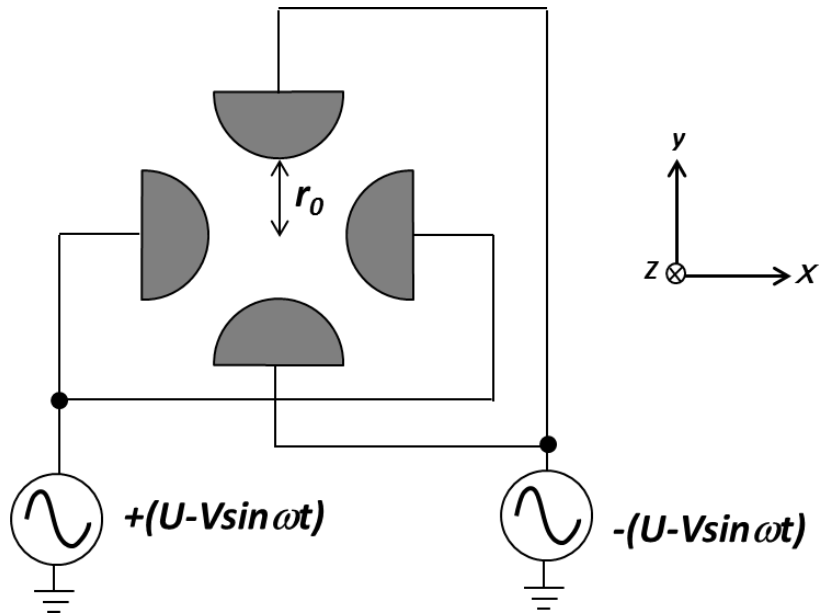


図 2-13 マスフィルターの構造

式(2-16)および(2-17)は、それぞれ式(2-22)と式(2-23)のように変換される。

$$m \frac{d^2 x}{d \xi^2} + 2e(a + 2q \cos 2\xi)x = 0 \quad (2-22)$$

$$m \frac{d^2 y}{d \xi^2} + 2e(a + 2q \cos 2\xi)y = 0 \quad (2-23)$$

式(2-22)と式(2-23)は Mathieu 方程式の形をしており、 $a$  と  $q$  の値に依存して解が安定する場合と安定しない場合とが存在する。安定域ではマスフィルターに入ったイオンが電極に衝突することなく通過するのに対して、不安定領域ではイオンは電極に衝突し通過することができない。

図 2-14 のように  $(U, V)$  平面に式(2-22)と式(2-23)を表すと、質量  $m$  ごとに安定域と不安定域が存在し、安定域の限界点は質量  $m$  によらず  $U/V$  = 一定の直線上に位置する。これは電極に印加する電圧  $V$  を、 $U/V$  比を一定のもとで直線的に増加させていくことで各質量のイオンを順次取り出せることを意味している。 $U/V$  比を大きくして安定領域の頂点に直線を近づけるほど質量分解能を高くすることができるが、マスフィルターを通過するイオン数が減少するため感度は落ちる。そのため実際の測定器では  $U$  のオフセット量  $\Delta U$  を調整して分解能と感度を適正化させた上で  $V$  の掃引が行えるようになっている。

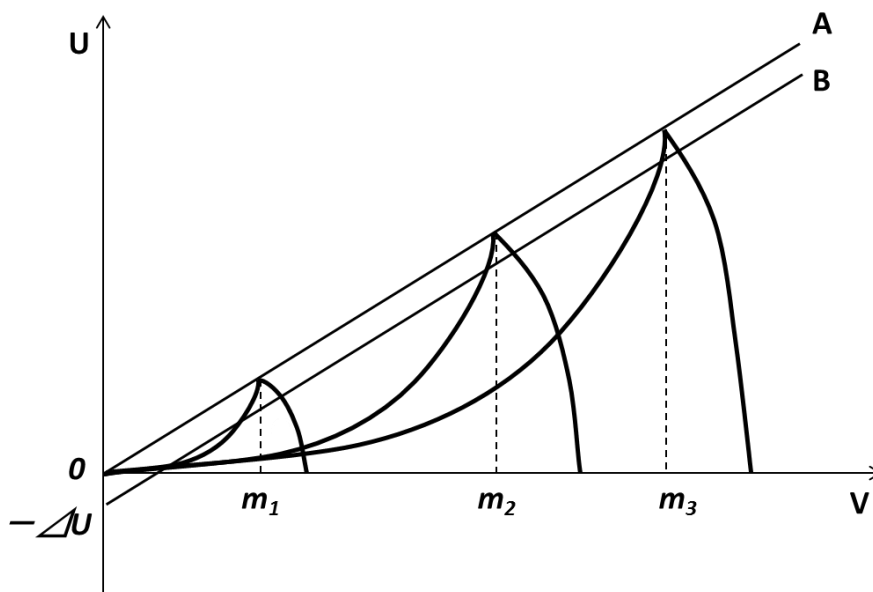


図 2-14  $(U, V)$  平面の安定線図と質量走査線

マスフィルターを通過したイオンは検出部に入りイオン電流として計測される。簡単な方法ではファラデーカップのみでイオンを捕捉しイオン電流が測定されるが、通常は高速且つ高感度の測定を行うために二次電子増倍管を用いて、入射したイオンを電子に変換し 1000 倍から最大 1000000 倍に増幅させて検出する。本研究でも二次電子増倍管を用い感度を向上させて測定を行った。

## 参考文献

- (1) 行村健, 安藤康高, 池畑隆, 末松久幸, 高木浩一, 中村圭二, 藤原民也: EE Text 放電プラズマ工学, オーム社 (2008).
- (2) 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会編: プラズマイオンプロセスとその応用, オーム社 (2005).
- (3) 中村圭二, 菅井秀郎: プラズマ・核融合学会誌, 74(2) (1998) 155.
- (4) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg (堀勝監修, 佐藤久明訳): プラズマ/プロセスの原理 第2版, 丸善 (2010).
- (5) 菅井秀郎: プラズマエレクトロニクス, オーム社 (2000).
- (6) 市川幸美, 佐々木敏明, 堤井信力: プラズマ半導体プロセス工学・成膜とエッチング入門-, 内田老鶴圃 (2003).
- (7) 宮地淳: セラミックス, 43(7) (2008) 565.
- (8) 傳寶菜: NEW GLASS, 22(1) (2007) 81.
- (9) 藤井清利: 炭素, 226 (2007) 48.
- (10) 野尻一男: 現場の即戦力 はじめての半導体ドライエッチング技術, 技術評論社 (2012).
- (11) M. R. Sogard, A. R. Mikkelsen, M. Nataraju, K. T. Turner and R. L. Engelstad: J. Vac. Sci. Tech., B25 (2007) 2155.
- (12) H. H. Choe: J. Korea. Phys. Soc., 48(5) (2006) 982.
- (13) G. I. Shim and H. Sugai: Plasma and Fusion Research, 3 (2008) 051.
- (14) 真空技術基礎講習会運営員会編: わかりやすい真空技術第3版, 日刊工業新聞社 (2010).
- (15) 麻蒔立男: 薄膜作成の基礎第4版, 日刊工業新聞社 (2005).
- (16) 岩井秀夫: J. Surf. Analysis, 16(2) (2009).
- (17) 吉原一紘: 入門表面分析, 内田老鶴圃 (2003).
- (18) 林康明編: 最新プラズマプロセスのモニタリング技術と解析・制御, リアライズ社 (1997).
- (19) 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会編: プラズマイオンプロセスとその応用, オーム社 (2005).
- (20) 八坂保能: 放電プラズマ工学, 森北出版 (2007).



### 第3章 高密度プラズマドライエッチング装置の基本プラズマ特性

#### 3-1 はじめに

電子密度、正イオン密度、電子温度といったプラズマパラメータや、プラズマ中に存在するガス種は、放電条件だけではなくチャンバー構造や測定位置に影響を受けるため装置固有の値となることが多い。そのため各装置においてこれら特性を把握しておくことは、RIE プロセスを理解し開発を進める上で重要である。そこで本章では、第2章で説明した誘導結合型プラズマ RIE 装置における HBr プラズマの基本特性を評価した。

誘導結合型プラズマ<sup>(1)・(5)</sup>や ECR プラズマ<sup>(6)</sup>など高密度 HBr プラズマのプラズマパラメータを調査した研究では、計測手法としてラングミュアプローブ法を用いたものが多い。ラングミュアプローブ法はプラズマ中にプローブを挿入し、プローブに印加する電圧とプローブに流れる電流の I-V 特性から電子密度、正イオン密度、電子温度等を測定する方法で、比較的簡便且つ高い空間分解能でプラズマの諸特性を得られるため、広くプラズマ計測に用いられている。本研究では RIE チャンバーに Hyden Analytical 社製ラングミュアプローブ装置 (ESPION System)を取り付けて測定を行った。プローブ材料には HBr ガスに対して耐腐食性のある Pt を用い、プローブの先端位置は QMS のオリフィス位置(第2章 図 2-1)と同じになるように調整した。

また QMS を用いた質量分析を実施し、HBr プラズマ生成時のガス種と Si エッチング時の反応生成物の同定を行った。

#### 3-2 ラングミュアプローブによるプラズマパラメータ測定

プローブに付着する反応生成物の影響を小さくするため、エッチング速度の小さい  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をスパッタ成膜した Si 基板をステージに設置し、バイアスを印加しない状態でラングミュアプローブ測定を実施した。ここでは HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)プラズマの計測を実施し、得られた I-V 特性と理論式<sup>(7)(8)</sup>から電子密度、正イオン密度および電子温度を導出した。図 3-1 は電子密度とイオン密度の RF 電力依存性である。印加する RF 電力が増加するにしたがって電子密度、イオン密度ともに増加する傾向があり、それぞれ  $3.0 \sim 9.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.3 \sim 3.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  の値となった。

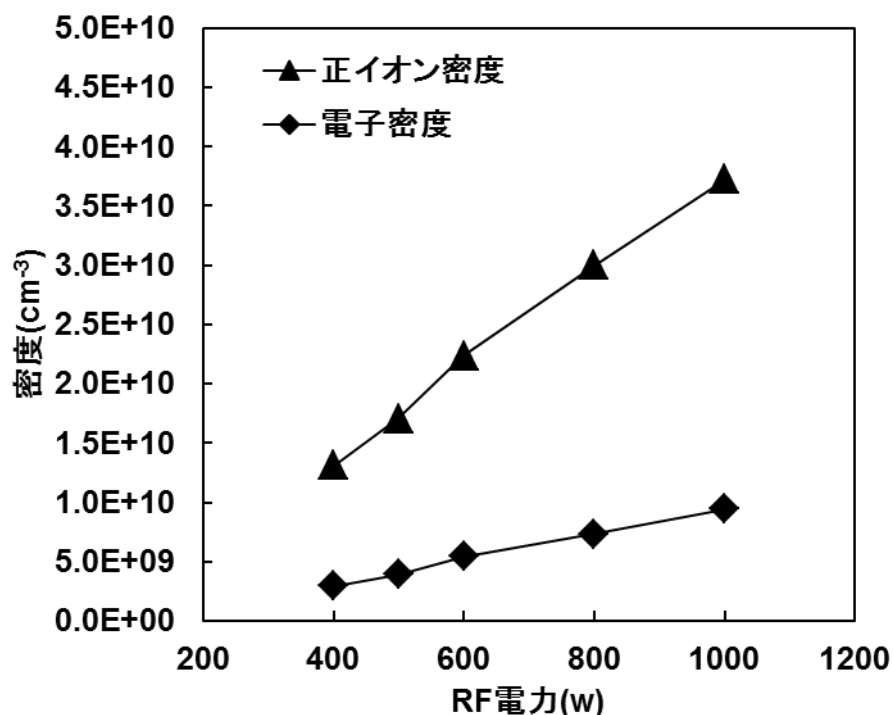


図 3-1 電子密度と正イオン密度の RF パワー依存性  
(HBr/Ar=120/40 sccm, Pr=30 mTorr,  $V_B=0$  V,  $T_s=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上)

八嶋ら<sup>(1)</sup>が行った HBr/SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> プラズマ (25 mTorr, 400~1200 W) における電子密度の測定結果では  $1.0 \times 10^9 \sim 1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、Efremov ら<sup>(3)</sup>の HBr プラズマ (6 mTorr, 400~700 W) における電子密度のシミュレーション結果では  $1.7 \times 10^{10} \sim 4.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  が得られており、おおよ他の報告と同じ値である。

図 3-2 は RF 電力を一定としたときの電子密度と正イオン密度の圧力依存性である。RF 電力を 500 W としたとき、圧力が上昇すると電子密度と正イオン密度は減少する傾向が見られた。RF 電力を 500 W から 1000 W に増加させた場合にも同様の傾向であった。Efremov ら<sup>(3)</sup>の報告でもガス圧力の増加に伴う電子密度の減少が観察されており、その要因は HBr 密度の増加によって電子の吸着・解離反応である  $\text{HBr} + e \rightarrow \text{HBr}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}$  が進むためと考察されている。また図 3-3 に示す電子温度は、RF 電力が増加すると増加し、圧力が増加すると減少しており、Kwon らの報告<sup>(9)</sup>と同様の傾向を示した。

以上のように、電子密度、電子温度ともに本研究で測定した HBr プラズマは他の先行研究と同様の傾向を有することが分かった。しかしながら、RF 電力依存性、圧力依存性ともに正イオン密度  $n_i$  は電子密度  $n_e$  に比べて 2~3 倍程度高く、 $n_i = n_e$  とするプラズマ準中性条件は成立していない。これはプラズマ中に負イオンが存在し、

$$n_i = n_e + n_- \quad (3-1)$$

の関係で準中性条件が成り立つためと考えられる。

単純な近似であるが、図 3-2 の結果を式(3-1)にあてはめ、プラズマ中の負イオン密度  $n_-$  を算出した結果を図 3-4 に示す。比較のため負イオン密度と電子密度との比  $n_-/n_e$  を図中に示した。図より負イオン密度は圧力が増加するとともに減少し、 $n_-/n_e$  比は増加していくことがわかる。このときの  $n_-/n_e$  の値は 1.3~3.0 であった。これは Efemov<sup>(3)</sup> らが HBr プラズマにおいて圧力範囲 5~15 mTorr で行ったシミュレーションでの値 1.4~4.6 とよく一致しており、考察の妥当性を支持する。ただし本研究では、シースの端効果、プローブの擾乱、正イオンによる電子放出など<sup>(7)</sup>、ラングミュアプローブ測定自体に起因する電子密度  $n_e$  と正イオン密度  $n_i$  の差を考慮していない。より正確なプラズマパラメータを得るためには、これら影響を考慮した検討が必要と考えられる。

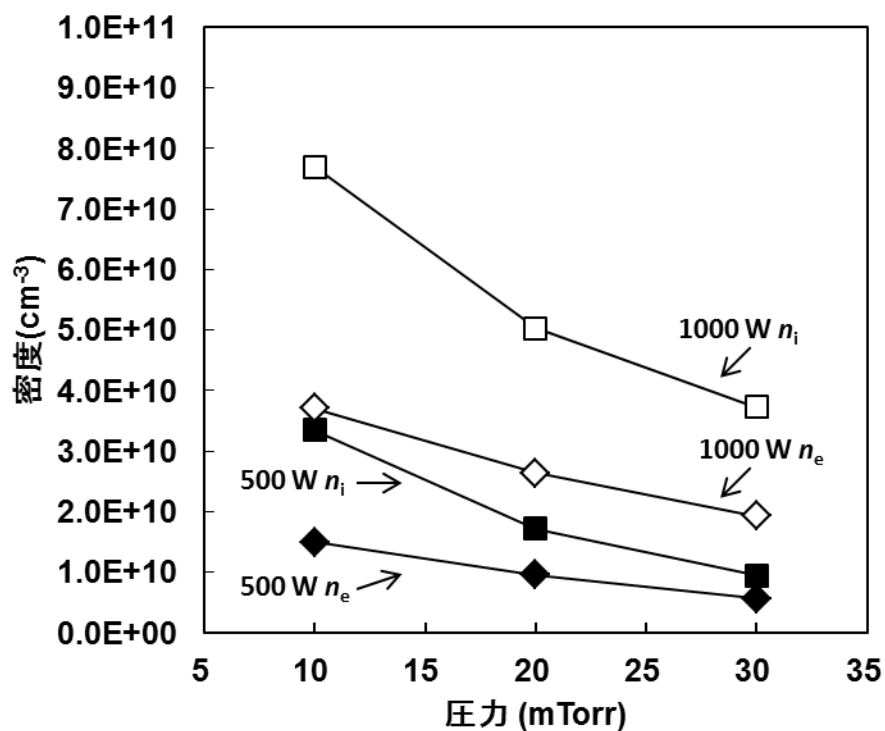


図 3-2 電子密度と正イオン密度の圧力依存性  
(HBr/Ar=120/40 sccm,  $V_B=0$  V,  $T_s=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上)

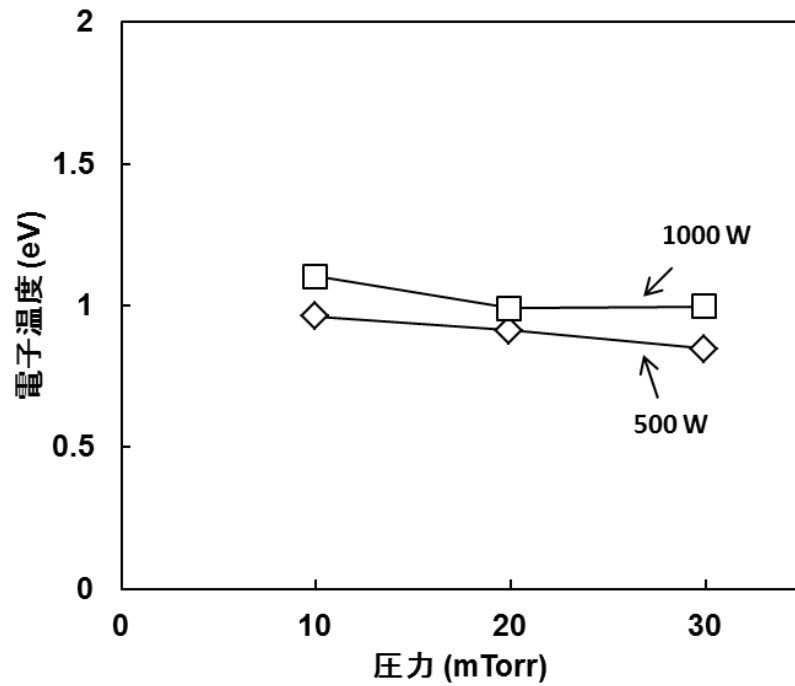


図 3-3 電子温度の RF 電力および圧力依存性  
(HBr/Ar=120/40 sccm,  $V_B=0$  V,  $T_s=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上)

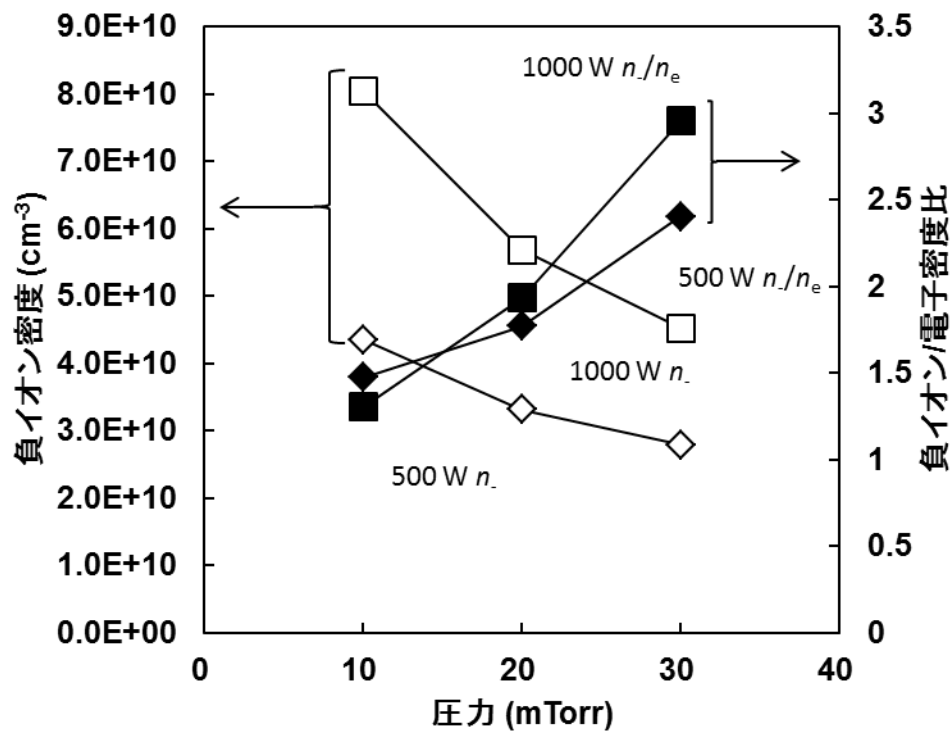


図 3-4 負イオン密度と電子密度の圧力依存性  
(HBr/Ar=120/40 sccm,  $V_B=0$  V,  $T_s=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上)

### 3-3 プラズマ中ガス種の質量分析とエッチング速度の測定

次に HBr 誘導結合型プラズマ中に存在するガス種を調べるため、QMS を用いて質量分析を行った。このときの電子ビームエネルギーは 70 eV で一定とし、イオン化室で電離させたイオンの測定を実施した。なお測定結果は Ar ピーク強度 (a.m.u=40)の値で規格化した。

#### 3-3-1 プラズマ生成によるガス種の変化

図 3-5 に HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)プラズマ、HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)/O<sub>2</sub> (6 sccm)プラズマ、HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)/N<sub>2</sub> (10 sccm)プラズマにおいて測定した結果を示す。RF 電力は 1000 W、圧力は 30 mTorr で一定である。ここではステージ上に Si 基板を設置しバイアスを印加しない状態において、プラズマ生成前後での測定を実施した。

HBr/Ar プラズマではプラズマ生成によって HBr と Br ピークが減少し、Br<sub>2</sub> ピークが増加することが確認された (図 3-5(a))。プラズマ生成によって HBr の解離と、気相あるいは表面反応を介しての Br<sub>2</sub> 形成が起こったものと考えられる。

一方 HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマでは、放電 OFF 時に見られた O<sub>2</sub> 信号は、放電 ON 時にはほとんど見られなくなり、H<sub>2</sub>O ピークの増加が観察された (図 3-5(b))。このとき O<sub>2</sub> に起因する O<sub>2</sub> ピークや O ピークは見られないことから、O<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>O の形成によってほぼ消費されたものと考えられる。HBr/O<sub>2</sub> 系プラズマ中での H<sub>2</sub>O 形成については、他の報告と一致する<sup>(10)・(11)</sup>。

また HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマではプラズマ形成によって HBr および N<sub>2</sub> ピークの減少が見られたが、N との反応生成物と考えられるピークは確認できなかった (図 3-5(c))。O<sub>2</sub> と異なり、HBr から解離した H や Br などとの反応はほとんど起こらず、基板の Si やチャンバー壁での反応が優先的に起こっているものと考えられる。

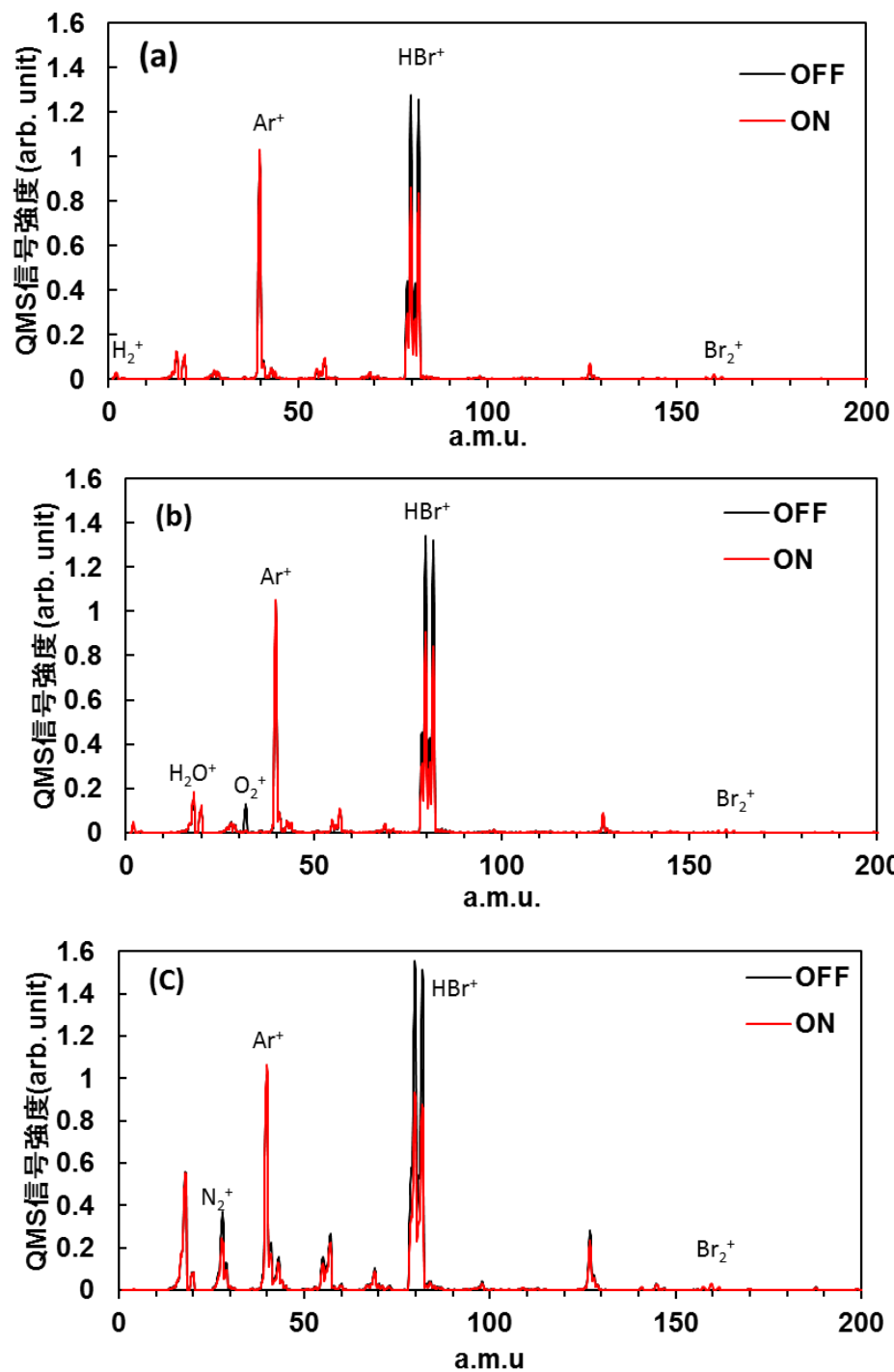


図 3-5 HBr プラズマの QMS 質量分析

(Pr=30 mTorr, Pw=1000 W,  $V_B=0$  V, Si 基板上,  $T_s=40^\circ\text{C}$ )

(a) HBr/Ar プラズマ (b) HBr/Ar/ $O_2$  プラズマ (c) HBr/Ar/ $N_2$  プラズマ

### 3-3-2 基板バイアスの効果

次に上記の HBr/Ar プラズマ、HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ、HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマにおいて Si 基板にバイアス印加を行なったときの測定を実施した。その結果、バイアスが印加されると SiBr (a.m.u.=107, 109)、SiBr<sub>2</sub> (a.m.u.=186, 188, 190)、SiBr<sub>3</sub> (a.m.u.=265, 267, 269, 271) ピークの増加が観察された。バイアス印加によって Si エッチングが進行し反応生成物として SiBr<sub>x</sub> が形成されたためと考えられる<sup>(12)(13)</sup>。なお、各反応生成物において見られる a.m.u の差は、Br の同位体に起因するものである。ここで同位体に起因するピークの総和をそれぞれの反応生成物のピーク強度と定義すると、ピーク強度は SiBr<sub>3</sub>>SiBr>SiBr<sub>2</sub> の順で大きかった。HBr/Ar プラズマにおける SiBr<sub>3</sub>、SiBr、SiBr<sub>2</sub> のピーク強度の割合は、SiBr<sub>x</sub> (x=1, 2, 3) ピーク強度の総和に対して、それぞれ 66%、25%、9%であった。

図 3-6 は、縦軸に SiBr<sub>x</sub> ピーク強度の総和、横軸にバイアス電圧をとってプロットしたグラフである。HBr/Ar プラズマおよび HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマでは、バイアス電圧の増加に従って SiBr<sub>x</sub> ピーク強度が増加しているが、HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマのピーク強度は HBr/Ar プラズマに比べて小さいことがわかる。HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマでの SiBr<sub>x</sub> ピーク強度は最も小さかった。HBr/Ar プラズマ中ではバイアス電圧の増加によって Si エッチングが促進されるが、O<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> の添加はエッチングを抑制する効果があると考えられる。

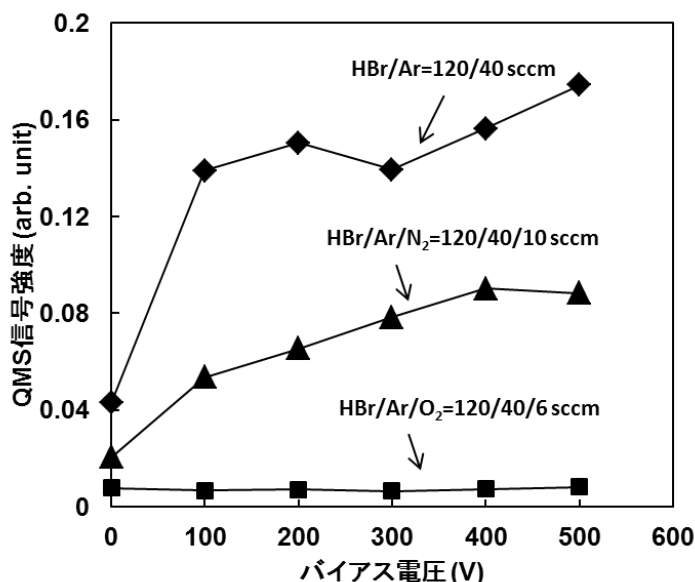


図 3-6 SiBr<sub>x</sub> ピーク強度のバイアス電圧依存性  
(Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

そこで次に上記プラズマ条件における Si エッチング速度の測定を行った(図 3-7)。図より HBr/Ar プラズマにおける Si エッチング速度は、バイアス電圧の増加に従って単調に増加していることが分かる。また HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマでも同様の傾向が見られたが、HBr/Ar プラズマと比較してエッチング速度は減少していた。一方 HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマでは、200 V までの低バイアス条件ではエッチングはほとんど進行していなかった。300 V 以上の高バイアス条件下でエッチングが進行、バイアス電圧の増加に従ってエッチング速度は増加し、このときのエッチング速度は他のプラズマ条件と比べて最小であった。

以上のように Si エッチング速度は、HBr/Ar プラズマ>HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマの順であり、QMS による SiBr<sub>x</sub> 信号強度の結果 (図 3-6)とよく対応していることがわかる。しかしながら HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマの結果では、バイアス電圧が高くなる領域において必ずしも QMS ピーク強度とエッチング速度との関係が一致していない。これは HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ中では、今回着目した SiBr<sub>x</sub> 以外の揮発性の低い反応生成物が形成されたためと考えられる。SiBr<sub>x</sub> のように揮発性の高い反応生成物は QMS のオリフィスを通過後、QMS 内壁で反射を繰り返しながらイオン化室に到達、イオン化されて検出される。しかしながら揮発性が低い反応生成物 (例えば酸素や窒素を含む化合物)は、QMS 内壁での吸着確率が高いためイオン化室に到達する粒子数が減少し、検出感度が極端に低下することとなる。このような理由で HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマにおいては反応生成物がほとんど検出されず、エッチング速度との相関性がみられなかったものと考えられる。

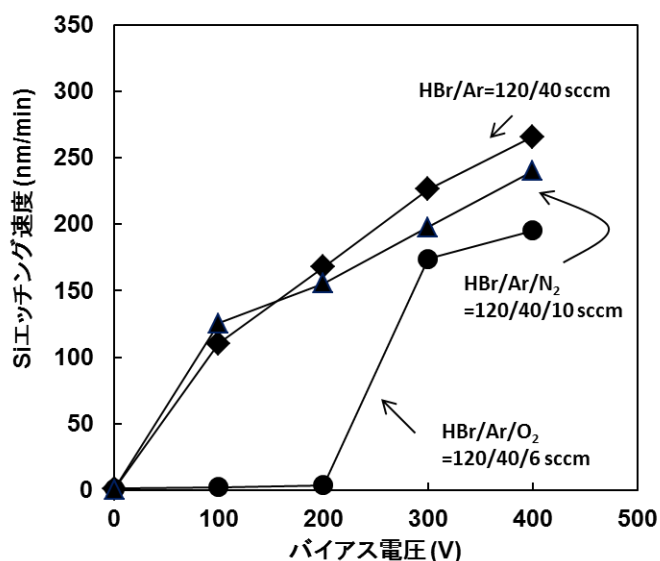


図 3-7 Si エッチング速度のバイアス電圧依存性  
(Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)



### 3-3-3 基板温度の効果

次に基板温度を変化させて測定を実施した。図 3-8 は HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm) プラズマにおいて、Si ウェハ温度を 30°C から 90°C まで変化させ反応生成物  $\text{SiBr}_x$  ピーク強度をプロットしたグラフである。図にはバイアスを印加しない場合と 300 V 印加した時の結果を示した。図より基板バイアス印加の有無によらず、 $\text{SiBr}_x$  ピーク強度は基板温度にほとんど依存していないことが分かる。

また図 3-9 は、同様のプラズマ条件で測定した Si エッチング速度の基板温度依存性である。基板温度によるエッチング速度の差はほとんど見られず、エッチング速度はバイアス電圧に大きく依存していることが分かる。第 1 章で触れたように  $\text{SiBr}_x$  は  $\text{SiF}_x$ 、 $\text{SiCl}_x$  など他の Si ハロゲン化物に比べて蒸気圧が低いのが特徴である。このため基板温度による影響をほとんど受けなかったものと考えられる。これは Si 基板のトレンチエッチングプロセスに置き換えると、イオン衝突が起きにくいトレンチ側壁においてはエッチングが進行しにくく、異方性エッチングが行われやすいことを意味しており、高密度 HBr プラズマが Si の微細加工に適していることを改めて示す結果と言える。

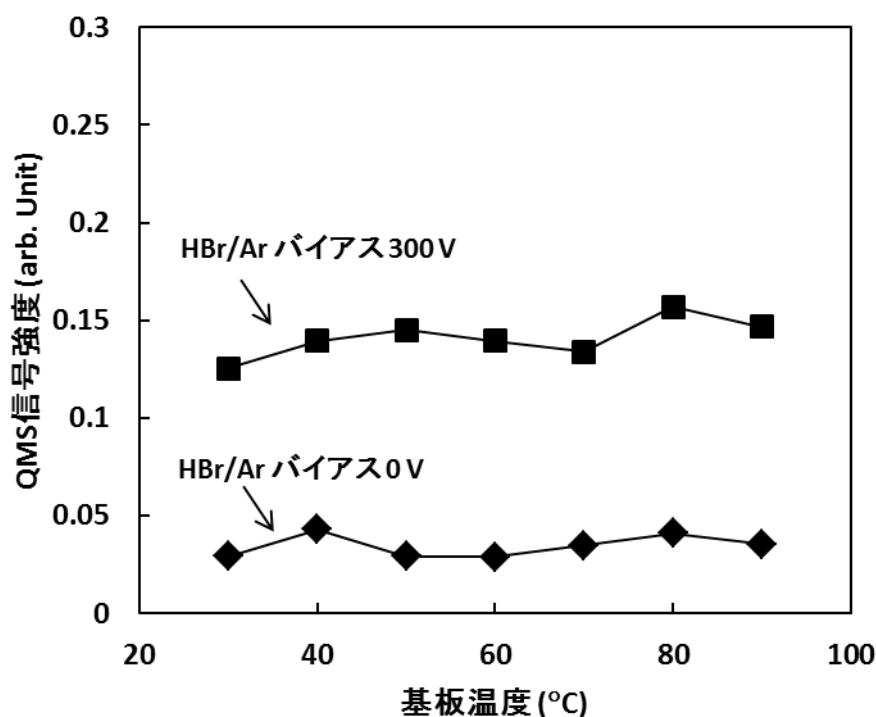


図 3-8  $\text{SiBr}_x$  ピーク強度の基板温度依存性  
(HBr/Ar=120/40 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W)

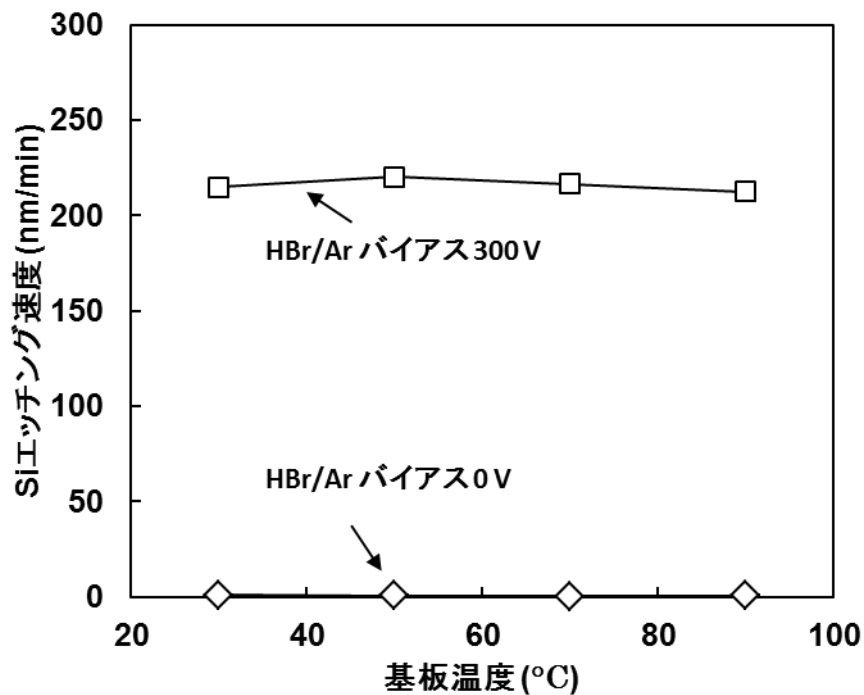


図 3-9 Si エッチング速度の基板温度依存性  
(HBr/Ar=120/40sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W)

また図 3-10 に示すように、基板温度による  $\text{H}_2\text{O}$  ピーク強度の変化が観察された。HBr/Ar プラズマではバイアスの有無によらず  $\text{H}_2\text{O}$  ピークの変化はほとんど見られな  
いが、HBr/Ar/ $\text{O}_2$  プラズマではバイアスを印加しない場合、基板温度の上昇に伴って  
 $\text{H}_2\text{O}$  ピークが増加する傾向が見られた。また HBr/Ar/ $\text{O}_2$  プラズマでバイアス印加を行  
った場合、基板温度に依存せず高い  $\text{H}_2\text{O}$  ピークが見られ、バイアスを印加せず基板温  
度を高温にしたときのピーク強度と同程度となった。これは HBr/Ar/ $\text{O}_2$  プラズマ中で  
形成された  $\text{H}_2\text{O}$  が一旦 Si 基板に吸着し、基板温度の上昇やバイアス印加によって脱離  
したために生じた現象と考えられる。

このような  $\text{H}_2\text{O}$  の吸着・脱離の量は基板温度やバイアス電圧の他、プラズマに対し  
て基板が暴露される時間にも依存すると考えられる。量産プロセスではプラズマ生成と  
同時にバイアスが印加されエッチングが行われることがほとんどであるが、微細加工に  
向けてより安定したプロセスを得るためには、エッチング前に  $\text{H}_2\text{O}$  脱離プロセスを設  
ける等の施策が必要であることが示唆される。HBr/Ar/ $\text{O}_2$  プラズマ中での  $\text{H}_2\text{O}$  の挙動  
については、今後の更なる検討が必要である。

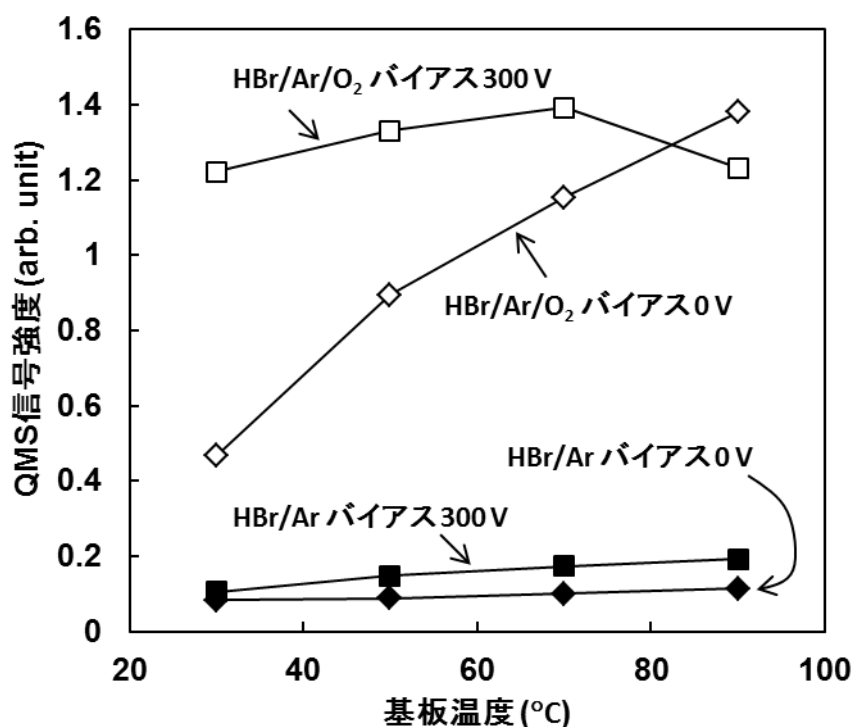


図 3-10 H<sub>2</sub>O ピーク強度の基板温度依存性  
(HBr/Ar/O<sub>2</sub>=120/40/0~6 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W)

### 3-4 まとめ

本章では本研究で用いた誘導結合型プラズマ RIE 装置の基本プラズマ特性を把握するため、ラングミュアプローブによるプラズマパラメータ測定と、QMS によるプラズマ中ガス種の同定を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) HBr/Ar プラズマの電子密度およびイオン密度は、RF 電力が増加すると増加し、圧力が増加すると減少する傾向が見られた。このとき正イオン密度は電子密度に比べて 2~3 倍高くなり、プラズマ中に負イオン Br<sup>-</sup> が含まれることが示唆された。負イオン密度と電子密度の比  $n/n_e$  を計算した結果、1.3~3.0 の値を得た。
- (2) HBr/Ar プラズマでは放電 ON 時に HBr が解離し、Br<sub>2</sub>が増加することが確認された。HBr/Ar/O<sub>2</sub>プラズマにおいては、ほとんどの O<sub>2</sub> が解離し H<sub>2</sub>O が形成されていた。また HBr/Ar/N<sub>2</sub>プラズマでは N<sub>2</sub> の解離は確認されたが、N との反応生成物は

見られなかった。

- (3) HBr プラズマ中で Si 基板にバイアスを印加すると、反応生成物として  $\text{SiBr}_x$  ( $x=1 \sim 3$ ) が形成され、バイアス電圧が増加すると  $\text{SiBr}_x$  の QMS ピーク強度は増加した。このときの Si エッチング速度は  $\text{HBr/Ar}$  プラズマ  $>$   $\text{HBr/Ar/N}_2$  プラズマ  $>$   $\text{HBr/Ar/O}_2$  プラズマの順であり、QMS ピーク強度との相関性が見られた。また、 $\text{SiBr}_x$  ピーク強度と Si エッチング速度は基板温度にほとんど依存しなかった。
- (4)  $\text{HBr/Ar/O}_2$  プラズマ中では基板温度の上昇とバイアス印加によって、 $\text{H}_2\text{O}$  の QMS ピーク強度が増加した。プラズマ中で形成され Si 基板上に付着した  $\text{H}_2\text{O}$  が脱離したためと考えられる。

以上のように誘導結合型プラズマ RIE 装置のプラズマ基本特性を把握することができた。次章では HBr プラズマ中の Br ラジカル密度の測定を行い、本結果と合わせてプラズマ特性の理解を深める。

## 参考文献

- (1) 矢嶋理子, 脇本節子, 市川幸美 : 富士時報, 79(5) (2006) 408.
- (2) A. Smirnov, A. M. Efremov, and V. I. Svetsov: Russ. Microelectron. 39 (2010) 366.
- (3) A. Efremov, B. G. Choi, S. Nahm, H. W. Lee, N. K. Min, and K. H. Kwon: J. Korean Phys. Soc. 52 (2008) 48.
- (4) A. Efremov, Y. Kim, H. W. Lee and K. H. Kwon: Plasma Chem. Plasma Process 31 (2011) 259.
- (5) K. H. Kwon, A. Efremov, M. Kim, N. K. Min, J. Jeong and K. Kim: J. Electrochem Soc. 157 (2010) H574.
- (6) K. Nishikawa, T. Oomori, K. Ono and M. Tuda : Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 2421.
- (7) 雨宮宏, 和田元, 豊田浩孝, 中村圭二, 安藤晃, 上原和也, 小山孝一郎, 酒井道, 橘邦英: プラズマ・核融合学会誌, 81(7) (2005) 482.
- (8) 行村建 編: EE Text 放電プラズマ工学, オーム社 (2008).
- (9) K. Kwon, A. Efremov, M. Kim, N. K. Min, J. Jeong, M. Hong, K. Kim: J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 226.
- (10) E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau, G. Cunge, S. Xu, and T. Lill: J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 103.
- (11) M. Darnon, C. Petit-Etienne, E. Pargon, G. Cunge, L. Vallier, P. Bodart, M. Haas, S. Banna, T. Lill and O. Joubert: ECS Transactions, 27(1) (2010) 717.
- (12) T. D. Bestwick and G. S. Oehrlein: J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 1696.
- (13) M. Nakamura, K. Koshino, and J. Matsuo: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1999.

## 第4章 HBr 誘導結合型プラズマ中の Br ラジカル密度測定

### 4-1 はじめに

#### 4-1-1 プラズマ中ラジカル密度の計測手法

プラズマ中のラジカル密度を計測する方法は、主に光学的手法と四重極質量分析器を用いる質量分析法とに大別される<sup>(1)(2)</sup>。

光学的手法としては、プラズマ中での電子衝突励起の緩和過程で余剰エネルギーとして放出される光を分光計測する発光分光分析法 (OES: Optical Emission Spectroscopy)<sup>(3)</sup>、プラズマ中にレーザを導入し各ラジカルに固有の吸収係数に対応した赤外光・紫外光の吸収量から絶対密度を計測する吸収分光分析法 (IRLAS: Infrared Laser Absorption Spectroscopy, VUVAS: Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy)<sup>(4)(5)</sup>、そしてレーザ光の波長を走査して励起し異なるエネルギー準位へ遷移するときの光を検出するレーザ誘起発光法 (LIF: Laser Induced Fluorescence)<sup>(6)</sup>などが代表例である。なお発光分光分析法では、発光強度が電子エネルギー分布に大きく依存し、ラジカル密度が一定でも電子密度・電子温度に依存して強度が変わり定量化が困難であるため、アクチノメーターと呼ばれる活性気体 (Ar、He など) をプラズマ中に添加し、アクチノメーターの発光強度と比較して近似的にラジカル密度を推定するアクチノメトリー法が適用されることが多い。

一方、質量分析法としては QMS を用いて絶対密度を測定する出現質量分析法 (AMS: Appearance Mass Spectroscopy)<sup>(7),(8)</sup>が知られている。光学的手法のように発光ピークの解析を行う必要がなく、比較的容易にラジカル密度を評価できる。本研究ではこの出現質量分析法を用いて HBr プラズマ中の Br ラジカル密度を測定した。次に出現質量分析法の測定原理について説明する。

#### 4-1-2 出現質量分析法によるラジカル密度測定の実理<sup>(2),(9)</sup>

プラズマ中には計測目的種であるラジカル他、分子ガス、イオン、電子などが存在する。このため QMS の中には、ラジカル他、大量の分子も混入し、ラジカル X からイオン化した  $X^+$  と、分子 XY が解離・イオン化した  $X^+$  とが同時に検出され、ラジカル X のみを検出することが困難である。この課題を解決するため、ラジカル X のイオン化閾値エネルギー  $E_r$  ( $X+e\rightarrow X^+$ ) と、分子のイオン化閾値エネルギー  $E_m$  ( $XY+e\rightarrow X^++Y$ ) の差を利用し、ラジカル X の信号のみを抽出するようにした計測手法が出現質量分析法である。分子のイオン化閾値エネルギー  $E_m$  は分子 XY の解離 ( $XY+e\rightarrow X^++Y$ ) を起こさせる分、ラジカル X のイオン化閾値エネルギー  $E_r$  よりも数 eV 大きく、一般に  $E_r < E_m$  の関係がある。そのため図 4-1 に示すように、QMS のイオン化室での電子ビームのエネルギー  $E$  を  $E_r < E < E_m$  の範囲に制御すれば、選択的にラジカルのみを電離させ分子 XY の影響を避けることができる。

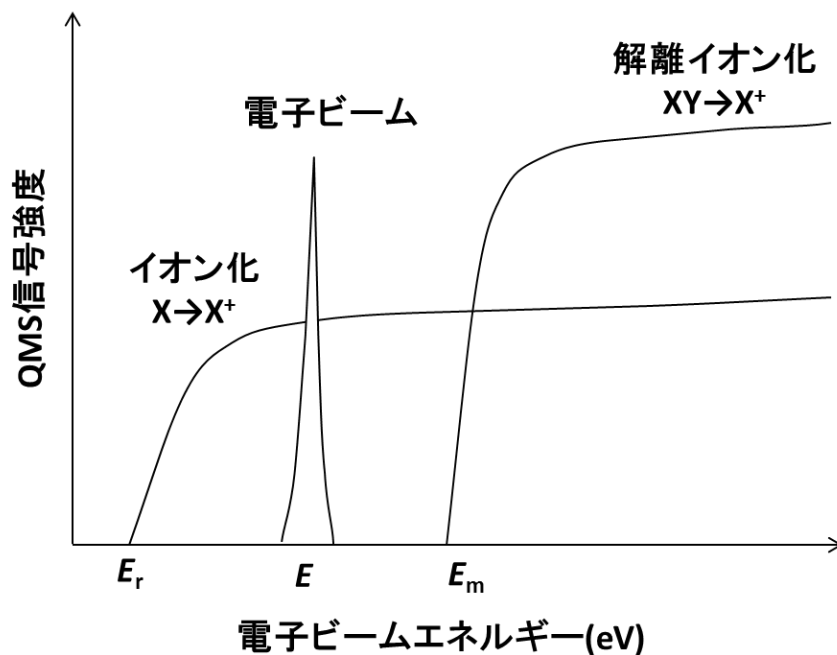


図 4-1 出現質量分析法の原理

ラジカル検出のための電子ビームエネルギーを  $E_r$ 、そのときのラジカル電離断面積を  $\sigma_{ri}(E_{ri})$ 、また分子の解離イオン化に起因する信号が支配的となる  $E_{pi}$  よりもはるかに高い電子ビームエネルギー  $E_{pi}$  における解離イオン化断面積を  $\sigma_{pi}(E_{pi})$  とすると、検出されるラジカル信号強度  $I_r(E_{ri})$  と  $I_p(E_{pi})$  は、それぞれ式(4-1)と式(4-2)で表される。

$$I_r(E_{ri}) = K n_{rQ} \left( \frac{I_{ri}}{e} \right) L \sigma_{ri}(E_{ri}) \quad (4-1)$$

$$I_p(E_{pi}) = K n_{pQ} \left( \frac{I_{pi}}{e} \right) L \sigma_{pi}(E_{pi}) \quad (4-2)$$

ここで  $n_{rQ}$ 、 $n_{pQ}$  はそれぞれ QMS イオン化室内のラジカル密度および分子密度、 $K$  はマスフィルターの感度係数、 $I_{ri}$  と  $I_{pi}$  はラジカルと分子をイオン化するときの電子ビーム電流、 $L$  はイオン化室内での電子ビームの走行距離である。通常の QMS の電子ビーム電流はエネルギーによらず一定に制御されるので、上記 2 つの式から、

$$\frac{n_{rQ}}{n_{pQ}} = \left\{ \frac{\sigma_{pi}(E_{pi})}{\sigma_{ri}(E_{ri})} \right\} \left\{ \frac{I_r(E_{ri})}{I_p(E_{pi})} \right\} \quad (4-3)$$

が得られる。さらにラジカルと分子のオリフィスにおけるコンダクタンス比  $C_p/C_r$  は質量比の逆数  $m_r/m_p$  の平方根に比例することから、イオン化室内での密度比  $n_{rQ}/n_{pQ}$  とプラズマ内での密度比  $n_{rs}/n_{ps}$  の関係は、

$$\frac{n_{rQ}}{n_{pQ}} = \left( \frac{C_r}{C_p} \right) \left( \frac{n_{rs}}{n_{ps}} \right) = \left( \frac{n_{rs}}{n_{ps}} \right) \left( \frac{m_p}{m_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-4)$$

となる。

式(4-3)および(4-4)の関係を HBr プラズマの Br ラジカル計測に置き換えると、質量比  $m_{Br}/m_{HBr} \div 1$  の関係があるので、イオン化室内での密度比  $n_{rQ}/n_{pQ}$  とプラズマ内での密度比  $n_{rs}/n_{ps}$  は同等とみなすことができる。よってプラズマ中の Br ラジカルの絶対密度  $n_{Br}$  は、

$$n_{Br} = \frac{I_{Br}}{I_{HBr}} \frac{\sigma_{HBr}}{\sigma_{Br}} n_{HBr} \quad (4-5)$$

となる。ここで  $I_{HBr}$  と  $n_{HBr}$  は HBr の QMS 信号強度および密度である。本研究での  $I_{HBr}$  は電子ビームエネルギー 38 eV で測定したプラズマ OFF 時の  $Br^+$  信号強度を用いた。 $I_{Br}$  は電子ビームエネルギーを Br ラジカルのイオン化エネルギー  $E_{Br}$  と HBr 分子の解離イオン化エネルギー  $E_{HBr}$  の間にあたる 15.0 eV に設定したときの  $Br^+$  信号強度であり、



以下の式(4-6)が表すように、放電 ON 時の信号強度  $I_{on}$  と放電 OFF 時の信号強度  $I_{off}$  の差である。

$$I_{Br} = I_{on} - \alpha I_{off} \quad (4-6)$$

ここで $\alpha$ は放電 ON 時と放電 OFF 時の HBr 分圧比  $p(\text{HBr})_{on}/p(\text{HBr})_{off}$  であり、放電による親分子 HBr 分圧の減少を考慮するため  $I_{off}$  に掛けられている。本研究においては、分圧比 $\alpha$ は電子ビームエネルギーを 38 eV としたときの  $\text{Br}^+$ 信号強度比  $I_{on}/I_{off}$  から決定している。また式(4-5)の $\sigma_{\text{HBr}}$ と $\sigma_{\text{Br}}$ は HBr と Br の解離イオン化およびイオン化断面積である。文献<sup>(10)</sup>での $\sigma_{\text{HBr}}$ は総イオン化断面積 $\sigma_{\text{total}}$ しか与えられていない。そこで HBr ガスのイオンスペクトルから得られる  $\text{H}^+$ 、 $\text{HBr}^+$ および  $\text{Br}^+$ 信号強度の合計に対する  $\text{Br}^+$ 信号強度の比(=0.24)を求め、 $\sigma_{\text{total}}$ に掛け合わせた値を用いた。なお、より正確にラジカル密度を導出するためには、さらに QMS 内のポンプによる排気や QMS 壁におけるラジカル消失を考慮しなければならないが、本研究では上述のような理論式をもとにラジカル密度を評価した。

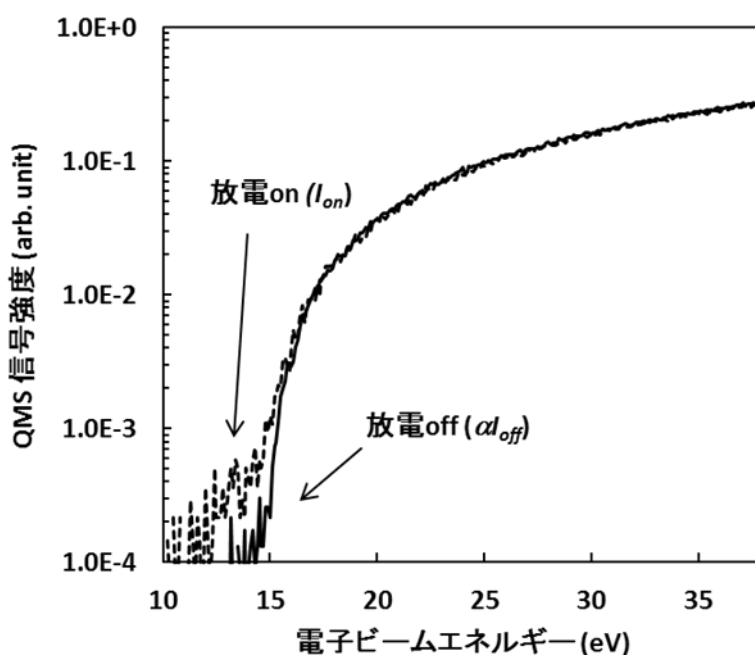


図 4-2 QMS 信号の電子ビームエネルギー依存性

(a.m.u=79, HBr/Ar=120/40 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=500 W,  $V_B=0$  V,  $T_s=40^\circ\text{C}$ )

図 4-2 は、a.m.u=79 における QMS 信号強度の電子ビームエネルギー依存性である。ガス流量比 HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)の下で圧力を 30 mTorr 一定とし、放電 ON (500 W, バイアスなし)と OFF の状態で測定を行った。図中の実線は放電 ON、点線は放電 OFF での QMS 信号強度である。放電 OFF の信号強度には親ガス分子の減少を考慮するため、式(4-6)における分圧比 $\alpha$ を掛けてある。電子ビームエネルギーが 15.4 eV 以下の低エネルギー領域において放電 ON と放電 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<sup>+</sup>を検出できていることが確認された。また放電 ON の結果から読み取れる Br ラジカルのイオン化エネルギーの閾値 11.9 eV は、文献値<sup>(11)-(14)</sup>の 11.8 eV とほぼ一致した。

## 4-2 誘導結合型 HBr プラズマ中の Br ラジカル密度測定

### 4-2-1 印加電力依存性

上記の出現質量分析法を用いて Br ラジカル密度の各装置パラメータ依存性を測定した。図 4-3 は HBr (360 sccm)/Ar (120 sccm)プラズマ中の Br ラジカル密度の RF 電力依存性である。ここではエッチングの影響を小さくするため、ステージ上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を成膜した Si 基板を設置し、バイアスを印加しない状態で測定を行った。Br ラジカル密度は 500 W 以下の低 RF 電力領域では RF 電力の増加に従い増加する傾向がみられたが、600 W 以上の高 RF 電力になると飽和しほぼ一定となっていた。

高 RF 電力印加時の Br ラジカル密度の飽和は、Belen<sup>(15)</sup>らの報告でもみられる。また Cunge<sup>(16)</sup>らは HBr 誘導結合型プラズマにおける HBr 密度の RF 電力依存性を調べ、低 RF 電力領域では印加する RF 電力の増加に従って HBr 密度が減少するが、高 RF 電力領域では RF 電力を増加させても HBr 密度の減少がほとんど起こらないことを示した。さらに Chou らは<sup>(17)</sup>、HBr プラズマにおける HBr 解離率の RF 電力依存性を調べ、低 RF 電力領域では印加する電力の増加に従って HBr 解離率が増加するが、高 RF 電力領域ではその変化が小さくなることを示した。印加する RF 電力を増加させると、電子密度(図 3-1)と電子温度(図 3-4)が増加し電子衝突による解離が進行し、解離によって生じる Br ラジカルが増える。その一方で Br ラジカル密度の増加に伴ってチャンバー壁や基板表面でのラジカル再結合反応も促進されるため、高 RF 電力印加時には HBr 解離と再結合が平衡に達する。その結果、高 RF 電力印加時には Br ラジカル密度の変化がほとんどみられなくなったものと考えられる。

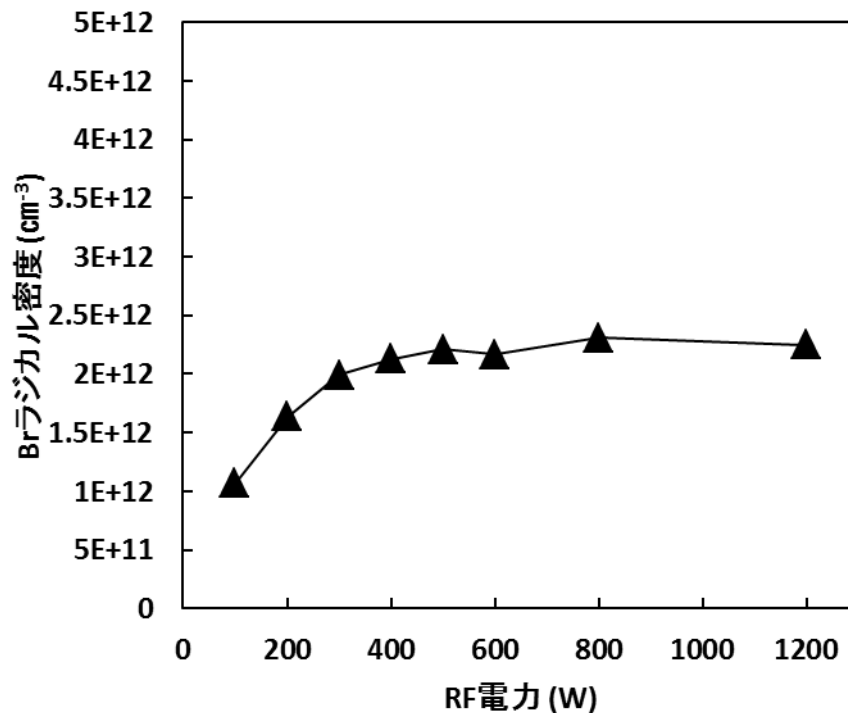


図 4-3 Br ラジカル密度の RF 電力依存性  
(HBr/Ar=360/120 sccm, Pr=30 mTorr,  $V_B=0$  V,  $Al_2O_3$  上,  $T_s=40^\circ C$ )

#### 4-2-2 基板バイアス電圧依存性

次に Br ラジカル密度のバイアス電圧依存性を調査した。バイアス電圧は基板に衝突するイオンのエネルギーを制御し加工形状やエッチング速度に大きく影響を与える装置パラメータであるが、これまでに Br ラジカル密度との関係性を系統的に調査された報告はなく、その調査が求められる。なお本研究ではバイアス電圧  $V_B$  として peak to peak の値を用いた。

図 4-4 に Si 基板をステージに設置し( $40^\circ C$ )、バイアス電圧を 100~500 V に変化させたときの Br ラジカル密度変化を示す。ここで RF 電力は 1000 W、圧力は 30 mTorr で一定である。HBr (120 sccm)/Ar(40 sccm)プラズマ、HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)/O<sub>2</sub> (6 sccm)プラズマ、HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)/N<sub>2</sub> (10 sccm)プラズマのいずれにおいても、バイアス電圧の増加とともに Br ラジカル密度は減少する傾向がみられた。

またバイアス電圧を 500 V 印加した時の結果で比較すると、Br ラジカル密度の絶対値は HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar プラズマの順で大きく、HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマのラジカル密度は HBr/Ar プラズマと比較して約 2 倍であり、顕著

に増加していた。HBr プラズマ中に O<sub>2</sub> 添加したときのプラズマパラメータを測定した Nishikawa らの報告<sup>(18)</sup>では、0～10%の O<sub>2</sub> 添加は電子密度、イオン密度、電子温度等のプラズマパラメータにほとんど影響を与えないことが示されている。また HBr プラズマ中への N<sub>2</sub> 添加の影響を調べた Kwon<sup>(14)</sup>らの報告でも、10%程度の N<sub>2</sub> 添加では電子密度、イオン密度、電子温度の変化はほとんど見られていない。これらの報告から、O<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>の添加によるラジカル密度の変化はプラズマ状態の変化に起因しているとは考えにくい。

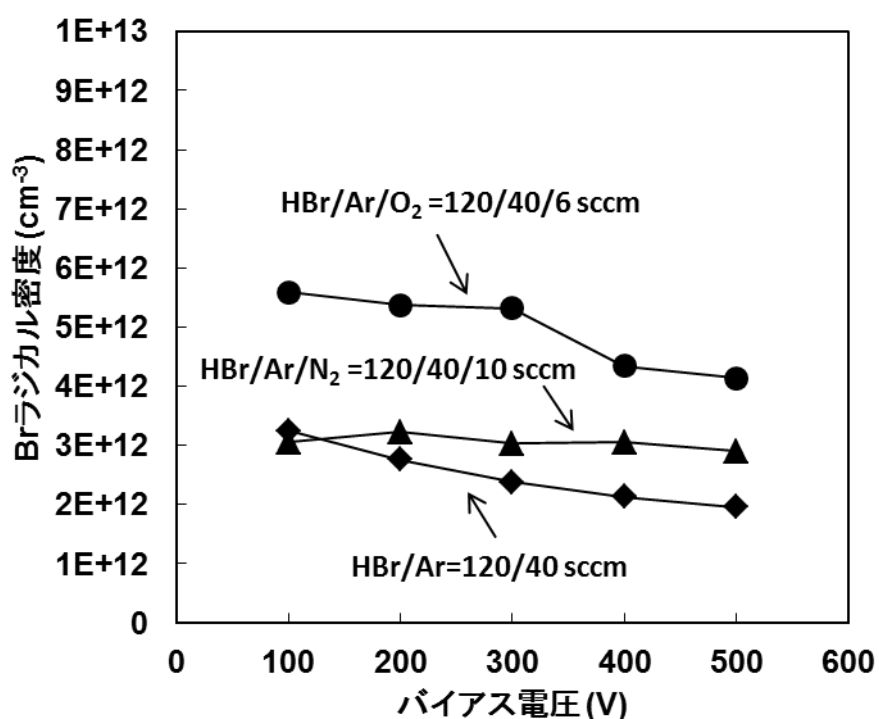


図 4-4 Br ラジカルのバイアス電圧依存性  
(Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

第2章で示したように Si エッチング時の反応生成物量にはエッチング速度との相関性がみられた。このことから、反応層形成に関わる Br ラジカル密度の変化においても Si エッチング速度と相関性があるものと推測される。そこで Br ラジカル密度が顕著に変化した O<sub>2</sub> 添加条件に着目し、エッチング速度とラジカル密度の変化を比較した。

図 4-5 と図 4-6 は、HBr/Ar プラズマ中への O<sub>2</sub> 添加量を 0 sccm、6 sccm、24 sccm と変化させたときの Br ラジカル密度および Si エッチング速度のバイアス電圧依存性である。Br ラジカル密度に関してはバイアス電圧 100 V のときの値で規格化している。図より O<sub>2</sub> 添加がないときは、エッチング速度はバイアス電圧に対して単調に増加し、Br ラジカル密度は単調に減少していた。これに対して O<sub>2</sub> が 6 sccm 添加されたときは、200 V 以下のバイアス電圧が低い条件ではほとんどエッチングが進行しないが、300 V 以上の高いバイアス電圧が印加されるとエッチングが開始し、バイアス電圧の増加に従ってエッチング速度は増加していた。これに対応するように、Br ラジカル密度は低バイアス条件での変化は小さいが、400 V 以上の高バイアス条件ではバイアス電圧の増加に従って減少していた。さらに最も O<sub>2</sub> 添加量が多い条件 (24 sccm) では、500 V までバイアス電圧を印加してもエッチングは進行せず、Br ラジカル密度の変化もほとんど見られなかった。このようにエッチング速度と Br ラジカル密度変化はよく対応していることが分かる。

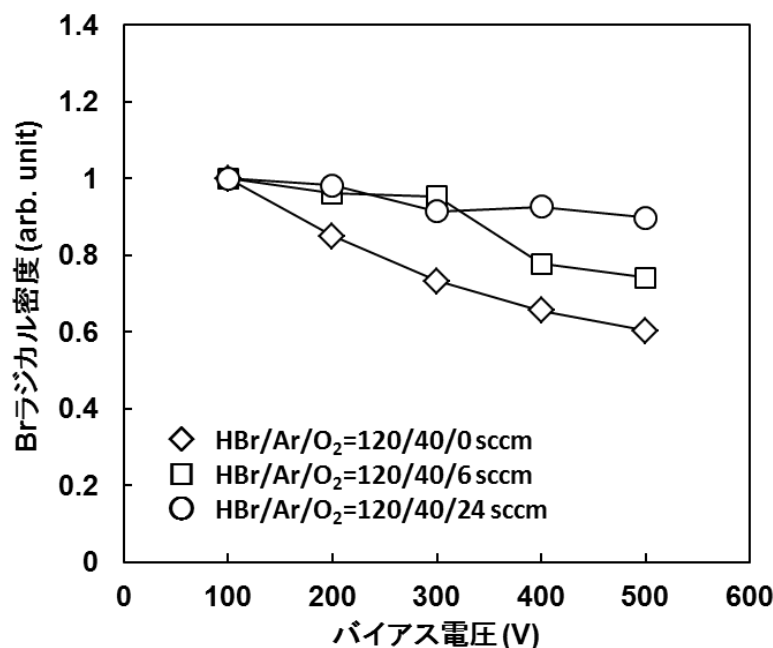


図 4-5 HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ中 Br ラジカル密度のバイアス電圧依存性  
(Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

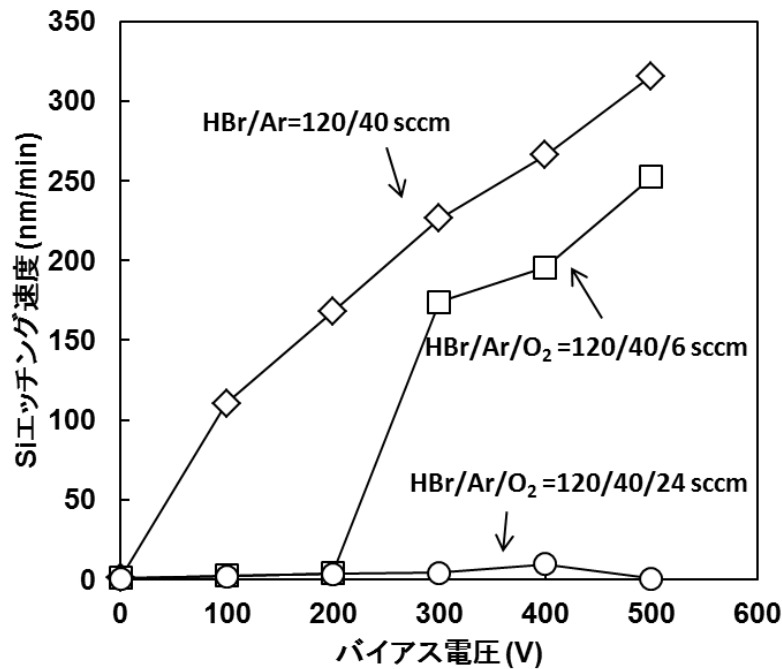


図 4-6 HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ中での Si エッチング速度のバイアス電圧依存性  
(Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

### 4-3 HBr プラズマ暴露による Si 表面状態の変化

#### 4-3-1 HBr/Ar プラズマおよび HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面状態

添加ガスによるエッチング速度と Br 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起因するものと考えられる。そこで次に HBr プラズマ暴露後の Si 表面の XPS 分析を行った。

図 4-7 は、バイアス電圧を 100 V、300 V、500 V として HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm) プラズマに暴露した Si 表面を XPS 分析した結果である。Si 2p ピーク領域では、103.8 eV の SiO<sub>2</sub> ピークと 99.8 eV の Si ピークの 2 ピークが観察された。このうち SiO<sub>2</sub> ピークは、静電チャックステージの除電時に行う O<sub>2</sub> プラズマ処理と、XPS チャンバーへのサンプル移送時の大気暴露による酸化に起因するものと考えられる。なお、これら酸化の影響については本節の後半で考察する。

図よりバイアス電圧が増加すると、Si ピークと Br ピークは高エネルギー側にシフトし、Br ピーク強度は増加していることが分かる。SiBr<sub>x</sub> の結合エネルギーは Si と Br との結合数 x が増加するほど高くなることが知られている<sup>(19)-(21)</sup>。バイアス印加によって Si と結合する Br の数が増加し、Si 表面における SiBr<sub>x</sub> の形成が促進されているも

のと考えられる。

次に同様のプラズマ条件で  $O_2$  添加を 6 sccm 行っったときの XPS 分析を実施した。図 4-8 のように、HBr/Ar/ $O_2$  プラズマではバイアス電圧が増加すると Si ピーク強度は減少しており、Si 表面の Si-Si 結合が減少し  $SiO_2$  が形成されていることが分かる。また Br ピークは、同じバイアス電圧が印加された時の HBr/Ar プラズマに比べて高エネルギー側にピークシフトしており、その強度は減少していた。これらの結果は、HBr/Ar/ $O_2$  プラズマ中では Si 表面に  $SiBr_xO_y$  層が形成されることを示している。Si-Si、Si-Br、Si-O の結合エネルギーは、それぞれ 74.1 kcal/mol、85.6 kcal/mol、191.2 kcal/mol であることから<sup>(22)(23)</sup>、HBr/Ar/ $O_2$  プラズマ中においては、Si-Si 結合に比べて結合エネルギーの大きい Si-O 結合や Si-Br 結合が優先的に形成されたものと考えられる。また HBr/Ar プラズマに比べて、Br ピークが高エネルギー側へシフトした要因については、次のように考えられる。

Koshino ら<sup>(24)</sup>は HBr プラズマに暴露した  $SiO_2$  表面の XPS 分析を行い、ダメージの入った  $SiO_2$  に結合した Br 原子のピークは、ダメージのない  $SiO_2$  に結合した Br に比べて高エネルギー側にピークシフトすることを報告している。また Nakamura ら<sup>(20)</sup>は  $SiO_2$  および poly-Si を HBr プラズマに暴露して XPS 分析した結果、 $SiO_2$  表面では Br-SiO 結合が形成され、poly-Si よりも  $SiO_2$  に結合した Br のほうが高エネルギー側にピークシフトすることを示した。これら 2 つの報告から、図 4-8 の HBr/Ar/ $O_2$  プラズマで見られた Br ピークのシフトは、SiO-Br 結合が形成されたことに起因するものと考えられる。

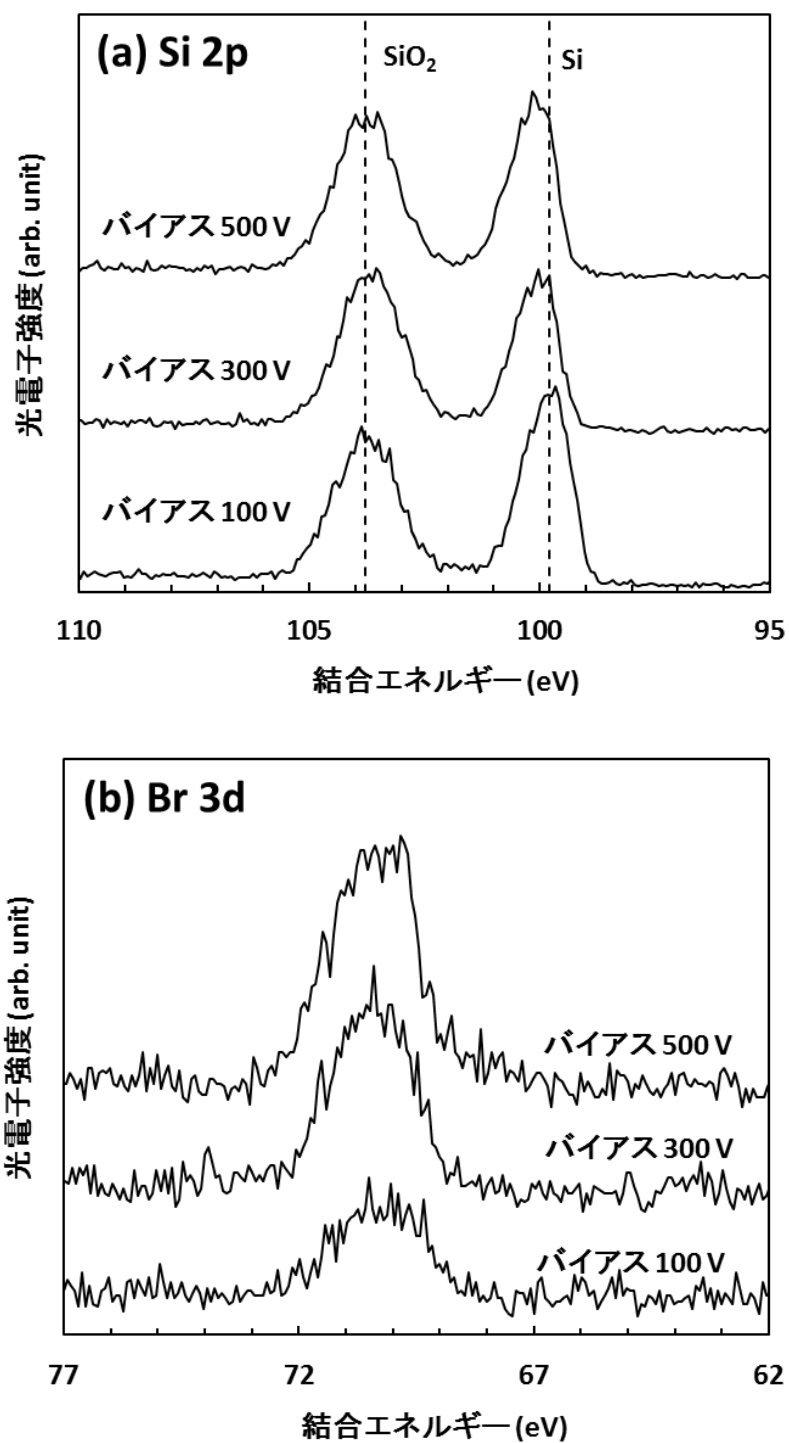


図 4-7 HBr/Ar プラズマに暴露した Si 表面の XPS スペクトル  
(a) Si 2p ピーク (b) Br 3d ピーク  
(HBr/Ar=120/40 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)



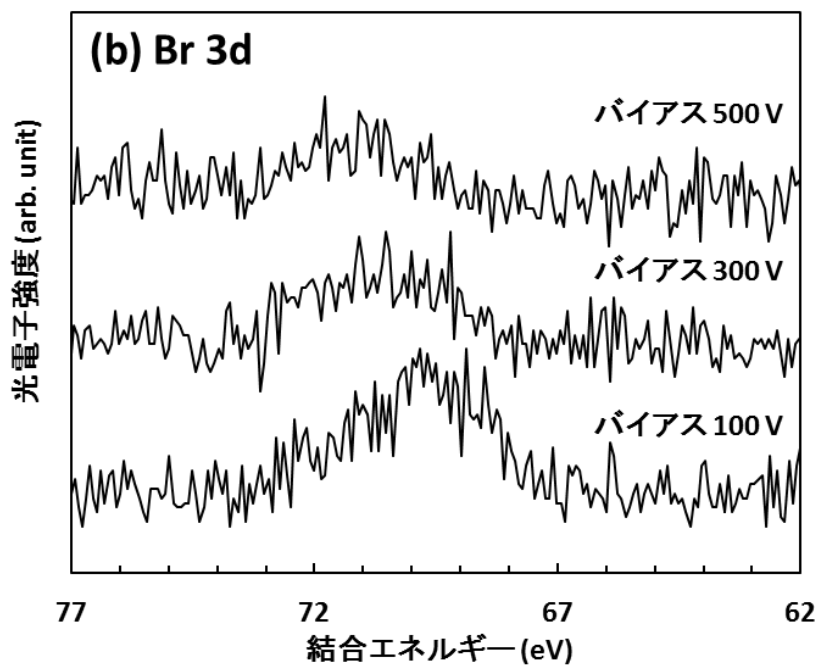
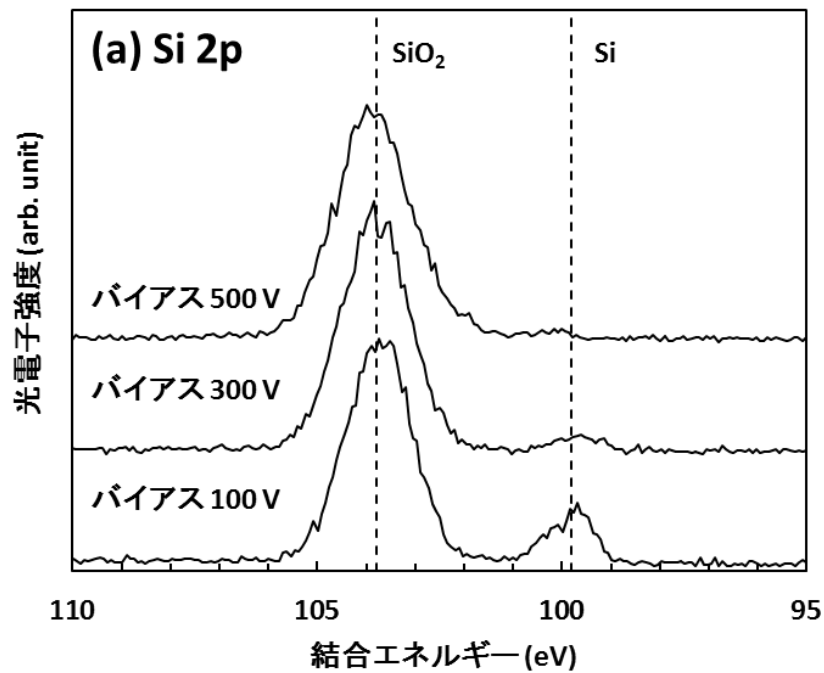


図 4-8 HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面の XPS スペクトル

(a) Si 2p ピーク (b) Br 3d ピーク

(HBr/Ar/O<sub>2</sub>=120/40/ 6sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

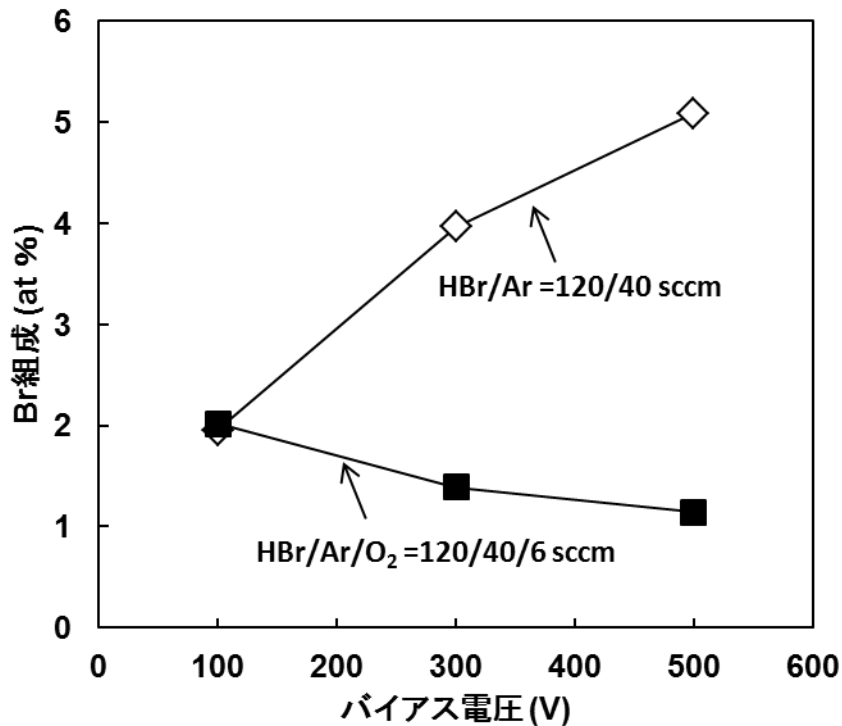


図 4-9 HBr プラズマに暴露した Si 表面の Br 組成  
(HBr/Ar/O<sub>2</sub>=120/40/0~6 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

図 4-9 は XPS スペクトルの結果をもとに、HBr/Ar プラズマおよび HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面の Br 組成をバイアス電圧に対してプロットした結果である。HBr/Ar プラズマではバイアス電圧の増加によって SiBr<sub>x</sub> 層の形成が促進され、バイアス電圧 500 V のとき Br 組成は約 5% まで増加していた。一方、HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマでは 1% まで減少していた。HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ中で Si 表面に形成される SiBr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 反応層の組成は、バイアス電圧が増加すると SiO<sub>2</sub> に近づくことがわかる。

ここで上記の分析結果の妥当性を確認するため、図 4-9 で得られた表面組成について考察を行った。第 2 章の式(2-15)および図 2-11 が示すように、XPS 分析では検出器の角度  $\theta$  と物質中における光電子の減衰長さ  $A_L$  によって、分析できる試料の深さが変化する。エネルギー  $E$  を持つ電子の減衰長さ  $A_L$  は、実験的に以下の関係が成り立つことが知られている<sup>(25)</sup>。単元素の物質に関しては、

$$A_L = 538aE^{-2} + 0.41a^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}} \text{ (nm)} \quad (4-7)$$

また化合物に関しては、

$$A_L = 2170aE^{-2} + 0.72a^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}} \text{ (nm)} \quad (4-8)$$

が成り立つ。 $a$ は単原子層の厚さで

$$a^3 = 10^{21} M / \rho n N_a \quad (4-9)$$

で与えられる。ここで  $M$  は原子量または分子量、 $\rho$  は密度、 $N_a$  はアボガドロ数、 $n$  は分子中の原子数である。なお化合物の場合の  $M$  は平均原子量であり、例えば  $\text{SiBr}_x$  の場合には、Si の原子量 28 と Br の原子量 80 の  $x$  倍の和を、分子中に含まれる原子数  $(1+x)$  で除算した値となる。

HBr/Ar プラズマに暴露した Si 表面の XPS スペクトルを解析すると、99.8 eV 付近にみられる Si ピークは、バイアス電圧の増加によって SiBr ピーク（文献値 100.19 eV<sup>(21)</sup>）へとシフトしていることがわかる（図 4-7）。そこでここでは、HBr/Ar プラズマ中では反応層として SiBr が全面に形成されると仮定する。SiBr 反応層中の光電子の減衰長さ  $A_{L,\text{SiBr}}$  は、式(4-8)および式(4-9)から 3.2 nm と計算される。本実験における検出器と試料との角度  $55^\circ$  を式(2-15)に代入すると脱出深さ  $E_D$  は 1.8 nm となる。なお式(4-8)において  $E$  は、Si 2p ピーク領域の電子エネルギーに相当する 100 eV とした。また RIE で形成される反応層の厚さはガス条件やバイアス電圧等の条件にもよるが、1～2 nm 程度の値が報告されていることから<sup>(26)(27)</sup> SiBr 反応層の厚さを 1.5 nm と仮定すると、SiBr 層の脱出深さ  $E_D$  は 1.8 nm であるので、本研究における XPS 分析では SiBr 層とともに下層の Si 基板からの光電子も検出しているものと推測される(図 4-10)。

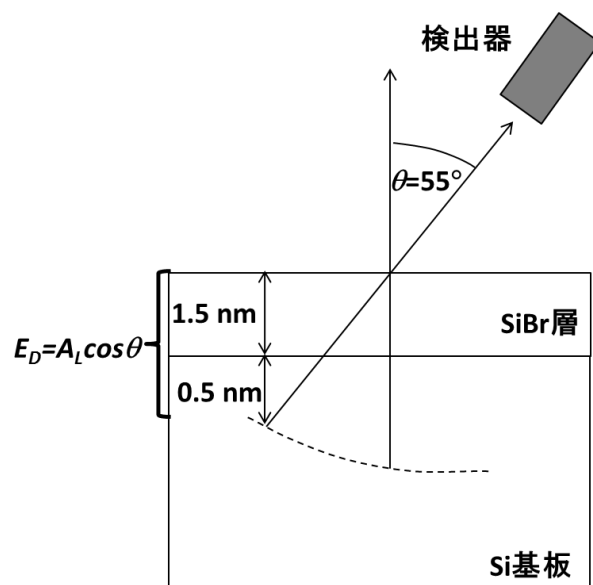


図 4-10 表層に SiBr 層が形成されたときの光電子の脱出深さ

式(4-7)から Si 中での光電子の減衰長さを計算し、 $A_{L, SiBr}/A_{L, Si}$  減衰長さ比が 1.7 となることから推測すると、XPS 分析では厚さ 1.5 nm の SiBr 層からの信号  $I_{SiBr}$  と、厚さ 0.5 nm (0.3 nm×1.7) の Si 基板からの信号  $I_{Si}$  を同時に検出しているものと考えられる。

厚さ  $d$  を持つ表層 SiBr からの光電子強度  $I_{SiBr}$  は、

$$I_{SiBr} = N_0 A_{L, SiBr} \cos \theta \left[ 1 - \exp \left( -\frac{d}{A_{L, SiBr} \cos \theta} \right) \right] \quad (4-10)$$

で表される<sup>(25)</sup>。ここで  $N_0$  は SiBr 層中で発生する光電子の数である。また下層 Si から発生する光電子の強度  $I_{Si}$  は、脱出深さの Si 寄与分の厚さである 1.5 nm と SiBr 寄与分の厚さである 0.5 nm の比から推測して、 $I_{SiBr}$  の 1/3 倍程度の強度になると考えられる。ただし Si 中で発生した光電子が厚さ  $d$  の SiBr 層の中を通過するときの減衰も考慮する必要がある、 $I_{Si}$  は、

$$I_{Si} = \frac{1}{3} I_{SiBr} \exp \left( -\frac{d}{A_{L, SiBr} \cos \theta} \right) \quad (4-11)$$

で表されることが考えられる。式(4-10)および(4-11)から、 $d=1.5$  nm のときの  $I_{SiBr}$  と  $I_{Si}$  はそれぞれ  $1.0N_0$ 、 $0.15N_0$  となり、全強度( $I_{SiBr}+I_{Si}$ )のうち SiBr 反応層からの寄与分はおよそ 87%と計算される。全ての信号が SiBr に起因するときの Br 組成は 50%であるので、この場合の Br 組成は  $0.5 \times 0.87 = 0.44$  で 44%程度になると予測される。この予測に

対して、本研究で測定された Br 表面組成は最大でも 5.1% (バイアス電圧 500 V 印加時) であり、かなり小さな値であった。このような差が生じた理由は以下のように考えられる。

本考察では HBr/Ar プラズマ中における反応層として SiBr が理想的に全面に形成されたと仮定した。しかしながら、実際の XPS 分析では SiBr ピークの他、SiBr ピークと同等の強度を持つ SiO<sub>2</sub> ピークもみられる。仮定とは異なる Si-O 結合の形成が、考察との差を生んだ要因であると考えられる。HBr/Ar プラズマ中には不純物として H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> は含まれるものの (図 3-5)、微量な不純物によってこのように大きな SiO<sub>2</sub> ピークになるとは考えにくい。

Si-O 結合が形成されるプロセスとしては、(1) Si 基板中の Si-Si 結合が Si-O 結合に変化して形成される場合と、(2) SiBr 反応層中の Si-Br 結合が Si-O に変化して形成される場合とが考えられる。まず(1)としては、SiBr 反応層が形成される前に存在した酸化膜 (自然酸化膜) が検出された可能性が挙げられるが、今回のプラズマ条件では Si エッチングが進行しているため (図 3-7)、自然酸化酸がそのまま残留しているとは考えにくい。よって(2)のように、SiBr 反応層形成後に Si-Br が Si-O へと変化し、その結果として反応層中の Br 組成が低下した可能性が高いと推測される。

本実験では、HBr/Ar プラズマ暴露後に静電チャック除電のための O<sub>2</sub> プラズマ処理と XPS チャンバー移動のための大気暴露を行っている。HBr プラズマによって形成された SiBr 反応層がこのような酸化雰囲気暴露されたことが、Si-Br 結合が Si-O 結合に変化した原因と考えられる。Si-Br および Si-O の結合エネルギーは、それぞれ 85.6 kcal/mol、191.2 kcal/mol であり<sup>(22)(23)</sup>、Si-Br 結合が形成された後であっても酸素が多く存在する環境下では Si-O 結合は優先的に形成されることが予測され、結合エネルギーの観点からもこの考察は矛盾しない。

図 4-9 に示した Br 組成の結果は、このような酸化の影響を考慮する必要がある。しかしながら、本研究では同じ条件で O<sub>2</sub> プラズマ処理を行った他、プラズマ暴露後のサンプルを XPS チャンバーに移動するまでの時間もほぼ一定として分析を行っており、分析結果から定性的な傾向を理解することは可能であると考えられる。

#### 4-3-2 HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面状態

さらに HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面の XPS 分析を行った。図 4-11 はガス流量比を HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)/N<sub>2</sub> (10 sccm) として、バイアス電圧を 0~500 V に変化させたときの N 1s ピークと Br 3d ピークである。バイアスが印加されないときには N ピークが見られるが、バイアスが印加されると N ピークはほとんど観察されなかった。一方で Br ピークはバイアス印加されるとその強度が増加する傾向が見られた。これらは、HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ中において Si 表面に SiBr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 反応層が形成されることを示す結果である。

図 4-12 は Si 表面の Br 組成および N 組成のバイアス電圧依存性である。N<sub>2</sub> を 5 sccm と 10 sccm 添加した場合の結果が示されている。N<sub>2</sub> 添加量が 10 sccm の場合、バイアスが印加されないときの N 組成は 4.6% であるが、バイアス印加によってほぼ 0% まで減少していた。一方 Br 組成は、バイアスが印加されないときには 0.5% であったのに対し、バイアスが印加されると 4% まで増加していた。N<sub>2</sub> 添加量が 5 sccm のときにも同様の傾向がみられたが、バイアス電圧 0 V のときの N 組成は添加量 10 sccm のときと比べて減少し、また低いバイアス電圧で N 組成と Br 組成が飽和値に達していた。プラズマ中で形成された N ラジカルはバイアス印加の有無によらず Si 表面に供給されて Si-N 結合を形成されるが、バイアスが印加されると Si 表面へのイオン衝突が起これ、この Si-N 結合が除去され、HBr/Ar プラズマにおいて観察されたような SiBr<sub>x</sub> 層の形成が促進されたものと考えられる。N<sub>2</sub> 添加量が多くなると、Si 表面に供給される N ラジカルが増加し Si-N 結合が形成されやすくなるため、Si-N 結合を除去し SiBr<sub>x</sub> を形成するためにはより高いエネルギーのイオン衝突が必要となる。このため N<sub>2</sub> 添加量によって、バイアス 0V 時の N 組成と、N および Br 組成が飽和値に達するバイアス電圧に差が生じたものと考えられる。

Si 表面から Si-N 結合が除去される機構としては、(1)イオン衝突によって直接 Si-N 結合が切断される機構、(2)プラズマ中の H と N が結合して NH<sub>x</sub> として脱離する機構、そして(3)Si 表面に形成された SiBr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 反応層がイオン衝突で脱離する機構などが考えられる。QMS 分析から HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ中では反応生成物として SiBr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> が検出されていないこと、また HBr/Ar プラズマでの測定結果と比較して NH<sub>x</sub> ピークに明確な差異がないことから、現時点では(1)の可能性が高いと考えられる。ただし SiBr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> は窒化物であり揮発性が低く QMS で検出されなかった可能性もあり(第 3 章 3-3-2 節)、(3)も否定できない。

Si-N 結合の脱離機構に関しては今後の更なる調査が必要であるが、XPS 分析の結果

からバイアス印加によって Si 表面から Si-N 結合が除去され、Si-Br 結合が形成されていることは確かである。Si-N の結合エネルギーは  $104.5 \pm 2.4$  kcal/mol であり<sup>(23)</sup>、Si-Br の結合 ( $85.6 \pm 2$  kcal/mol) に比べて大きく、HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ中では Si-N 結合が優先的に形成されるものと予測される。しかしながら、本研究においてはバイアス印加時に Si-Br 結合が形成されており、この予測と異なる結果となった。Smirnov ら<sup>(11)</sup>やKwon ら<sup>(14)</sup>は、HBr プラズマ中に Br<sup>+</sup>イオンが含まれることを報告している。また Tachi ら<sup>(29)</sup>は Br<sup>+</sup>イオンによる Si のケミカルスパッタ率を測定し、F<sup>+</sup>や Cl<sup>+</sup>に比べてイオンエネルギー依存性が高いことを示している。この報告から、バイアス印加によって加速された Br<sup>+</sup>イオンは、Si 表面における反応層の形成・除去の機構に大きく影響を与えることが示唆される。HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマで見られた Si-N 結合の除去と Si-Br 結合の形成には、このような高エネルギーBr<sup>+</sup>イオンが影響しているものと考えられる。

以上のように HBr プラズマ中に O<sub>2</sub>および N<sub>2</sub>が添加されることで、Si 表面にはそれぞれ SiBr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (高バイアス電圧時には SiO<sub>2</sub>に近い)と SiBr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (バイアス印加時には SiBr<sub>x</sub>に近い)が形成されることがわかった。これら反応層の違いによって Si のエッチング速度、すなわちエッチング時に消費される Br ラジカル量が変化し、その結果としてプラズマ中の Br ラジカル密度が変化したものと考えられる。HBr プラズマ中での各材料のエッチング速度は一般に Si>SiN>SiO<sub>2</sub> の順に大きく<sup>(30)(31)</sup>、本研究での Br ラジカル密度の順である HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ/HBr/Ar プラズマの関係と一致する。

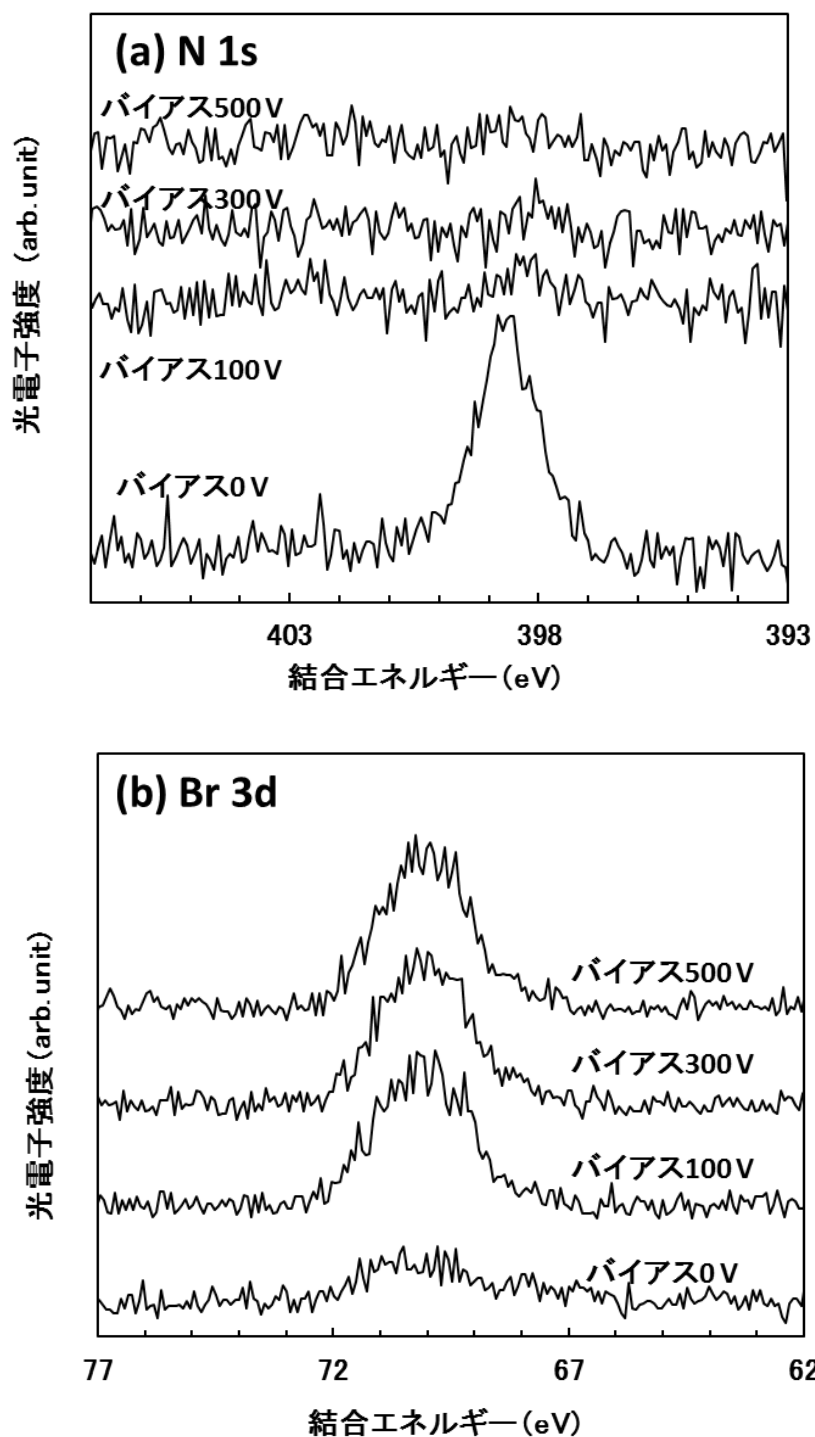


図 4-11 HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面の XPS スペクトル  
 (a) N(1s)ピーク (b) Br(3d)ピーク  
 (HBr/Ar/N<sub>2</sub>=120/40/10 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)



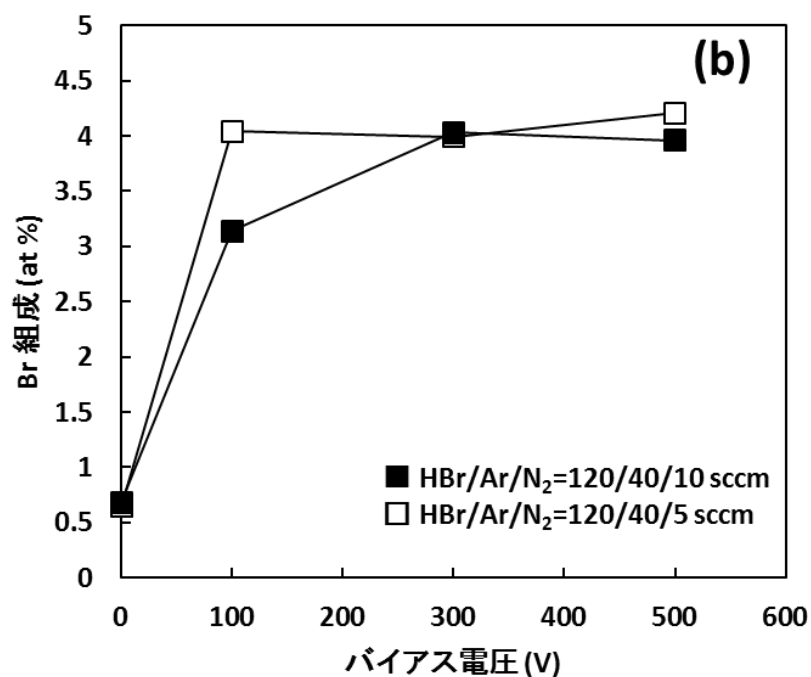
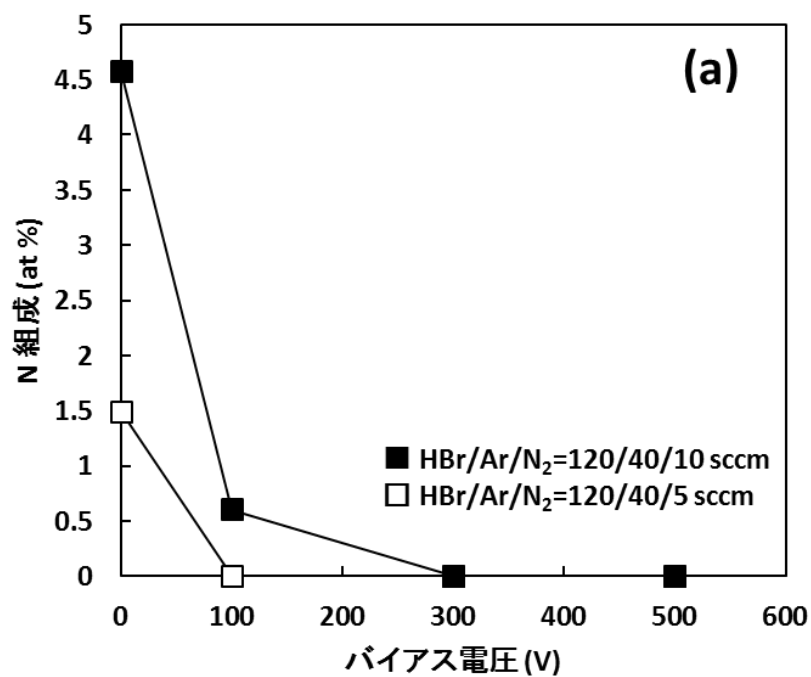


図 4-12 HBr/Ar/N<sub>2</sub>プラズマに暴露した Si 表面の組成 XPS

(a) N 組成 (b) Br 組成

(HBr/Ar/N<sub>2</sub>=120/40/10 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

#### 4-4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での Br ラジカル密度変化

上記のように添加ガスとバイアス印加によって Si 表面に形成される反応層が変わり、エッチング速度と Br ラジカル密度が変化していることが分かった。そこで次に酸化および窒化反応が起こりにくく、且つエッチング速度も小さい材料である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に着目し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での Br ラジカル密度変化を測定した。図 4-13 は表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250 nm) をスパッタ成膜した Si 基板をステージに設置し、Br ラジカル密度のバイアス電圧依存性を測定した結果である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上でも Si 基板上での結果と同様に、バイアス電圧が増加すると Br ラジカル密度が減少する傾向があった。しかしながら、HBr/Ar プラズマと HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマとの間で Br ラジカル密度にほとんど差が見られなかった。反応性が高い Si とは異なり Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では O<sub>2</sub> 添加による表面状態の変化が生じなかったためと考えられる。

ここで興味深いのは、HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマにおいて比較すると、Si 基板上(図 4-4)に比べて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での Br ラジカル密度が低かった点である。HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマでは Si 上に SiO<sub>2</sub> 層が形成されるが(図 4-8、図 4-9)、HBr プラズマでエッチングを行う時の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 選択比は 1~3.9 であり<sup>(32)(33)</sup>、エッチング速度は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> とでほぼ同じである。このため Br ラジカル密度の差を、材料によるエッチング速度差で説明することは難しい。Kota ら<sup>(34)</sup>は各種材料上での Br ラジカルの再結合率を測定し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での Br ラジカルの再結合率は SiO<sub>2</sub> 上でのそれに比べて大きくなることを示している。このことから基板材料による Br ラジカル密度の変化は、材料表面での再結合率の差によって生じたものと考えられる。

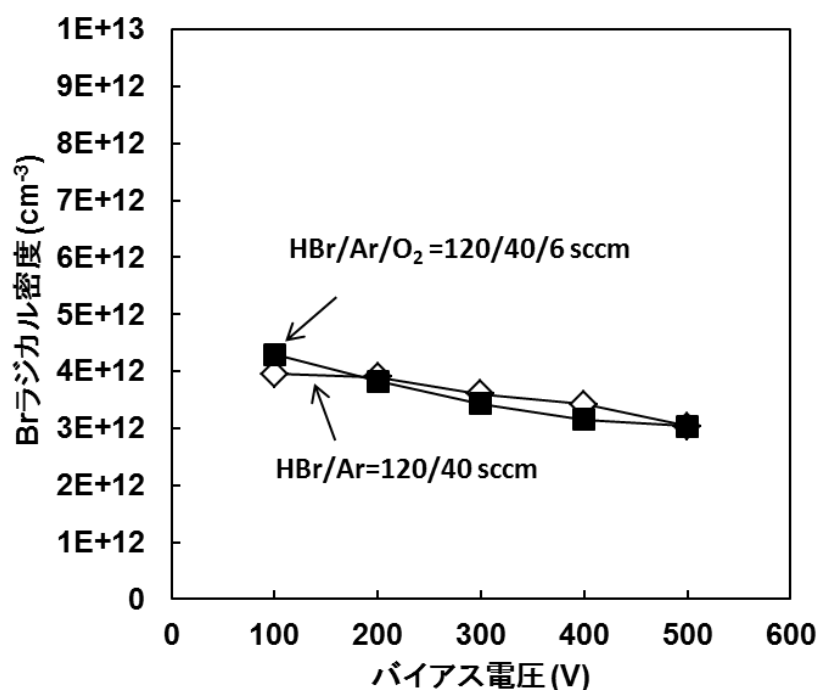


図 4-13  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上での Br ラジカル密度のバイアス電圧依存性  
(Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, Ts=40°C)

#### 4-5 まとめ

本章では出現質量分析法を用いて誘導結合型 HBr プラズマ中の Br ラジカル密度を測定した。従来から評価されている RF 電力依存性に加えて、RIE プロセスにおいて重要なパラメータであるバイアス電圧と添加ガスの効果について調査を行った。また同時に HBr プラズマに暴露した Si 表面の XPS 表面分析も行ない、以下の結果が得られた。

- (1) HBr/Ar プラズマ中の Br ラジカル密度は、印加する RF 電力の増加とともに増加する傾向があるが、高 RF 電力印加時には Br ラジカル密度はほとんど変化しなくなる。
- (2) Si 基板上的 HBr/Ar プラズマ、HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ、および HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマでは、いずれもバイアス電圧の増加に従って Br ラジカル密度が減少する傾向がみられた。このときの Br ラジカル密度は HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar プラズマの順で大きかった。エッチング速度の関係である HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ

ラズマ<HBr/Ar/N<sub>2</sub>プラズマ<HBr/Ar プラズマの順によく対応することから、エッチング速度の差によって Br ラジカル密度が変化するものと考えられる。

- (3) HBr プラズマに暴露した Si 表面には、HBr/Ar プラズマでは SiBr<sub>x</sub>、HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマでは SiBr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 反応層が形成されていた。SiBr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> の組成はバイアス電圧の増加に伴って SiO<sub>2</sub> に近くなった。また HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ中ではバイアス印加がないときには SiBr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 反応層が形成されていたが、バイアス印加時には N はほとんど確認できず SiBr<sub>x</sub> が形成された。

- (4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を成膜した Si 基板上での Br ラジカル密度は、Si 基板上と同様にバイアス電圧が増加すると減少する傾向が見られたが、Si 基板上での結果と異なり HBr/Ar プラズマと HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマとの間でほとんど差がみられなかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Si とは異なり O<sub>2</sub> 添加による表面変化が生じにくいためと考えられる。また HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマでは Si 基板上と比べて Br ラジカル密度が低下していた。これは Si 基板上に形成された SiO<sub>2</sub> に比べて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はより高いラジカル再結合率を有する材料であるためと推測される。

以上のように HBr プラズマ中の Br ラジカル密度および Si エッチング速度は、基板の表面状態の変化に大きく依存することがわかった。次章では材料表面での Br ラジカル反応挙動についてさらに詳細な調査を行い、表面における Br ラジカル反応機構を考察する。

## 参考文献

- (1) 辰巳哲也: プラズマ・核融合学会誌, 83(4) (2007) 325.
- (2) 林康明編: 最新プラズマプロセスモニタリング技術と解析・制御, リアライズ社 (1997).
- (3) J. S. Jan, J. Ding, J. W. Taylor, and N. Hershkowitz: Plasma Source Sci. Technol. 3 (1994) 154.
- (4) K. Maruyama, A. Sasaki, and T. Goto: J. Phys. D26 (1993) 199.
- (5) S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, and K. Yoneda: J. Appl. Phys. 90 (2001) 5497.
- (6) J. P. Booth, G. Hangcock, and N. D. Perry: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 318.
- (7) H. Kojima, H. Toyoda, and H. Sugai: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1292.
- (8) H. Sugai and H. Toyoda: J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1193.
- (9) 菅井秀郎: プラズマ・核融合学会誌, 71(3) (1995) 191.
- (10) M. Vinodkumar, R. Dave, H. Bhutadia, and B. K. Antony: Int. J. Mass Spectrom. 292 (2010) 7.
- (11) A. Smirnov, A. Efremov, and V. I. Svetsov: Russ. Microelectron. 39 (2010) 366.
- (12) A. Efremov, B. G. Choi, S. Nahm, H. W. Lee, N. K. Min, and K. H. Kwon: J. Korean Phys. Soc. 52 (2008) 48.
- (13) A. Efremov, Y. Kim, H. W. Lee, and K. H. Kwon: Plasma Chem. Plasma Process, 31 (2011) 259.
- (14) K. H. Kwon, A. Efremov, M. Kim, N. K. Min, J. Jeong, and K. Kim: J. Electrochem. Soc. 157 (2010) H574.
- (15) R. J. Belen, S. Gomez, M. Kiehlbauch, and E. S. Aydil: J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 350.
- (16) G. Cunge, M. Fouchier, M. Brihoum, P. Bodart, M. Touzeau, and N. Sadeghi: Appl. Phys. 44(12) (2011) 122001.
- (17) S. I. Chou, D. S. Baer, and R. Hanson: J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 477.
- (18) K. Nishikawa, T. Oomori, K. Ono, and M. Tuda: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 2421.
- (19) T. D. Bestwick and G. S. Oehrlein: J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 1696.
- (20) M. Nakamura, K. Koshino, and J. Matsuo: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1999.
- (21) C. C. Cheng, K. V. Guinn, and V. M. Donnelly: J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996)

85.

- (22) 斧高一、高橋和生、江利口浩二: プラズマ・核融合学会誌, 85(4) (2009) 185.
- (23) Y. R. Luo: Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC press (2007).
- (24) K. Koshino, J. Matsuo, and M. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3063.
- (25) 吉原一紘: 入門表面分析, 内田老鶴圃 (2003).
- (26) N. Nakazaki, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: Dry Process Int. Symp. 2013, p159.
- (27) Gottlieb S. Oehrlein, Gerrit M. W. Kroesen, and J. Lennart Lindstrom: J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 3092.
- (28) J. Joseph, Y. Z. Hu, and E. A. Irene: North Carolina Univ. at Chapel Hill Dept. of Chemistry, No. TR-45.
- (29) S. Tachi and S. Okudaira: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 459.
- (30) G. Y. Yeom, Y. Ono, and T. Yamaguchi: J. Electrochem. Soc. 139(2) (1992) 575.
- (31) D. R. Sparks: J. Electrochem. Soc. 139(6) (1992) 1736.
- (32) S. Tegen and P. Moll: J. Electrochem. Soc. 152 (2005) G271.
- (33) D. P. Kim, G. H. Kim, J. C. Woo, H. J. Kim, C. I. Kim, C. I. Lee, S. K. Lee, T. W. Jung, S. C. Moon, and S. W. Park: J. Korean Phys. Soc. 54 (2009) 934.
- (34) G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves: J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 282.

## 第5章 Br ラジカルの表面反応機構

### 5-1 はじめに

#### 5-1-1 実験概略

第4章で述べたように、HBr プラズマ暴露による Si 表面状態の変化が、エッチング速度や Br ラジカル密度に影響を与えることがわかった。本章では基板表面における Br ラジカルの損失過程の理解をさらに深めるため、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の測定を行った。

プラズマ中に存在するラジカルの減衰時定数および表面反応確率の測定は、これまでに、 $\text{CF}_x$  ラジカル<sup>(1)-(6)</sup>、F ラジカル<sup>(4)</sup>、 $\text{SiH}_3$  ラジカル<sup>(7)</sup>、 $\text{CH}_x$  ラジカル<sup>(8)(9)</sup>、H ラジカル<sup>(10)</sup>、Cl ラジカル<sup>(10)(11)</sup>、BCl ラジカル<sup>(12)</sup>などでなされている。しかしながら、Br ラジカルについては Bodart<sup>(11)</sup>らの報告があるものの、RIE プロセスにおいて重要となる添加ガスやバイアス印加の効果までは評価されておらず、表面反応機構を明らかにしていく上で、十分なデータが得られているとは言えない。

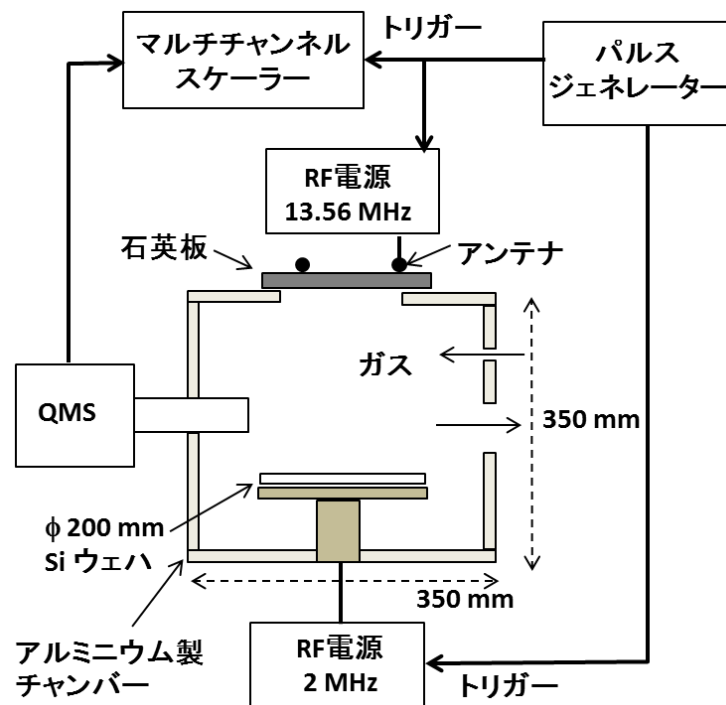


図 5-1 減衰時定数および表面損失確率の測定で用いた装置の概略

本研究における Br ラジカル減衰時定数および表面損失確率の測定は、図 5-1 に示すような試験チャンバーを用いて行った。基本的な構造は図 2-1 に示した量産 RIE 装置と同じである。

マスフローコントローラーを通して流量比を HBr (14 sccm)/Ar (2 sccm)/O<sub>2</sub> (0~4 sccm)/N<sub>2</sub> (0~4 sccm)とした混合ガスをアルミニウム製チャンバーに導入し、ゲートバルブの開閉により圧力を一定 (50 mTorr)に維持した。パルスジェネレーターでパルス化した電力 (13.56 MHz, 500 W)を石英板上の 1 ターンアンテナ (直径 100 mm)に供給しプラズマを生成した。パルスジェネレーター制御による RF 電力の供給は、周波数 11 Hz、Duty 比 20%の条件で繰り返し行った。同様にパルス化した電力 (2 MHz, V<sub>pp</sub>=1.2 kV)をチャンバー下方に位置するステージにも供給し、Si 基板にバイアスを印加した。バイアス電圧は Peak to Peak 値を制御して印加した。このときの QMS 信号をマルチチャンネルスケーラーで積算させ、放電 OFF 後の Br ラジカル信号強度の時間変化を観察した。Si 基板温度は赤外線放射温度計でモニタリングを行いながら、ステージ中に流す冷却水で一定(60, 80°C)に制御した。

減衰時定数 $\tau$ は、放電 OFF 後の Br 信号強度が放電 ON 時の強度の 1/e 倍に減少するまでに要した時間と定義した。高圧条件下でのガス粒子の拡散は減衰時定数 $\tau$ に影響を与えるため、より正確な減衰時定数を導出するには拡散時定数 $\tau_D$ を考慮する必要がある。ガス粒子の拡散係数  $D$ は  $D=A^2/\tau_D$ の関係がある。ここで  $A$ はチャンバーサイズであり、 $A=kTM/v_m$ の関係を持つ<sup>(13)</sup>。ここで  $k$ は Boltzmann 係数、 $T$ はガス温度、 $M$ はガス粒子の質量、 $v_m$ は運動量変換衝突周波数である。 $v_m$ はガス圧力に比例するため、拡散時定数 $\tau_D$ もガス圧力に対して直線的な依存性を持つ。事前に減衰時定数 $\tau$ の圧力依存性を測定し、ガス圧力 50 mTorr のときの拡散時定数 $\tau_D$ は 4 ms であることを確認した。そこで本研究での減衰時定数 $\tau_m$ は、測定された値 $\tau$ から拡散時定数 4 ms を差し引いた値とした。また表面損失確率 $\gamma$ は、上記のようにして導出した $\tau_m$ から、以下の式を用いて導出した<sup>(10)</sup>。

$$\gamma = \frac{4V}{\tau_m A v_{th} + 2V} \quad (5-1)$$

ここで  $A$ はチャンバーの面積、 $v_{th}$ は熱速度、 $V$ はチャンバー体積である。ラジカルの消失は基板表面とチャンバー壁表面で起こるため、 $A$ はチャンバー壁面積  $A_w$ と Si 基板の面積  $A_{Si}$ に分けられる。それぞれの表面における Br ラジカルの減衰時定数を  $\tau_w$ 、 $\tau_{Si}$ 、また表面損失確率を  $\gamma_w$ 、 $\gamma_{Si}$  とすると減衰時定数 $\tau_m$ との間には以下の関係が成り立つ。



$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_w} + \frac{1}{\tau_{Si}} = \frac{(A-A_{Si})v_{th}\gamma_w}{2(2-\gamma_w)V} + \frac{A_{Si}v_{th}\gamma_{Si}}{2(2-\gamma_{Si})V} \quad (5-2)$$

Si 表面における  $\tau_{Si}$  および  $\gamma_w$  を求めるためには、事前にチャンバー壁表面での  $\tau_w$  と  $\gamma_w$  を知る必要がある。そこで本研究では、チャンバー壁材料 (Al の自然酸化膜) と同じ  $Al_2O_3$  膜を成膜した基板をステージに設置した状態 (式(5-2)において  $A_{Si}=0$ ) で  $\tau_w$  と  $\gamma_w$  を導出した後、基板を Si 基板に換え測定を行うことで Si 表面における  $\tau_{Si}$  および  $\gamma_{Si}$  を評価した。

### 5-1-2 実験装置のプラズマ基本特性評価

まず本装置における HBr プラズマの基本特性を評価するため、表面波プローブによる電子密度測定を行った<sup>(14)・(16)</sup>。表面波プローブ法では、誘電体チューブを介してプラズマ中に挿入された同軸ケーブルが測定アンテナとして用いられる。このアンテナにネットワークアナライザから周波数を掃引しながら微小パワーを送信する。このときアンテナ周囲に発生する電磁界によってプラズマと誘電体チューブの界面には表面波が励起され、以下の式(5-3)および(5-4)を満足する周波数のときプローブ先端に強い定在波が共鳴的に形成される。その結果、アンテナからネットワークアナライザに戻ってくるパワーは減少することとなる。このようにして反射率  $\Gamma=P_{ref}/P_m$  の減少が起きる吸収周波数  $\omega_{sw}$  を観察することで電子密度を導出できる。

$$\omega_{sw} = \omega_p / (1 + \epsilon_d)^{\frac{1}{2}} \quad (5-3)$$

ここで  $\epsilon_d$  はチューブ材料の誘電率である。本研究ではチューブに石英管を用いており 3.78 の値を持つ。また  $\omega_p$  は電子プラズマ角周波数であり、次式の関係がある。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (5-4)$$

ここで  $e$  は電子の電荷量、 $n_e$  は電子密度、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $m_e$  は電子の質量である。

図 5-2 は本手法で電子密度を測定した結果である。プラズマ生成は HBr (105 sccm) をチャンバー中に導入し、RF 電力 400 W、ガス圧力 25 mTorr、バイアス印加なしの条件で行った。測定はチャンバー上部の石英板から 3 mm および 20 mm 離れた位置において、誘導結合型プラズマ生成用アンテナ (直径 100 mm) の中心からの距離を変えながら実施した。図からわかる通り、電子密度はアンテナ付近で高くなる傾向が見られた。

石英板からの距離が 3 mm のときには最大で  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  となった。これは量産 RIE 装置で得られた HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm) プラズマにおける電子密度(図 3-1, 図 3-2) に比べて 1 オーダーほど高い値である。Efremov らが示したデータでは<sup>(17)(18)</sup>、HBr プラズマ中へ 20~30% の Ar 添加を行うと電子密度が約 1.5 倍に上昇しており、ガス組成に着目しても本測定で得られた値は大きい。この要因としては、電子密度の測定を行ったチャンバー位置の差異が挙げられる。量産用 RIE ではプラズマ形成用アンテナから 100 mm 以上離れた箇所で測定を行ったのに対し、本実験ではアンテナから最小で 3 mm の位置において測定を実施している。このように誘導電界による電離が起きやすいアンテナ近傍で測定を実施したため、高い電子密度になったものと考えられる。

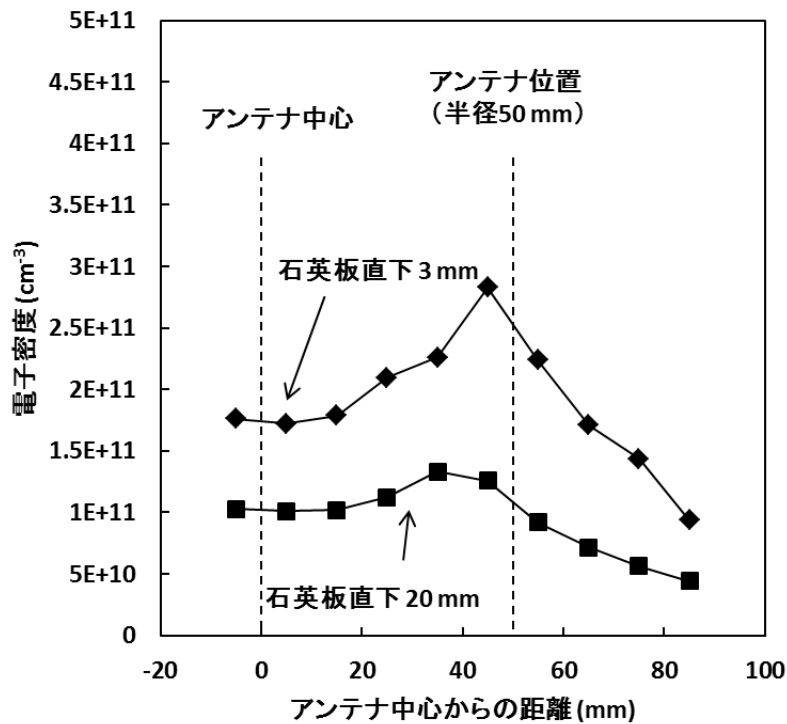


図 5-2 表面波プローブによる電子密度測定の結果  
(HBr=105 sccm, Pr=25 mTorr, Pw=400 W,  $V_B=0$  V)

## 5-2 バイアス印加時の Br ラジカル減衰時定数と表面損失確率の測定

図 5-3 は HBr (14 sccm)/Ar (2 sccm) プラズマ中への O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> の添加量を変えて測定した、Si 表面における Br ラジカル減衰時定数と表面損失確率である。ここでは Si 基板に掛けるバイアス電圧は一定 (V<sub>pp</sub>=1.2 kV) とした。図より O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> が添加されない場合には、Br ラジカル減衰時定数は 8ms であったが、O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> が添加されると増加する傾向がみられ、4 sccm 添加時には HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマで 18 ms、HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマで 16 ms まで増大していた。このとき HBr/Ar プラズマにおける表面損失確率は 0.42 であったのに対し、O<sub>2</sub> 添加 (4 sccm) 時には 0.05、N<sub>2</sub> 添加 (4 sccm) 時には 0.13 まで低下していた。Br ラジカル表面損失確率の大きさは、HBr/Ar プラズマ > HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ > HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ の順であり、この結果は第 4 章で示した添加ガスによる Br ラジカル密度と Si エッチング速度の変化をよく説明している。また XPS 分析で評価した Si 表面の Br 組成の順 (図 4-9、図 4-13) にも一致し、矛盾しない。

ここでラジカル密度変化と Si 表面における Br ラジカル損失との関係性を確認するため、量産 RIE 装置におけるラジカル密度測定の結果 (第 4 章) と、本実験で求めた表面損失確率の関係について、以下のような考察を行った。

プラズマ中での Br ラジカル生成速度を  $G$ 、プラズマ中での損失反応および排気によるラジカル消失速度を  $L$ 、基板およびチャンバー壁表面への Br ラジカルフラックスを  $\Gamma$  とすると、体積  $V$  のチャンバーにおける Br ラジカル密度の時間変化には以下の関係が成り立つ。なお、単純化するため  $G$  および  $L$  はプラズマ状態によらず一定であると仮定する。

$$V \frac{dn_{Br}}{dt} = GV - LV - \Gamma A_w - \Gamma A_{Si} \quad (5-5)$$

ここで  $\Gamma$  には式(5-6)の関係があるので<sup>(13)(19)</sup>、式(5-5)は式(5-7)のように書き換えられる。

$$\Gamma = \frac{\gamma}{2(2-\gamma)} v_{th} n_{Br} \quad (5-6)$$

$$\frac{dn_{Br}}{dt} = G - L - \frac{v_{th} n_{Br}}{2V} \left\{ \left( \frac{\gamma_w}{2-\gamma_w} \right) A_w + \left( \frac{\gamma_{Si}}{2-\gamma_{Si}} \right) A_{Si} \right\} \quad (5-7)$$

定常状態ではラジカル生成速度と損失速度が等しくなり  $\frac{dn_{Br}}{dt} = 0$  となるので、ラジカル密度  $n_{Br}$  は式(5-8)として表される。

$$n_{Br} = \frac{2V(G-L)}{v_{th}} \left\{ \left( \frac{\gamma_w}{2-\gamma_w} \right) A_w + \left( \frac{\gamma_{Si}}{2-\gamma_{Si}} \right) A_{Si} \right\}^{-1} \quad (5-8)$$

ここで HBr/Ar プラズマ中でのラジカル密度を  $n_{Br,Ar}$ 、HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ中でのラジカル密度を  $n_{Br,O_2}$  として、その密度比  $n_{Br,O_2}/n_{Br,Ar}$  を求める。式(5-8)に第 4 章のラジカル密度測定で用いた量産用 RIE 装置のチャンバー壁面積  $A_w$  (1884 cm<sup>2</sup>)、Si 基板の面積  $A_{Si}$  (314 cm<sup>2</sup>)、そして本試験で測定した表面損失確率を代入して  $n_{Br,O_2}/n_{Br,Ar}$  を求めると、図 5-3 において O<sub>2</sub> 添加量 2 sccm のときの表面損失確率を代入した場合には 2.1、O<sub>2</sub> 添加量 4 sccm のときの値を代入した場合には 3.0 の値が得られる。

一方、量産 RIE 装置で得られた HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm) プラズマと HBr (120 sccm)/Ar (40 sccm)/O<sub>2</sub> (6 sccm) プラズマにおける Br ラジカル密度比  $n_{Br,O_2}/n_{Br,Ar}$  を図 4-4 の結果から求めると、2.1(バイアス電圧 500 V 時)となり上記の値によく一致する。この結果は試験装置における表面損失確率の測定結果の妥当性を示すと同時に、Br ラジカル密度と Si 表面における Br ラジカル損失との間に強い関係性があることを示している。

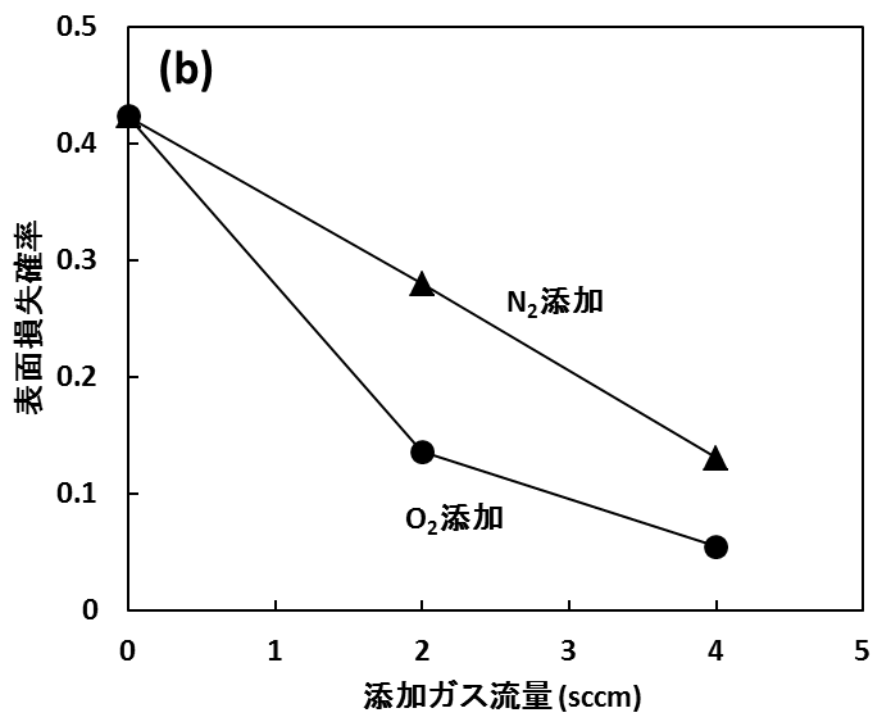
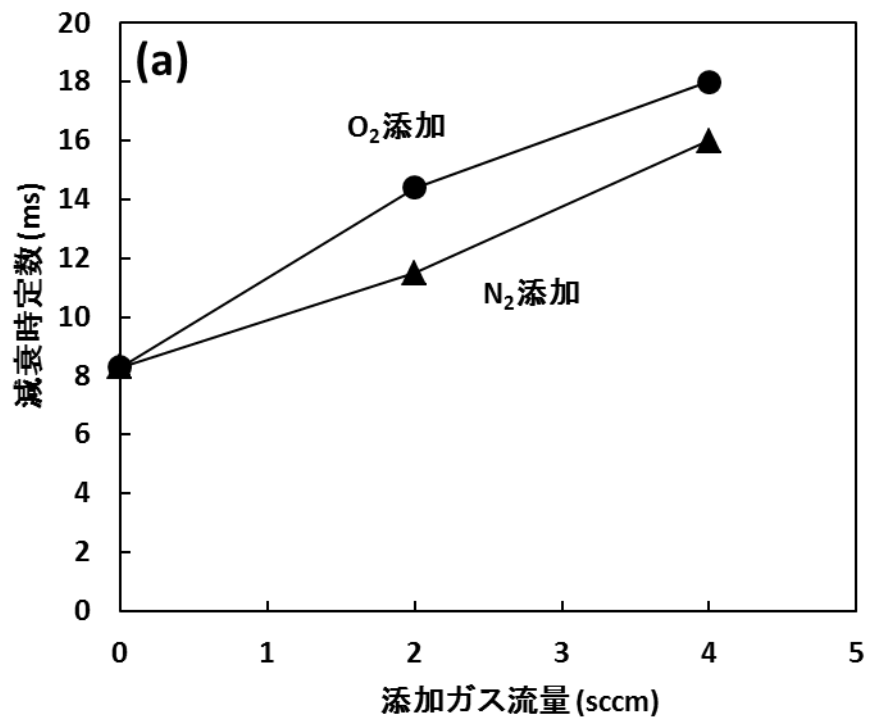


図 5-3 Si 表面における減衰時定数と表面損失確率の添加ガス流量依存性

(a) 減衰時定数 (b) 表面損失確率

(P<sub>w</sub>=500 W, V<sub>B</sub>=1.2 kV, HBr/Ar=14/2 sccm, Pr=50 mTorr)

以上の結果から、バイアス印加時に生じる **Br** ラジカル密度の変化は、**Si** 表面で消費される **Br** ラジカル量の差によって生じているものと考えられる。

しかしながら、バイアスが印加されない場合には **Si** エッチングはほとんど進行しないため、無バイアス条件での **Br** ラジカルはこれとは異なる挙動を示すことが予測される。バイアスが印加されない状態は、**RIE** プロセスにおいてはチャンバー壁表面での状態に近く、プロセス理解を進める上ではそのような無バイアス下でのラジカル挙動の調査も必要である。一般的な **RIE** プロセスにおいてチャンバー壁の状態は、その温度をパラメータとして制御がなされている。そこで本研究では、無バイアス条件下における **Br** ラジカル挙動の温度依存性について調査を進めることとした。しかし、実験で用いている量産用 **RIE** チャンバーは容積が大きいため、精度の高い温度制御を行いながら試験を実施することが困難であった。そこで本研究では、ステージに設置した **Si** 基板にバイアスを印加せず基板温度のみを変える試験を行い、チャンバー壁表面を模擬的に再現することとした。

### 5-3 無バイアス下での **Br** ラジカル挙動

図 5-4 は第 3 章および第 4 章で用いた量産 **RIE** 装置において、**HBr** (120 sccm)/**Ar** (40 sccm)プラズマおよび **HBr** (120 sccm)/**Ar** (40 sccm)/**O<sub>2</sub>** (6 sccm)プラズマ中の **Br** ラジカル密度の基板温度依存性を測定した結果である。ここでは **Si** 基板に印加するバイアス電圧を 0 V、300 V、500 V と変化させた。**HBr/Ar** プラズマ、**HBr/Ar/O<sub>2</sub>** プラズマともにバイアスを印加すると、バイアス電圧の増加に従って **Br** ラジカル密度は減少していたが、基板温度による変化はほとんど見られなかった。一方でバイアスが印加されない場合には、バイアスが印加された場合に比べて **Br** ラジカル密度は高くなるが、基板温度の上昇に従って **Br** ラジカル密度は減少する傾向が見られた。

バイアス電圧の増加によるラジカル密度の減少は、エッチング速度の増加による **Br** ラジカル消費量の増大によって説明することができる。しかしながら、バイアスが印加されない場合には基板温度に依存せず **Si** エッチングはほとんど進行しないことから(図 3-9)、基板温度上昇による **Br** ラジカル密度の低下を、エッチング進行による **Br** ラジカル消費で説明することはできない。

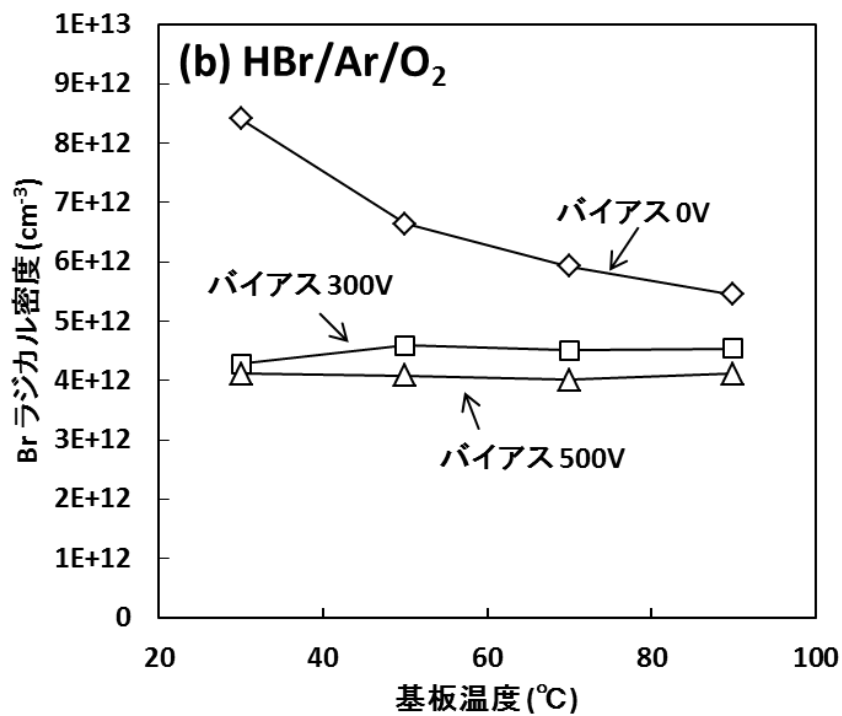
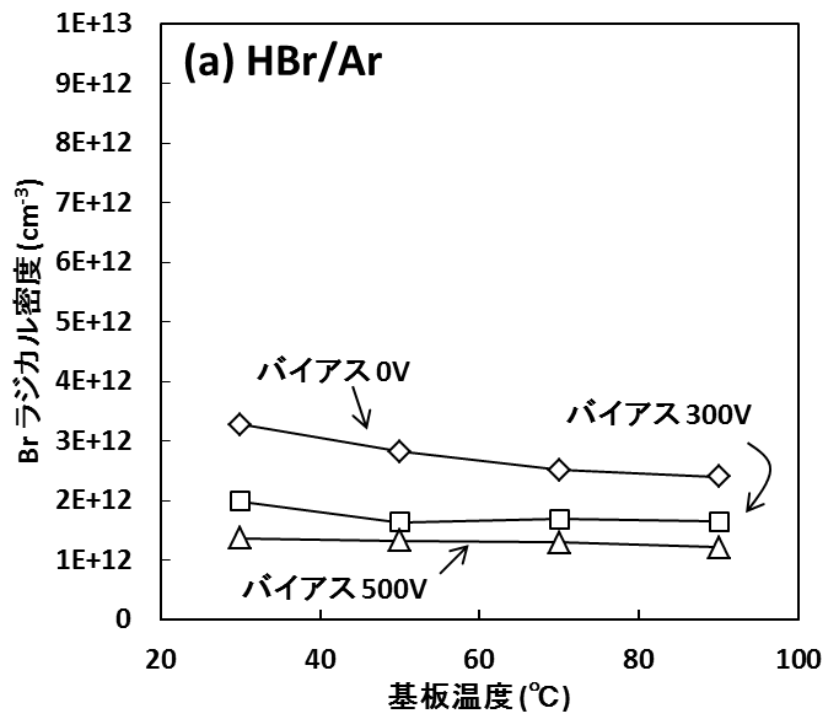


図 5-4 Br ラジカル密度の基板温度依存性

(a) HBr/Ar プラズマ (b) HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ

(HBr/Ar/O<sub>2</sub>=120/40/0~6 sccm, Pw=1000 W, Pr=30 mTorr)

さらに考察を進めるため、試験装置でバイアスを印加しない Si 基板表面における Br ラジカルの減衰時定数および表面損失確率を測定した。図 5-5 は HBr (14 sccm)/Ar (2 sccm) プラズマで測定した結果であるが、基板温度を 60°C から 80°C に上昇させると 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。これは図 5-4 の Br ラジカル密度変化の傾向とも一致する。

ここで式(5-8)を用いてラジカル密度を算出し、測定結果の妥当性を確認する。バイアスを印加せずに基板温度を 60°C としたときの Br ラジカル密度を  $n_{\text{Br},60^\circ\text{C}}$ 、基板温度 80°C としたときの Br ラジカル密度を  $n_{\text{Br},80^\circ\text{C}}$  として、ラジカル密度比  $n_{\text{Br},60^\circ\text{C}}/n_{\text{Br},80^\circ\text{C}}$  を求める。式(5-8)に量産用 RIE 装置のチャンバー壁面積  $A_w$  (1884 cm<sup>2</sup>)、Si 基板の面積  $A_{\text{Si}}$  (314 cm<sup>2</sup>)、そして本試験で測定した表面損失確率を代入して  $n_{\text{Br},60^\circ\text{C}}/n_{\text{Br},80^\circ\text{C}}$  を求めると 1.2 の値が得られる。一方、図 5-4(a)の結果から  $n_{\text{Br},60^\circ\text{C}}/n_{\text{Br},80^\circ\text{C}}$  を求めると 1.1 となり、この値によく一致する。なお、図 5-4(a)の基板温度 60°C および 80°C における Br ラジカル密度はそれぞれ、50°C と 70°C の密度の平均値と、70°C と 90°C における密度の平均値とした。

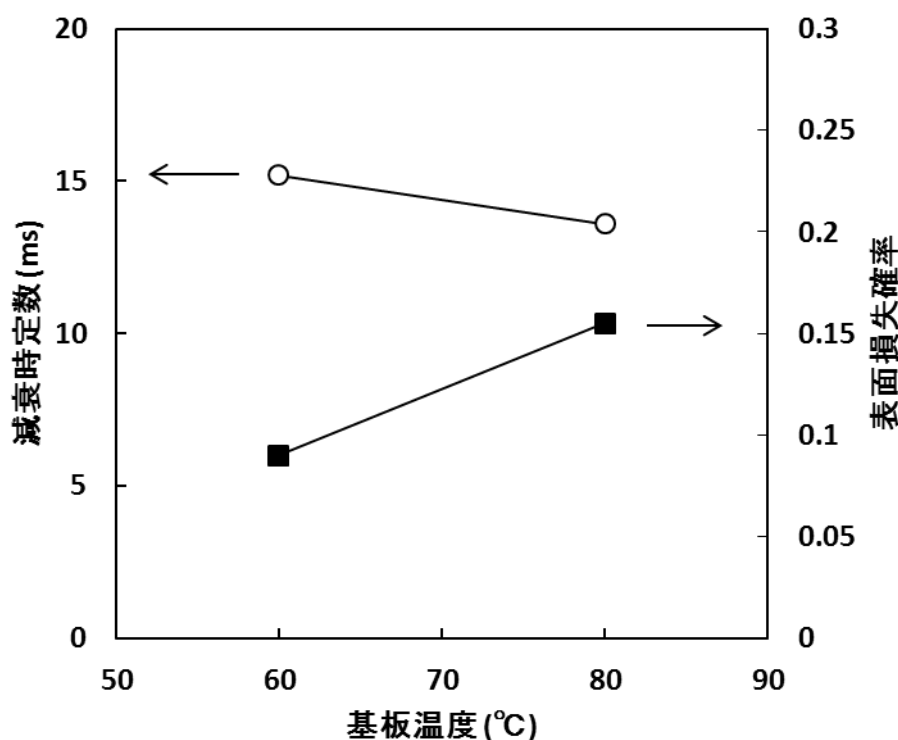


図 5-5 Si 基板表面における減衰時定数および表面損失確率の基板温度依存性  
( $P_w=500$  W, HBr/Ar=14/2 sccm,  $P_r=50$  mTorr,  $V_B=0$  V)



基板温度の変化によって Br ラジカル密度と表面損失確率が変化した要因を調べるため、次に XPS 表面分析を行った。図 5-6 は量産用 RIE 装置において、バイアスを印加せずに HBr/Ar プラズマに暴露した Si 表面の XPS スペクトルである。ここで Si 基板温度は 50°C、70°C、90°C としてサンプルを作製した。図から分かる通り、Si ピークおよび Br ピークが観察され、Si 表面にはバイアス印加時と同様に SiBr<sub>x</sub> 層が形成されていた。ここで興味深い特徴は、Si ピーク、Br ピークともに基板温度による変化がほとんど見られない点である。これは表面状態の変化によって Br ラジカルの密度と表面損失確率が変化したのではないことを意味し、基板加熱によって基板表面における Br ラジカルの再結合反応が促進されていることを示唆する結果である。

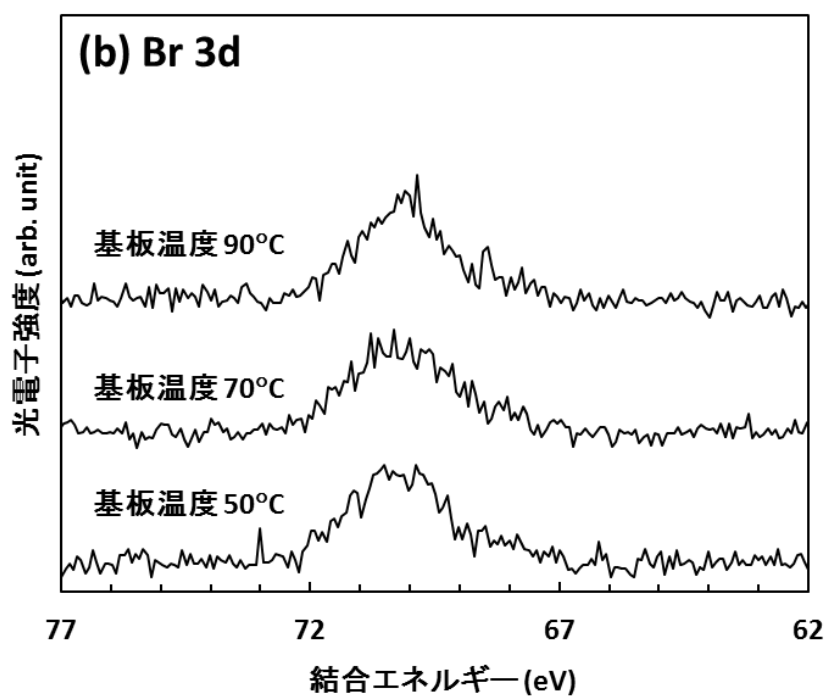
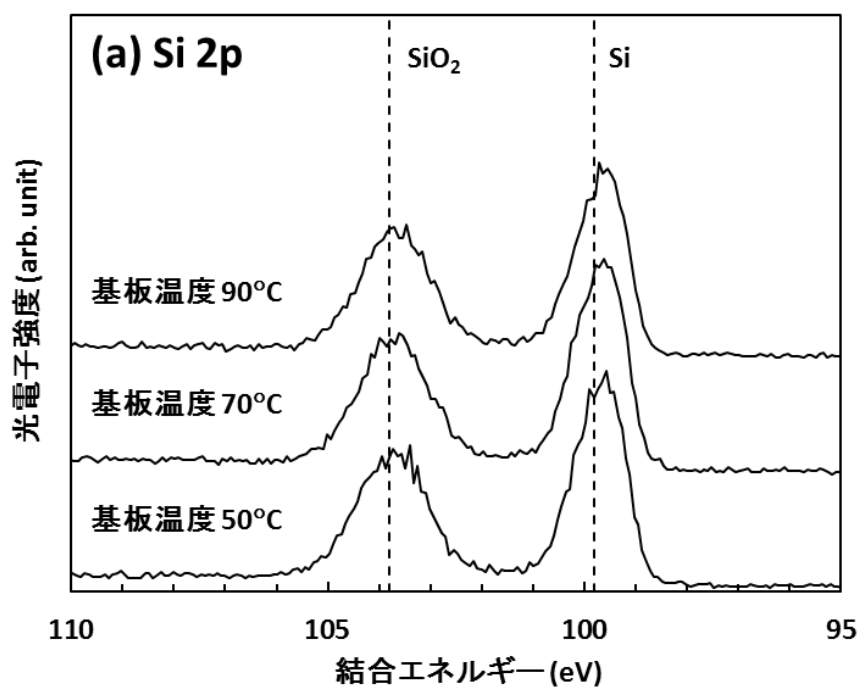
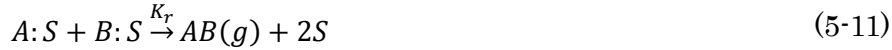


図 5-6 HBr/Ar プラズマに暴露した Si 表面の XPS スペクトル  
 (a) Si 2p ピーク (b) Br 3d ピーク  
 (HBr/Ar=120/40 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W,  $V_B=0$  V)

基板表面で起きるラジカルの再結合反応モデルとしては、基板表面上に吸着したラジカル A が同じく表面に吸着したラジカル B と再結合する L-M (Langmuir-Hinshelwood) 型モデルと、基板表面に吸着したラジカル A にプラズマ中から気相拡散してくるラジカル B が直接衝突して再結合が起こる E-R (Eley-Rideal) 型モデル、の 2 種類が考えられる<sup>(13)(20)</sup>。プロセスプラズマのように低圧条件においてラジカル A とラジカル B が結合する場合を考えると、L-H 型モデルでは式(5-9)および式(5-10)で表される各ラジカルの基板表面への吸着反応と、式(5-11)で表される基板表面におけるラジカル同士の結合反応が起きる。



ここで  $S$  は基板表面の吸着サイト、 $K$  は各反応における反応速度係数を示している。このときの反応速度は以下の式(5-12)で表される。

$$R_{AB} = K_r \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{d1}K_{d2}} n_0^2 n_{AS} n_{BS} \quad (5-12)$$

ここで  $n_0$  は吸着サイトの面密度、 $n_{AS}$ 、 $n_{BS}$  はラジカル A および B の基板表面における気相密度である。一方 E-R 型モデルでは、式(5-9)と式(5-10)による吸着反応の他に、以下の結合反応が起きる。



このときの反応速度は、

$$R_{AB} = K_r \frac{K_{a1}}{K_{d1}} n_0' n_{AS} n_{BS} \quad (5-14)$$

となる。

一般に材料表面への気体粒子の吸着反応は発熱反応であり、今回のように基板を加熱

する場合には進行しにくくなる。そのため基板加熱時には、式(5-9)および(5-10)においては、表面からのラジカル脱離反応が進むこととなり  $K_{d1}$ 、 $K_{d2}$  が増加することが推測される。このため、基板加熱によるラジカル再結合速度  $R_{AB}$  の増加は、E-R 型モデル、L-H 型モデルともに再結合反応速度係数  $K_r$  の増加に大きく依存するものと考えられる。

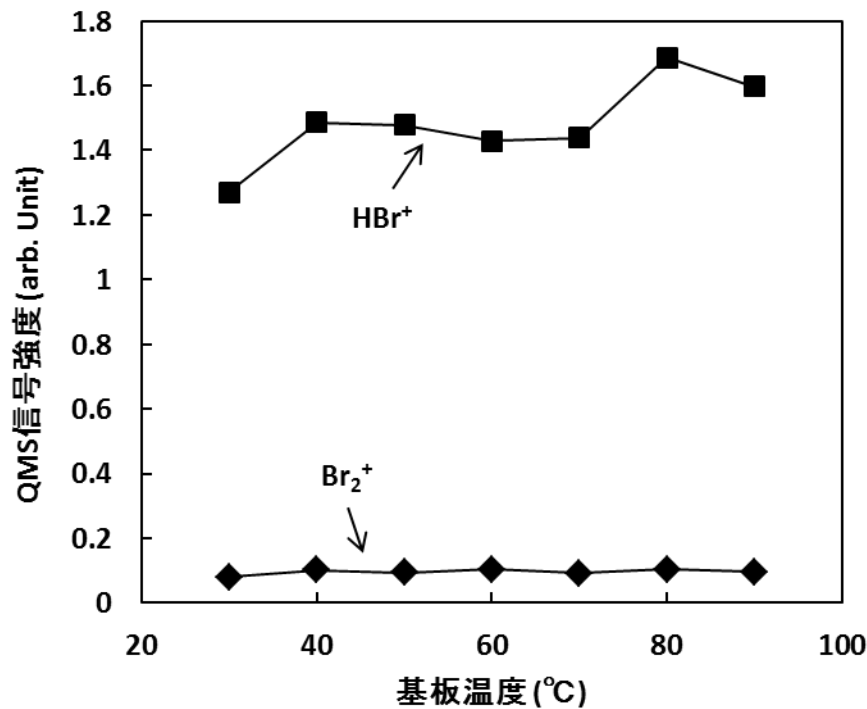


図 5-7 QMS 信号強度の基板温度依存性  
(HBr/Ar=120/40 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, V<sub>B</sub>=0 V)

図 5-7 は QMS の HBr 信号強度と Br<sub>2</sub> 信号強度を、基板温度に対してプロットしたグラフであるが、Br<sub>2</sub> 信号は温度に対してほとんど変化しないのに対して、HBr 信号強度は増加する傾向が見られた。これは基板温度の上昇によって Br+Br→Br<sub>2</sub> 反応よりも、Br+H→HBr 反応が促進されていることを示唆する結果である。

仮に L-H 型モデルで反応が進行した場合には、基板の加熱によって基板表面に吸着した H ラジカルと Br ラジカルとの結合反応が促進され、再結合が起きるモデルが考えられる。一方 E-R 型モデルの場合、HBr プラズマ中でのラジカル密度の関係は  $n_{Br}/n_H \approx 10^{(17)(18)(21)(22)}$  であることから、式(5-13)の B(g)としてはプラズマ中の Br ラジカルが考えられる。さらに式(5-13)における表面吸着ラジカル A:S について考察する。表面に付着するラジカルのフラックス  $\Gamma_{ad}$  は、熱速度を  $v_{th}$ 、付着係数を  $s$ 、ラジカル密度を  $n$  とすると、以下の式で表される<sup>(13)</sup>。

$$\Gamma_{ad} = \frac{1}{4} s v_{th} n = \frac{1}{4} s n \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (5-15)$$

ここで  $k$  はボルツマン定数、 $T$  はガス温度、 $M$  はラジカルの原子量である。Br ラジカルと H ラジカルに関する密度  $n$ 、付着係数  $s$ 、原子量  $M$  の値はおおよそ、 $n_{Br}/n_H \doteq 10^{(18)(17)(21)(22)}$ 、 $s_{Br}/s_H \doteq 0.1^{(13)(23)}$ 、 $M_{Br}/M_H=80$  の関係がある。これら関係を式(5-15)に代入すると  $\Gamma_{ad,Br}/\Gamma_{ad,H}=0.11$  となることから、HBr プラズマ中では H ラジカルの表面吸着が優先的に起こると推測される。すなわち E-R 型モデルにおいては、プラズマ中から拡散する Br ラジカルが、基板表面に吸着した H ラジカルに衝突し再結合するモデルが考えられる。実際の表面反応が L-M 型モデルおよび E-R 型モデルのどちらになるかは更なる調査が必要であるが、加熱によって基板表面におけるラジカル再結合反応が促進、HBr が形成され、その結果、Br ラジカル密度が減少したものと考えられる。

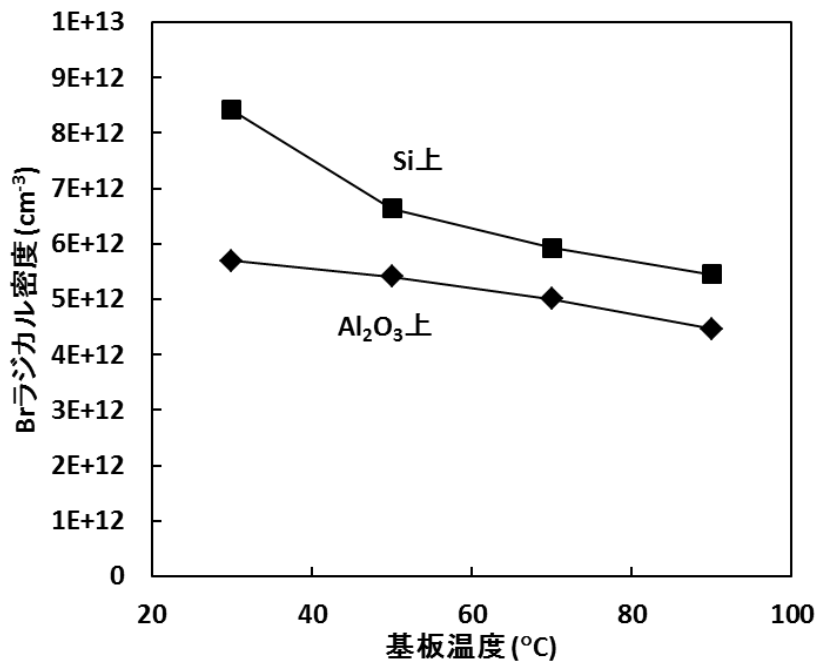


図 5-8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上における Br ラジカル密度の基板温度依存性  
(HBr/Ar/O<sub>2</sub>=120/40/6 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, V<sub>B</sub>=0 V)

本研究で用いた量産用 RIE チャンバーの側壁はアルマイト処理がなされている。また表面損失確率の測定で用いた試験チャンバーはアルミニウム製であり、その表面には自然酸化膜が形成されていると考えられ、どちらのチャンバーも側壁材料は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とみなせる。そのため実際のチャンバー側壁での Br ラジカル挙動を考察するには、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  との反応機構を確認する必要がある。そこでチャンバー側壁の表面状態を模擬するため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜をスパッタ成膜した Si 基板をステージに設置し、そのときの Br ラジカル密度変化についても調査を行った。

図 5-8 は  $\text{HBr}$  (120 sccm)/ $\text{Ar}$  (40 sccm)/ $\text{O}_2$  (6 sccm) プラズマにおいて、バイアス印加を行わない状態で Br ラジカル密度の基板温度依存性を評価した結果である。このときの測定は量産用 RIE 装置で行った。比較のため図には Si 基板上で測定を行った結果も示した。Si 基板上、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  付き基板上ともに、基板温度の上昇によって Br ラジカル密度が減少する傾向がみられた。基板材料によらず、基板加熱によって Br ラジカルの再結合反応が促進されていると考えられる。なおこのときの Br ラジカル密度の絶対値は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に比べて Si 上のほうが大きかった。

図 5-9 は基板温度  $70^\circ\text{C}$  としたときの Si 表面を XPS 分析した結果であるが、Si 2p ピーク領域において強い  $\text{SiO}_2$  ピークが観察された。この結果から、Si 基板上での Br ラジカル密度の上昇は、 $\text{HBr}/\text{Ar}/\text{O}_2$  プラズマによって Si 上に Br ラジカルの再結合率が小さい材料である  $\text{SiO}_2$  が<sup>(24)</sup>形成されたことに起因するものと考えられる。この結果は、バイアス印加時に観察された傾向 (図 4-4 と図 4-14) ととも一致する。

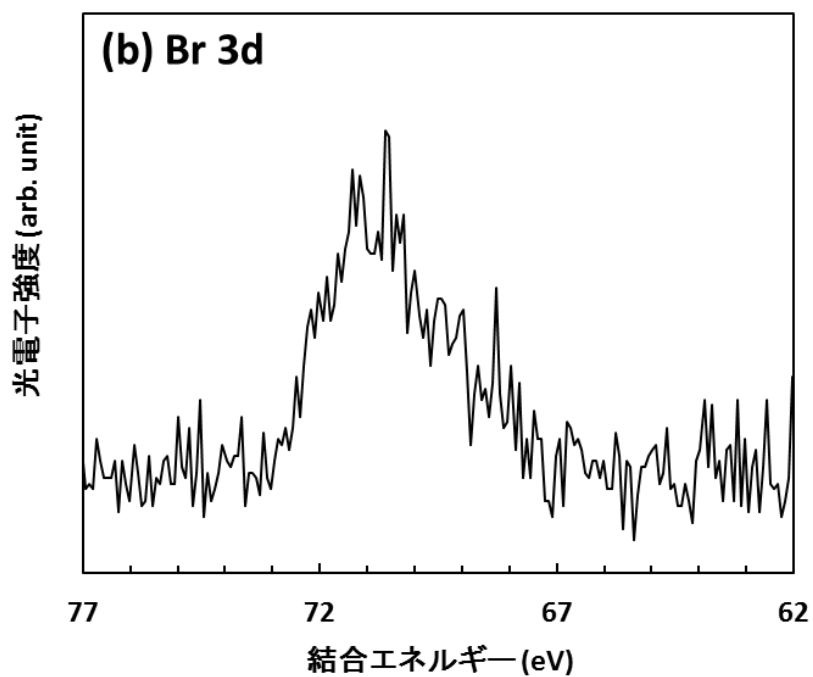
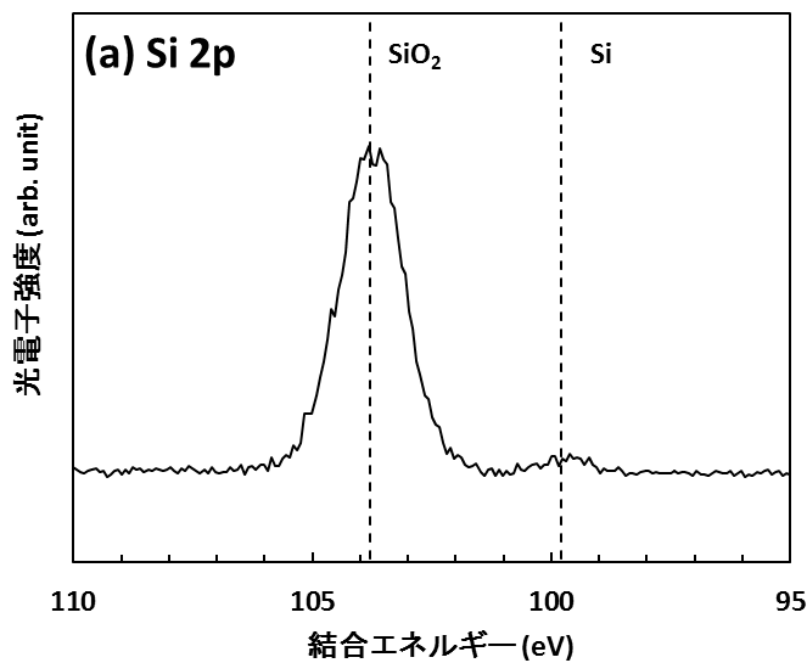


図 5-9 HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマに暴露した Si 表面の XPS スペクトル

(a) Si 2p ピーク (b) Br 3d ピーク

(HBr/Ar/O<sub>2</sub>=120/40/6 sccm, Pr=30 mTorr, Pw=1000 W, V<sub>B</sub>=0 V, T<sub>s</sub>=70°C)

#### 5-4 Br ラジカルの表面損失過程モデル

本節では第 3 章から第 5 章までに得られた結果から総括的に考察を行い、Si 基板表面における Br ラジカル損失過程モデルを示す。

図 5-10 は Si 基板にバイアスが印加された場合のモデルである。まず HBr/Ar プラズマ中では Si と Br ラジカルとの反応で  $\text{SiBr}_x$  反応層が形成される。このときバイアス印加によるイオン衝突で  $\text{SiBr}_x$  反応層のエッチングが進行していくため、Br ラジカルは  $\text{SiBr}_x$  反応層を形成するために消費されることとなる。その結果、プラズマ中の 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 (図 5-10(a))。

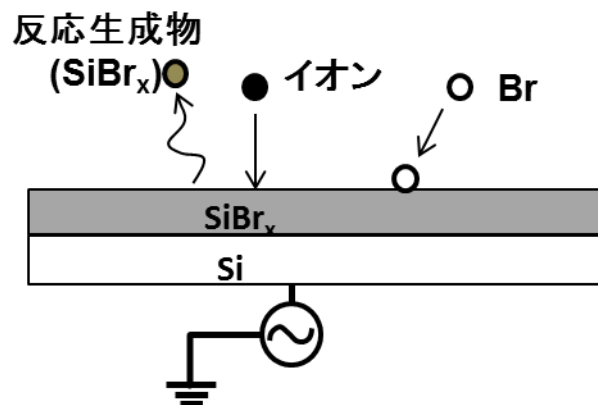
これに対し HBr/Ar/ $\text{O}_2$  プラズマ中では Si 表面にエッチング速度の遅い  $\text{SiO}_2$  層が形成され、反応層形成のために消費される Br ラジカル量が減少する。そのため Br ラジカルの表面損失確率は減少し密度は増加する (図 5-10(b))。

また HBr/Ar/ $\text{N}_2$  プラズマ中においては Si 表面に Si-N 結合が形成されエッチング速度が減少する。しかしながら、Si-N 結合はバイアス印加時のイオン衝突によって除去されるため完全にエッチングは抑制されず、HBr/Ar プラズマでみられたような  $\text{SiBr}_x$  反応層の形成とそのエッチングが同時に進行することとなる。このため 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/ $\text{O}_2$  プラズマの中間程度の値となる (図 5-10(c))。なお、Si 表面に不活性な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜がある場合には、プラズマ暴露による表面状態の変化が起きにくいため、HBr/Ar プラズマと HBr/Ar/ $\text{O}_2$  プラズマとの間でラジカル挙動に差は生じにくくなる。

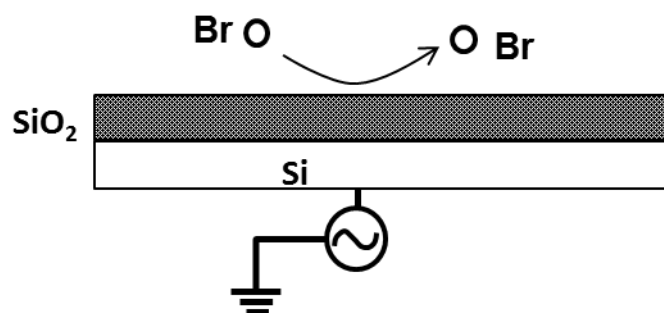
次に図 5-11 にバイアスが印加されない材料表面での Br ラジカル反応モデルを示す。基板にバイアスが印加されない場合には、エッチングが進行しないため、Br ラジカルは反応生成物の形成にはほとんど消費されない。しかしながら、基板温度が上昇すると、基板表面での Br ラジカルおよび H ラジカルの再結合反応が促進され HBr が形成される。その結果、Br ラジカルの表面損失確率は増加し密度は減少することとなる。Si 表面における Br ラジカルの再結合モデルとしては、Si 表面に吸着した Br ラジカルと H ラジカルとが再結合・脱離する L-M 型モデルと、Si 表面に吸着した H ラジカルにプラズマ中の Br が衝突し再結合・脱離が起きる E-R 型モデルの 2 つの可能性が考えられる。 $\text{O}_2$  添加される場合や基板材料が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のときにも同様の機構が成り立つものと考えられる。



(a) HBr/Ar



(b) HBr/Ar/O<sub>2</sub>



(c) HBr/Ar/N<sub>2</sub>

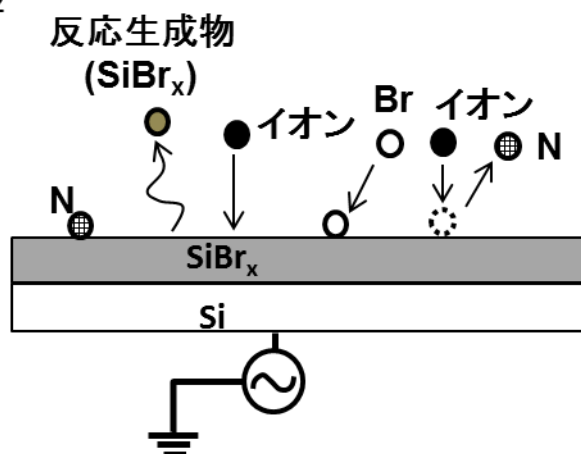
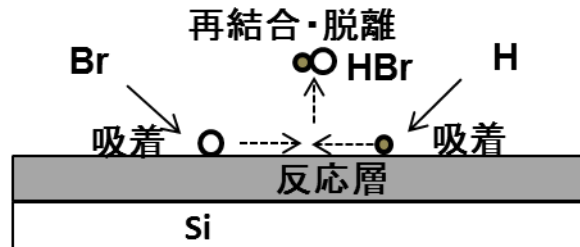


図 5-10 バイアスが印加された Si 表面でのラジカル反応モデル  
 (a) HBr/Ar プラズマ (b) HBr/Ar/O<sub>2</sub> プラズマ (c) HBr/Ar/N<sub>2</sub> プラズマ

(a)



(b)

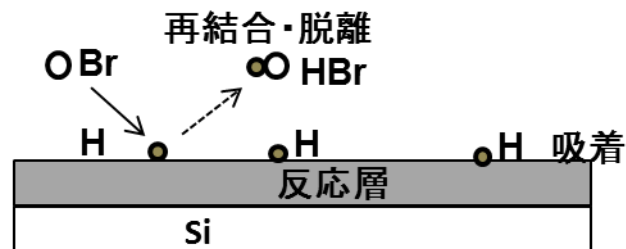


図 5-11 バイアスが印加されない Si 表面でのラジカル反応モデル

(a)L-M 型モデル (b)E-R 型モデル

## 5-5 まとめ

本章では HBr プラズマ中における Br ラジカルの表面反応機構を明らかにするため、Br ラジカルの減衰時定数および表面損失確率の測定を行い、表面損失過程を考察した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) Si 基板にバイアスを印加した時、Br ラジカルの減衰時定数は  $O_2$  および  $N_2$  の添加により増加し、表面損失確率は減少した。この結果は Br ラジカル密度と Si エッチング速度の変化にもよく一致した。添加ガスにより反応層形成に消費される Br 量が増加し、Br ラジカル密度と Br 表面損失確率が変化したものと考えられる。
- (2) Si 基板にバイアスを印加しない場合は、HBr/Ar プラズマでは基板温度の上昇とともに Br ラジカル密度が減少し、表面損失確率は増加した。このとき Si エッチングは進行しておらず、且つ基板加熱による Si 表面状態の変化も観察されなかった。こ

の結果は、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強く示唆する。再結合反応としては、 $\text{H} + \text{Br} \rightarrow \text{HBr}$  反応が優先して起こっているものと推測される。

## 参考文献

- (1) Y. Hikosaka and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3040.
- (2) Y. Hikosaka, H. Toyoda, H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L690.
- (3) J. P. Booth, G. Hancock, N. D. Perry and M. J. Toogood: J. Appl. Phys. 66 (1989) 5251.
- (4) A. Tserepei, W. Schwarzenbach, J. Derouard, and N. Sadeghi: J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 3120.
- (5) M. Haverlag, W. Stoffels, E. Stoffels, G. M. W. Kroesen, and F. J. de Hoog: J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 384.
- (6) Y. Hikosaka, H. Toyoda, and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L353.
- (7) J. P. M. Hoefnagels, A. A. E. Stevens, M. G. H. Boogaarts, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden: Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 189.
- (8) H. Toyoda, H. Kojima, and H. Sugai: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1507.
- (9) H. Kojima, H. Toyoda, and H. Sugai: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1292.
- (10) G. A. Curley, L. Gatilova, S. Guilet, Bouchoule, G. S. Gogna, N. Sirse, S. Karkari, and J. P. Booth: J. Vac. Sci. Technol. A28 (2010) 360.
- (11) P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi: J. Appl. Phys. 110 (2011) 113302.
- (12) D. Vempaire and G. Cunge: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 021504-1.
- (13) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg (堀勝監修, 佐藤久明訳): プラズマ/プロセスの原理 第2版, 丸善 (2010).
- (14) 菅井秀郎: プラズマ・核融合学会誌, 78(10) (2002) 998.
- (15) 雨宮宏, 和田元, 豊田浩孝, 中村圭二, 安藤晃, 上原和也, 小山孝一郎, 酒井道, 橘邦英: プラズマ・核融合学会誌, 81(7) (2005) 482.
- (16) 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会編: プラズマイオンとプロセスとその応用, オーム社 (2005).
- (17) A. Efremov, B. G. Choi, S. Nahm, H. W. Lee, N. K. Min, and K. H. Kwon: J. Korean Phys. Soc. 52 (2008) 48.
- (18) A. Efremov, Y. Kim, H. W. Lee and K. H. Kwon: Plasma Chem. Plasma Process 31 (2011) 259.
- (19) 菅井秀郎: プラズマエレクトロニクス, オーム社 (2000).
- (20) 岩澤康弘, 小間篤: 表面の化学, 丸善(1994).

- (21) A. Smirnov, A. M. Efremov, and V. I. Svetstov: Russ. Microelectron. 39 (2010) 366.
- (22) K. H. Kwon, A. Efremov, M. Kim, N. K. Min, J. Jeong and K. Kim: J. Electrochem. Soc. 157 (2010) H574.
- (23) R. J. Belen, S. Gomez, M. Kiehlbauch, and E. S. Aydil: J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 350.
- (24) G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves: J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 282.

## 第 6 章 総括と今後の展望

### 6-1 本論文のまとめ

本論文は、半導体デバイスの RIE 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。

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、スケーリング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 線光電子分析法の原理についても説明した。

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  $\text{Br}^-$

が存在することが示唆された。

次に QMS 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<sub>2</sub> の形成が起こった。これに対して O<sub>2</sub> を添加すると O<sub>2</sub> が解離し H<sub>2</sub>O が形成されていた。また N<sub>2</sub> を添加すると N<sub>2</sub> 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 ラジカルが多くは基板やチャンバー壁での反応・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<sub>x</sub> (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<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar/O<sub>2</sub> 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<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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<sup>+</sup> 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<sub>2</sub> プラズマ>HBr/Ar/N<sub>2</sub> 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<sub>x</sub> 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<sub>2</sub> プラズマに暴露すると、Si 表面には SiBr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 層が形成され、バイアス電圧が増加するほど組成は SiO<sub>2</sub> に近づいた。また HBr/Ar/N<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 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<sub>x</sub> 反応層が見られた。HBr/Ar/N<sub>2</sub> 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 ラジカル量が変化し、その結果としてプラズマ中の Br ラジカル密度に変化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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上では、O<sub>2</sub> 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、試験チャンバーを作製して 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<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 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/N<sub>2</sub> プラズマ > HBr/Ar/O<sub>2</sub> 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。また、測定された表面損失確率を用いて理論式から算出したラジカル密度は、量産用 RIE 装置における実験結果とよく一致し、結果の妥当性が示された。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・損失される 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、Br<sub>2</sub> 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  $H + Br \rightarrow HBr$  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 O<sub>2</sub> を添加した場合や、Si 基板を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>x</sub> 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** ラジカル表面損失確率は増加し密度は減少する。これに対して  $O_2$  が添加されると、**Si** 表面にエッチング速度の遅い  $SiO_2$  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** ラジカル表面損失確率が低下し密度は増加する。また  $N_2$  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** ラジカル表面損失確率と密度は **HBr/Ar** プラズマと **HBr/Ar/ $O_2$**  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  $H+Br \rightarrow HBr$  が促進される。その結果、**Br** ラジカル表面損失確率は増加し、**Br** ラジカル密度は減少する。

## 6-2 今後の展望

ムーアの法則や ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) の作成するロードマップが示すように、半導体デバイスの微細化は今後も進行し続けることが予想され、**RIE** プロセスにはナノメートルレベルの高精度な加工技術が求められるものと考えられる。また製造プロセスの生産性を向上させ安価なデバイスを安定的に供給するという観点から考えれば、**Si** 基板の大口径化に対応して大面積にわたって均一なプラズマを形成し、且つ、ロット間、ウェハ間での加工ばらつきを生じさせない安定したプラズマを生成・制御する技術も求められる。当然これら要求に対する取り組みは、研究開発の場のみならず製造現場においても日々行われているが、スピード社会とも言われる昨今の環境や企業間での競争を鑑みると、迅速性も考慮に入れなければならない。

このような技術的かつ時間的に困難度が高い課題を解決していくには、定量的にプラズマ状態を把握し、そのデータをもとに実験的手法とシミュレーションを組み合わせながら、解決策を導くことが効果的であると考えられる。プラズマパラメータの定量的データは、ガス圧力や **RF** 電力といったプロセス条件だけでなく、チャンバー形状やチャンバー構成部品等により変化するため、最終的に量産で使用するエッチングチャンバーで取得されることが望ましい。しかしながら、量産装置に大規模な測定機器を取り付けて各種測定を長時間に渡り行うことは現実的には困難であり、実際には装置の代替えと推測を含めながらの実験およびシミュレーションとなることが多い。また、このようにして出された実験結果およびシミュレーション結果の考察は、プラズマ中、チャンバー壁、そして基板表面で起こる現象を正確に理解できないまま進められていく現状も否めない。その結果、トライ&エラーを繰り返すこととなり課題解決までに必要以上の時間

を費やすことも少なくない。

本研究では量産用 RIE 装置におけるプラズマ計測を主とした。すなわち、取得したデータはそのままプロセス開発における考察やシミュレーションに活用することができる。また試験チャンバーで得られた表面損失確率のデータは普遍的な値であり、量産 RIE 装置におけるラジカル挙動とも一致することが確認できている。本データのシミュレーションへの活用も期待できる。今後は、パターン加工が行われる時や複数の添加ガスが混合する時のような、より量産プロセスに近い条件でのデータ取得を進め、量産プロセス開発に適用していきたいと考える。

また本研究では Br ラジカルの Si 表面における損失過程を調査、モデル化し、RIE プロセスにおいて重要な装置パラメータである基板バイアス電圧と基板温度との関係性を系統的に理解することができた。これらの関係は、これまでのプロセス開発においてブラックボックス化していた部分でもある。本モデルによって、より正確に現象を理解することができ、結果として高精度且つ安定したプラズマ制御につながることを期待できる。

半導体デバイス製造において、プラズマプロセスは今後も中心的な役割を担うと思われる。本論文で行った研究を基礎として、プラズマプロセスの技術向上に貢献していきたいと考える。

## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導とご助言を賜ると同時に主査を務めていただきました、名古屋大学工学研究科 豊田浩孝教授に心から感謝申し上げます。また本研究を進めるにあたり、貴重なご意見とご指導を賜り副査をつとめていただきました名古屋大学工学研究科 堀勝教授、名古屋大学工学研究科 関根誠特任教授、中部大学工学部 中村圭二教授に心から感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたりご指導を賜りました名古屋大学工学研究科 石島達夫助教（現金沢大学理工研究域 サステナブルエネルギー研究センター 准教授）に心から感謝申し上げます。

名古屋大学豊田研究室の方々には、評価に対して全面的なご協力をいただきました。特に修士課程 大池匠氏（現(株)エプソン）、修士課程 藤井良隆氏には多くのご協力を賜り、深く感謝いたします。

大学院博士課程への入学の機会を与えてくださり、また快く推薦をしていただきました、(株)東芝 生産技術センター プロセス研究センター 前センター長（現 (株)東芝 部品材料統括事業部 部長）佐々木賢司氏に心から感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、(株)東芝 生産技術センター プロセス研究センターの方々には、様々なご指導・ご協力をいただきました。特にセンター長 桜井直明氏、研究主幹 新村忠博士、研究主幹 山内健資博士、研究主幹 平林英明博士、研究主幹 尾上誠司氏、主任研究員 鈴木啓之博士、主任研究員 澤田雅人博士（現(株)東芝 コーポレート技術企画室 参事）、主任研究員 戸野谷純一博士（(株)東芝 コーポレート技術企画室 参事）には大学院博士課程への入学・通学へのご理解と、研究遂行にあたり多くのご助言をいただきました。心から感謝申し上げます。また、プラズマエッチングプロセスの評価にあたっては、野尻康弘氏、碓山理究氏には実験を進める上で多くのご協力をいただくとともに、貴重な議論をさせていただきました。心から感謝申し上げます。

さらに(株)東芝 セミコンダクター&ストレージ社 ディスクリート半導体事業部 ディスクリートプロセス技術開発部 ディスクリートプロセス技術第二担当の方々にも、様々なご協力をいただきました。特にグループ長 三沢寛人氏、参事 奥村秀樹氏、参事 小林研也氏には、本研究の遂行をご理解していただき、ご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

最後になりましたが、常に筆者を理解し、応援をしてくれた家族と友人に心から感謝いたします。

## 研究業績

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 学会誌等		
(1) Influence of Oxygen Addition and Wafer Bias Voltage on Bromine Atom Surface Reaction in HBr/Ar Inductively Coupled Plasma	Jpn. J. Appl. Phys., 52 (2013) 11NC01	<u>D. Iino</u> , Y. Nojiri, K. Suzuki, T. Oike, Y. Fujii, H. Toyoda
(2) Influence of Si Substrate Temperature and Bias Voltage on Surface Reaction of Br Radical in HBr Inductively Coupled Plasma	to be Published in J. Phys. Soc. Jpn. Sppl. (2014)	<u>D. Iino</u> , Y. Fujii, T. Oike, H. Toyoda
II. 国際会議		
(1) Measurement of Br Atom Density in an Inductively-Coupled HBr Plasma by Appearance Mass Spectrometry	5 <sup>th</sup> Int. Symp. Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (Nagoya, Japan) 2013	Y. Fujii, T. Oike, <u>D. Iino</u> , K. Suzuki, H. Toyoda
(2) Influence of Si Substrate Temperature and Bias Voltage on Surface Reaction of Br Radical in HBr Inductively Coupled Plasma	12 <sup>th</sup> Asia Pacific Phys. Conf. (Chiba, Japan) 2013	<u>D. Iino</u> , Y. Fujii, T. Oike, H. Toyoda
(3) Influence of Additional Gas and Substrate Bias Voltage on Br radical Behavior in HBr Inductively Coupled Plasma	35 <sup>th</sup> Int. Symp. Dry Process (Jeju, Korea) 2013	<u>D. Iino</u> , Y. Nojiri, K. Suzuki, T. Oike, Y. Fujii, H. Toyoda