

博士学位論文

二周波重畳容量結合型フルオロカーボン  
プラズマ中のイオン挙動解析と  
シリコン絶縁膜エッチングに関する研究

名古屋大学大学院工学研究科

電子工学専攻

2024年1月

久保井 宗一



## 目次

|   |           |
|---|-----------|
| <b>第 1 章 序論</b> .....   | <b>1</b>  |
| 第 1.1 節 社会動向と半導体デバイス.....   | 1         |
| 第 1.2 節 三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造工程と課題.....   | 3         |
| 第 1.2.1 項 三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造工程.....  | 3         |
| 第 1.2.2 項 高アスペクト比 (HAR) 加工の課題.....  | 5         |
| 第 1.3 節 反応性イオンエッチング (RIE) 技術および HAR 加工向け RIE 装置.....  | 6         |
| 第 1.3.1 項 RIE 技術.....   | 6         |
| 第 1.3.2 項 RIE におけるプラズマの性質と基本特性.....   | 7         |
| 第 1.3.3 項 HAR 加工向け RIE 装置.....  | 12        |
| 第 1.4 節 フルオロカーボン系ガスを用いたシリコン絶縁膜のエッチング機構.....   | 17        |
| 第 1.5 節 本研究の目的.....   | 19        |
| 第 1.5.1 項 パルス変調 Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> 二周波重畳容量結合型プラズマ (DF-CCP) におけるイオン挙動解析.....                 | 19        |
| 第 1.5.2 項 Ar/CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構.....                     | 21        |
| 第 1.6 節 本論文の構成.....   | 21        |
| 参考文献.....   | 23        |
| <br>  |           |
| <b>第 2 章 実験装置および実験方法</b> .....  | <b>29</b> |
| 第 2.1 節 はじめに.....   | 29        |
| 第 2.2 節 パルス変調 Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時分解計測.....                                | 29        |
| 第 2.2.1 項 プラズマ生成装置およびプラズマ生成条件.....  | 29        |
| 第 2.2.2 項 イオン組成の時分解計測方法と留意点.....  | 31        |
| 第 2.2.3 項 プラズマ中の電子密度の時分解計測方法.....   | 41        |
| 第 2.2.4 項 プラズマ中の電子温度の定性的な時分解評価方法.....   | 44        |
| 第 2.3 節 パルス変調 Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間変化機構の解明とイオン組成変化が HAR 加工に及ぼす影響の評価方法..... | 46        |
| 第 2.3.1 項 イオン組成の時間変化動的過程の数値解析方法 (ルンゲ・クッタ法) ..   | 46        |
| 第 2.3.2 項 イオン組成が HAR 加工に及ぼす影響の評価方法.....   | 50        |
| 第 2.3.3 項 走査型電子顕微鏡の原理と帯電防止方法.....   | 52        |
| 第 2.4 節 Ar/CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜エッチングの印加バイアス電圧に依存した表面反応機構.....                | 53        |
| 第 2.4.1 項 プラズマ生成装置およびプラズマ生成条件.....  | 53        |
| 第 2.4.2 項 分光エリプソメトリーの原理と膜厚の測定方法.....  | 55        |
| 第 2.4.3 項 X 線光電子分光法の原理と表面元素の組成・結合状態の測定方法.....   | 57        |
| 参考文献.....   | 60        |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| <b>第 3 章</b> | <b>パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時分解計測</b>                        | <b>63</b>  |
| 第 3.1 節      | はじめに   | 63         |
| 第 3.2 節      | 四重極型質量分析計 (QMS) におけるイオン検出感度の補正   | 63         |
| 第 3.3 節      | QMS におけるイオン飛行時間の計測とイオン検出遅延時間の補正  | 65         |
| 第 3.4 節      | Ar <sup>+</sup> および C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> イオンのエネルギー分布の時間依存性                       | 69         |
| 第 3.5 節      | パルス変調 Ar DF-CCP における Ar <sup>+</sup> イオン強度と電子密度の時間依存性  | 74         |
| 第 3.6 節      | パルス変調 Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間依存性                          | 76         |
| 第 3.7 節      | パルス変調 Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP における電子密度・温度の時間依存性                        | 78         |
| 第 3.8 節      | まとめ  | 83         |
|              | 参考文献   | 85         |
| <b>第 4 章</b> | <b>パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間変化機構とイオン組成変化が HAR 加工に及ぼす影響</b> | <b>86</b>  |
| 第 4.1 節      | はじめに   | 86         |
| 第 4.2 節      | パルス ON 初期の電子温度の挙動に対するイオン組成の時間依存性   | 87         |
| 第 4.3 節      | イオン組成時間変化の粒子バランス方程式に基づいた数値解析   | 92         |
| 第 4.4 節      | イオン組成およびイオン拡散消滅時定数の HF 電力依存性   | 99         |
| 第 4.5 節      | イオン組成変化が HAR シリコン酸化膜加工に及ぼす影響   | 103        |
| 第 4.6 節      | まとめ  | 110        |
|              | 参考文献   | 112        |
| <b>第 5 章</b> | <b>Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構</b>             | <b>115</b> |
| 第 5.1 節      | はじめに   | 115        |
| 第 5.2 節      | Ar/CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜エッチレートのバイアス電圧依存性                   | 115        |
| 第 5.3 節      | Ar/CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP における RIE 後のシリコン窒化膜の表面分析                       | 118        |
| 第 5.4 節      | Ar/CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構                 | 122        |
| 第 5.5 節      | まとめ  | 125        |
|              | 参考文献   | 127        |
| <b>第 6 章</b> | <b>結論</b>  | <b>129</b> |
| 第 6.1 節      | 本論文の総括と結論  | 129        |
| 第 6.1.1 項    | 総括   | 129        |
| 第 6.1.2 項    | 結論   | 133        |
| 第 6.2 節      | 今後の課題と展望   | 135        |
| <b>謝辞</b>    |  | <b>137</b> |
| <b>研究業績</b>  |  | <b>138</b> |

# 主論文



## 第 1 章 序論

### 第 1.1 節 社会動向と半導体デバイス

近年、私たちの生活をより豊かで便利なものにし新たな価値を創出するため、個人生活、社会インフラ、産業や医療分野などのあらゆる場面において、デジタルトランスフォーメーション (DX: Digital Transformation) が急速に進められている。これにより、従来インターネットに接続されていなかった様々なモノ (センサー機器、駆動モーター、住宅・建物、車、家電製品、電子機器など) が、ネットワークを通じてサーバーやクラウドサービスに接続され、相互に情報交換をする仕組み (IoT: Internet of Things) が構築されている。それらによって得られた日々生成される膨大なデータ群 (Big Data) がクラウド上に集められ、解析されて今までに存在しなかった新たな市場価値が創出されている。また解析の自動化や最適化に深層学習 (ディープラーニング) のような機械学習を取り入れた人工知能 (AI: Artificial Intelligence) 技術が、画像・音声認識、自動運転、ロボット、気候予測などの技術分野だけでなく、スポーツ、教育、農業、医療などのあらゆる分野に活用され、現在目覚ましい進化を遂げている。さらに仮想現実や拡張現実の技術がエンターテインメントだけでなく産業や医療に取り入れられ、これまでの生活になかった新しい体験・世界が創り出されている。これらの膨大なデータの収集と解析には、現在の第 5 世代通信規格 (5G) 以上の高速・大容量・低遅延の通信技術が必要とされ、日々技術革新が行われている。

このように社会がデジタル化していく中で必要不可欠な存在が、「半導体デバイス」である。半導体デバイスはあらゆる製品、インフラ・産業機器、通信技術のなどの電子部品に用いられ、これまでも人類の発展に大きく貢献してきた。図 1.1-1 に世界半導体市場の実績と今後の成長予測を示す[1]。今後世界における半導体デバイスの需要は、ますます加速すると予想されている。そのため最近では、世界の各国において半導体デバイスは産業だけでなく軍事および地政学の面から経済基盤・安全保障に直結する最重要戦略物質として注目されており、このような背景から国内でも産学官連携で半導体産業の再生・復興に向け長期的なビジョンに基づいたプロジェクトや予算措置が図られ始めている[2]。

半導体デバイスは、1947 年に米国・ベル研究所でバーディーン、ブラッテンによって点接触型[3]、1948 年にショックレーによって接合型[4,5]のトランジスタの発明から始まり、現在では単一素子であるディスクリート半導体、比較的集積度の低い光半導体およびセンサー、集積度の高い集積回路 (IC: Integrated Circuit) に大別される。IC は世界の半導体市場において全体の約 8 割を占め、さらにメモリ、ロジック、マイクロ、アナログに分けら

れる。マイクロはパソコン用の MPU (Micro Processor Unit) や車載向けを中心とした MCU (Micro Controller Unit) である。図 1.1-2 に世界半導体市場の製品別割合を示す[6]。2005 年頃からメモリの割合が増加しているが、これはスマートフォンやタブレットなどの普及により動画像などの大量のデータを扱うようになり、これによってそれらスマートデバイス内だけでなく、クラウド・コンピューティングやデータセンターにおけるメモリの需要が急速に拡大してきたためである。メモリには主に揮発性と不揮発性があるが、それぞれに代表されるのが DRAM (Dynamic Random Access Memory) と NAND 型フラッシュメモリである。

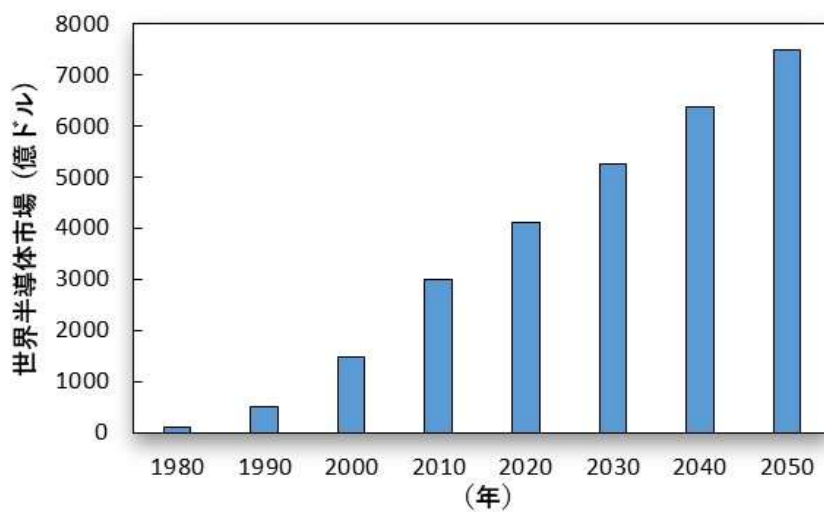


図 1.1-1 世界半導体市場の成長予測[1].

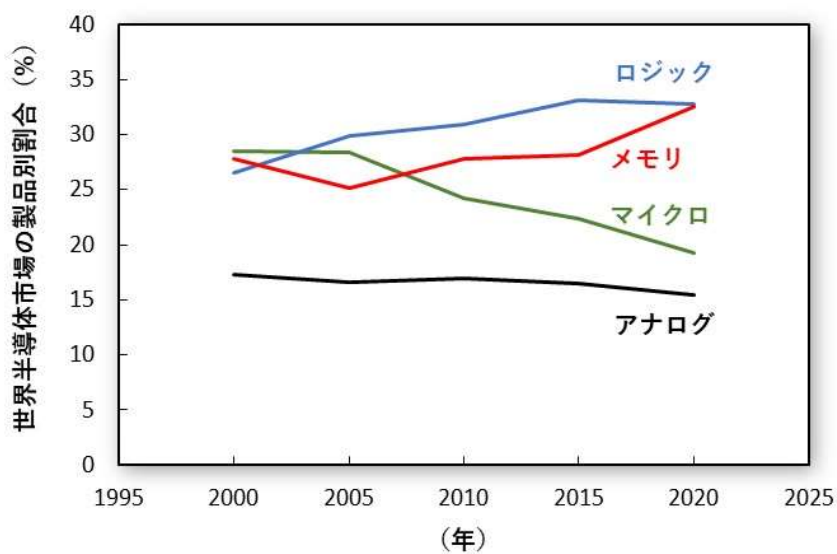


図 1.1-2 世界半導体市場の製品別割合[6].



NAND 型フラッシュメモリは、1987 年に（株）東芝の舩岡ら[7,8]によって発明され、その後微細加工技術や多値化技術の進展とともにメモリセルのサイズが縮小化され、低コスト化および大容量化が実現されてきた。現在では従来のマルチメディアメモリカードに代表されるような可搬型記憶媒体のみならず、低消費電力、高耐久性、高速アクセス、小型化および大容量化が可能なメリットを活かして、従来の磁気メモリを用いた HDD (Hard Disk Drive) に代わり SSD (Solid State Drive) として、スマートフォン、パソコン、車載用レコーダーなどの身近な電子機器、インターネット・クラウドの普及に伴いサーバーやエンタープライズ向けデータセンターなどへと適用範囲が拡大している。そのため NAND 型フラッシュメモリは、現在大容量のデータを保存するための記憶（メモリ）用半導体デバイスとして人々の生活に欠かすことのできない存在となっている。

## 第 1.2 節 三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造工程と課題

### 第 1.2.1 項 三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造工程

NAND 型フラッシュメモリは、世界で使用されるデータ量の爆発的な増加に伴い、それまでの二次元構造における微細化の限界（リソグラフィの露光解像限界、微細パターンの倒壊、メモリ性能劣化[9,10]など）およびビットあたりの低コスト化の限界を打破するため、2007 年に三次元構造が提案された[11]。その後 2014 年に Samsung Electronics Co., Ltd.にて世界で初めて製品化され、その後、（株）東芝 [現、（株）東芝から独立したキオクシア（株）]、Western Digital Technologies, Inc., SK Hynix Inc., Micron Technology, Inc., Intel Corp.などの世界における NAND 型フラッシュメモリ製造の主要メーカーは市場に三次元メモリ製品を投入し、現在では高集積化および大容量化に向けて高積層化および微細化により進化し続けている[12]。

図 1.2.1-1(a)–1.2.1-1(f)に現在主流となっている三次元 NAND 型フラッシュメモリのセルアレイ製造工程の概念図を示す[13]。まずシリコン絶縁膜である 2 種のシリコン酸化 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜とシリコン窒化 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 膜を板状に交互に積み重ねた積層構造に最上層から最下層まで貫通する穴（以下、メモリホール）が一度に開口される [図 1.2.1-1(a)–1.2.1-1(b)]。次にメモリホール内にメモリ機能を持つ膜（ONO 膜）とチャネルとなる poly-Si 膜を穴側面に形成した後に中心が絶縁膜で埋め込まれる [図 1.2.1-1(c)] [13,14]。その後メモリホールの近傍に形成された溝（トレンチ）から横方向に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を除去し、化学気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition) によりゲート電極となる金属膜が埋め込まれる [図 1.2.1-1(d)–1.2.1-1(f)] [13,15]。これにより板状のゲート電極と柱状のチャネル電極の交点を 1 つ

のセルとする三次元メモリアレイが、積層数によらずほぼ同等の工程数で形成可能となる。そのため従来の半導体デバイスの製造における1層ごとに成膜、リソグラフィ、エッチングを繰り返す方法とは大きく異なり、積層数を増加した場合でもその分だけの処理時間は増加するが、製造コストの大幅な上昇を抑えながらメモリ密度を上げることができる。これら構造を一括で開口し、その中に機能膜を埋め込む技術は Punch & Plug 技術と称され、三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造において非常に重要な技術の1つである。このシリコン絶縁膜中にこれら構造を一括で開口するのに用いられる技術が、二周波重畳容量結合型プラズマ装置 (DF-CCP: Dual-Frequency Capacitively Coupled Plasma) とフルオロカーボン系ガスを利用した反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching) 技術である。

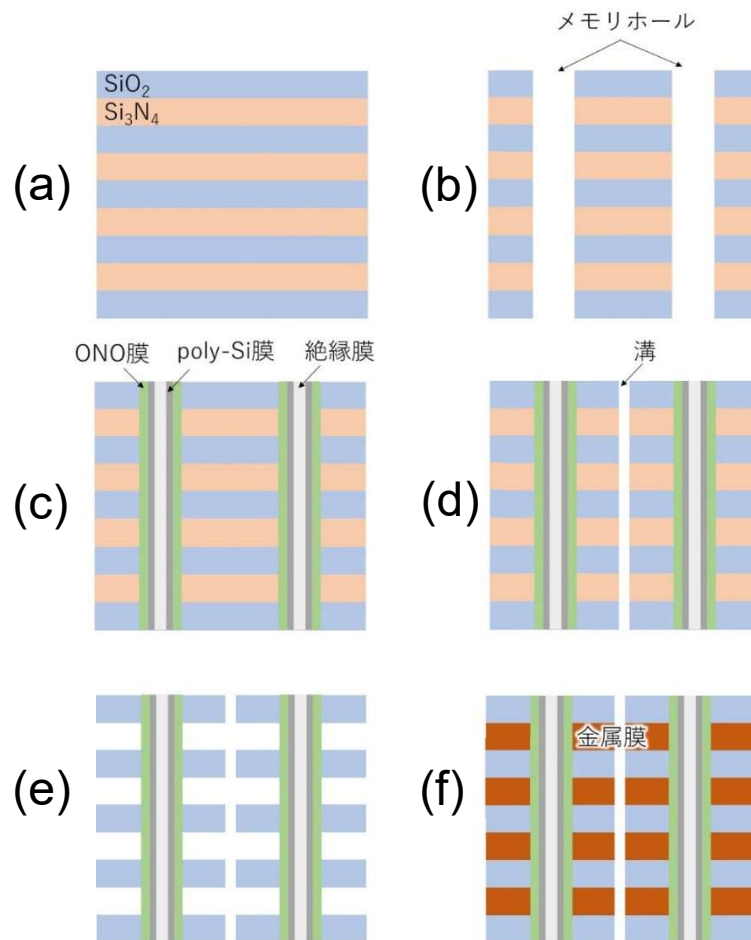


図 1.2.1-1 三次元 NAND 型フラッシュメモリのセルアレイ製造工程の概念図。

(a) $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 積層膜の形成, (b)メモリホールの形成, (c)メモリホール内の埋め込み,  
(d)溝(トレンチ)の形成, (e) $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の除去, (f)金属膜の埋め込み。

### 第 1.2.2 項 高アスペクト比 (HAR) 加工の課題

前項で三次元 NAND 型フラッシュメモリでは、段階的に積層数を増やすことで製造コストの大幅な上昇を抑えながら継続的にビットあたりの製造コスト (ビットコスト) を低減できることを説明した。しかしながら、現在ではその積層数は 200 層を超え[12]、シリコン絶縁膜 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  膜) 中に形成される直径が約  $0.1 \mu\text{m}$  のメモリホールにおける直径と深さの比で規定されるアスペクト比 (AR: Aspect Ratio) は、(加工用のマスク膜厚にも依存するが) 100 に達しようとしている。そのため、このような高アスペクト比 (HAR: High Aspect Ratio) 形状の形成にかかる時間の増大によるビットコスト減少率の鈍化が大きな課題となっている。これは加工時間が単純に積層数に比例して増加しないことが 1 つの大きな原因である。この本質は RIE におけるエッチレート (ER: Etch Rate) が AR に依存して減少するためであり[16–19]、これは ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching)[20]と称される。

図 1.2.2-1 にプラズマを利用した RIE における HAR 加工プロセスを模式的に示す。RIE については次節で詳しく説明するが、RIE では反応容器内に導入されたガスをプラズマ化し、それによって生成されたイオンと化学的に活性な中性ラジカルを用いて化学的スパッタリング反応によってシリコン絶縁膜などの被加工膜を加工する。そのため HAR 加工における ER は、シリコン絶縁膜中に形成される形状の底 (被加工膜のエッチング面) に到達するイオンや中性ラジカルの粒子のフラックスやイオンのエネルギーに大きく依存する。これら粒子のフラックスおよびイオンのエネルギーは、以下の効果によって AR に依存して減少する。①粒子は速度の角度分布を持っているため (イオン速度の角度分布 < 中性ラジカル速度の角度分布)[21]、Ion shadowing および Neutral shadowing 効果にて形状側壁で消滅する[22,23]、形状側壁との衝突によってイオンが中性化したホットニュートラルが生成されるが、非弾性散乱によってイオンのエネルギーは減少する[24]。②低圧 (1–10 Torr) 領域を使用するため、粒子 (特にガスや中性ラジカル) は形状側壁との衝突が主となる Knudsen transport of neutrals 効果によって形状内への拡散が制限される[25]。③イオンとプラズマ化で生成される電子の角度分布の違い (一般的に電子の角度分布は数 eV の等方的でイオンよりも大きい) によって発生する形状側壁のチャージアップ効果[26,27]で、形状内に入射したイオンの軌道が曲げられたり速度が減速されたりして、イオンのフラックスやエネルギーが減少する。これら AR に対する粒子の減少は総称して RIE-lag[20]と呼ばれ、AR に対して被加工膜の ER が低下する主な要因である。

HAR 加工では ER 低下に加えて以下のような様々な形状異常も大きな課題となっている。①被加工膜とマスクとの加工選択比の不足[28]、②形状中腹部でホール径やトレンチ幅が拡

大するボーイング[29], ③形状の中心軸に対して非対称に形状が曲がるツイスティング[30], ④パターン側壁に縦筋状に発生する形状の歪みとなるストライエーション[31]などが挙げられる。これらの形状異常の発生機構は非常に複雑であり、完全に解明されていない部分が多い。そのため HAR 加工における ER 低下の課題と合わせてこれら形状異常の課題を解決するためには、RIE プロセスで形成されるプラズマを詳細に理解し、プラズマを高精度に制御してプロセスを最適化することが強く求められている。

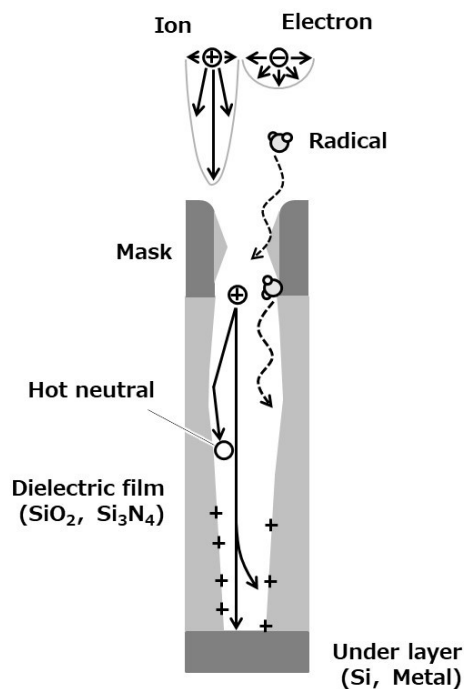


図 1.2.2-1 プラズマを利用した RIE における HAR 加工プロセスの模式図。

## 第 1.3 節 反応性イオンエッチング (RIE) 技術および HAR 加工向け RIE 装置

### 第 1.3.1 項 RIE 技術

半導体デバイスの製造に用いられるエッチング（不要な材料を除去する）技術には、主に薬液を用いたウェットエッチングと真空容器内で気体（反応性ガス）を用いたドライエッチングがある。ウェットエッチングは、溶液中の化学反応によってエッチングが進行するため優れた等方性エッチング性能を示すが、微細パターンの形成には異方性エッチングが可能なドライエッチングが広く使用されている。ドライエッチングには加速された荷電粒子（イオン）の物理スパッタを利用した異方的なスパッタエッチング、主に中性粒子（ガスやラジカル）を利用した化学反応主体の等方的なケミカルドライエッチング（CDE:

Chemical Dry Etching)[32], その両方を利用した異方的な反応性イオンエッチング (RIE) がある. RIE では単純なスパッタリングに比べ化学的スパッタリングによってエッチング反応が加速することが, Ar<sup>+</sup>イオンビームと XeF<sub>2</sub> ガスを用いた Si のエッチングで実験的に示されている[33].

RIE の技術と装置は 1970 年代に開発され[34], レジストをマスクに下地被加工膜に異方性をもってパターンを転写する技術として半導体デバイスの製造工程に導入された. RIE では真空容器内に放電ガスを導入し, 真空容器内に設置された電極に RF (Radio Frequency) を印加してガスを電離させプラズマを生成させる. この電離反応によって正イオンと電子が生成され, さらに電子が付着しやすい負性ガスを用いた場合, 解離性電子付着反応によって負イオンが生成される. 尚, 以下では電荷の極性を明示しない限り, 「イオン」は「正イオン」を示す. さらにガス分子と電子との衝突によってガス分子の直接励起や解離励起によって化学的に活性な中性ラジカルが生成される. これら中性ラジカルの生成量は放電ガス分子の 10%程度であり, 正負イオンや電子などの荷電粒子は放電ガス分子の 0.1%にも満たない (電離度は 10<sup>-3</sup>-10<sup>-7</sup>程度である). プラズマを利用した RIE では, 基板にバイアス電圧を印加してイオンを基板側へ加速させ, 直進性を有したイオンのスパッタエッチング効果と (直進性がほぼ無い) 熱運動の中性ラジカルの表面被覆によって異方性が高い化学的スパッタリングエッチングが可能となる. さらに RIE では, 例えば実際のフルオロカーボン (C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>) 系ガスを用いてレジストをマスクにした SiO<sub>2</sub> 膜の微細パターン加工を一例に挙げて説明するが, マスク上部に中性ラジカルによってフルオロカーボン系のポリマー膜が堆積し, マスクがイオンスパッタから保護されることで被加工膜との加工選択比が確保されたり, この堆積膜はパターン側壁にも形成されて反射イオンのスパッタリングで生じる横方向のパターンの広がりが抑制されたりする[35].

### 第 1.3.2 項 RIE におけるプラズマの性質と基本特性

放電ガスの電離によって生成されたプラズマ中のイオンや電子は, 電極に印加された高周波によって発生する電界の変化により振動する. この振動のしやすさ (プラズマ周波数) は, イオンと電子の質量が違うために異なる. 一般的にプラズマ中の電荷の不均一によって発生するプラズマ振動のイオンまたは電子の角周波数 ( $\omega_{p,i,e}$ ) は以下のように表される [36]:

$$\omega_{p,i,e} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 m_{i,e}}}, \quad (1.3.2-1)$$

ここで、 $n_0$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $m_{i,e}$ はそれぞれプラズマ密度, 素電荷, 真空の誘電率, イオンまたは電子の質量である. 例えば $n_0 = 10^{16} \text{ m}^{-3}$ の場合, 電子とイオン (一例として  $\text{Ar}^+$ イオンの場合) のそれぞれのプラズマ周波数は約 0.89 GHz と 3.3 MHz である. これは電子・イオンがそれぞれ応答できる最大周波数の目安となり, これより電子と比較してイオンは高周波電界に追従しにくい. この特性を利用したのが異なる周波数を用いた二周波重畳 (DF: Dual Frequency) の RIE 装置であり, イオンのエネルギーと電子密度つまりプラズマ密度を独立に制御できる特徴を有する[37]. 詳細についてはイオンエネルギー分布の周波数依存性と合わせて第 1.3.3 項で述べる.

プラズマ中に生成される荷電粒子や中性粒子は, 主に放電ガスと電子との衝突によって生成される (一次反応). そのため, それら粒子の生成レート( $G$ )は, 放電ガス密度 ( $n_g$ ) と電子密度 ( $n_e$ ) の積で以下の式のように表される:

$$G = kn_g n_e, \quad (1.3.2-2)$$

ここで,  $k$ は反応速度定数である. 第 3 章の第 3.7 節で詳しく述べるが,  $k$ は電子のエネルギー分布関数 (EEDF: Electron Energy Distribution Function) と電子のエネルギーに依存した反応確率 (反応断面積) によって決定されるパラメータであり, 電子のエネルギーすなわち電子の温度 ( $T_e$ ) に依存する. このため,  $n_e$ と $T_e$ はプラズマを決定付ける重要なパラメータとなる. 一般的に半導体デバイスの製造に用いられる弱電離プラズマでは,  $T_e \sim 10^4 \text{ K}$  でありイオンの温度 ( $T_i$ ) やガスの温度 ( $T_g$ ) の数百 K よりも遥かに高い. これは質量 $m$ と $M$ の 2 体衝突を考えた場合, 質量 $m$ が弾性衝突によって損失するエネルギーの割合 (損失係数:  $\kappa$ ) は, 運動量と運動エネルギーの保存則から以下の式で表され[36]:

$$\kappa = \frac{2mM}{(m+M)^2}, \quad (1.3.2-3)$$

イオンとガス分子の場合 ( $m \approx M$ )は $\kappa = 0.5$  程度となるが, 電子とガス分子の場合 ( $m \ll M$ ) は $\kappa = 2m/M$ となり, 電子はほとんど運動エネルギーを失わないためである.

プラズマ中の正イオンは, 正イオンとガス分子間の衝突解離反応 (二次反応) によっても生成される. 正および負イオンは再結合反応により消滅したり, 負イオンは励起した中性ラジカルとの衝突により電子が脱離したり, プラズマ中の荷電粒子は様々な生成と消滅の反応によって構成される[38]. 表 1.3.2-1 に $X$ ,  $Y$ を原子,  $XY$ 分子とした場合の上記で述べた様々なイオン, 電子および中性ラジカルの反応素過程を表す.

表 1.3.2-1 プラズマ中における粒子の反応素過程.

|          |             |   |
|----------|-------------|---|
| 正イオン生成   | 電子衝突直接イオン化  | $e + XY \rightarrow XY^+ + 2e$                |
|          | 電子衝突解離イオン化  | $e + XY \rightarrow X^+ + Y + 2e$             |
|          | イオン衝突解離イオン化 | $X^+ + XY \rightarrow X + X + Y^+$            |
| 負イオン生成   | 解離電子付着      | $e + XY \rightarrow XY^- \rightarrow X^- + Y$ |
| 中性ラジカル生成 | 電子衝突励起      | $e + XY \rightarrow XY^* + e$                 |
|          | 電子衝突中性解離    | $e + XY \rightarrow X + Y^* + e$              |
| 正負イオン消滅  | 再結合         | $X^- + Y^+ \rightarrow XY$                    |
| 負イオン消滅   | 電子脱離        | $X^- + Y^* \rightarrow XY + e$                |

プラズマ中のイオンや電子の最も大きな損失は、密度勾配と電界に起因した反応容器内壁への拡散による消滅である。この時イオンと電子が異なった拡散速度で流出すると、プラズマ内に直ちに大きな電界が発生してプラズマの中性が成立しなくなる。このためこれらの拡散速度は等しくならなければならない。これによりイオンと電子の間にはクーロン力が働き、互いに自由な拡散を抑制してイオンと電子が対となって等しい速度で拡散することになり、この時の拡散係数は両極性拡散係数 ( $D_a$ ) と称され、以下の式で表される[39]:

$$D_a = \frac{\mu_i D_e + \mu_e D_i}{\mu_i + \mu_e}, \quad (1.3.2-4)$$

ここで、 $\mu_i$ と $\mu_e$ はそれぞれイオンと電子の移動度であり、 $\mu_{i,e} = e/m_{i,e}v_{i,e}$ の関係からイオンと電子の移動度はそれぞれの粒子の質量 ( $m_{i,e}$ ) と主にガス分子との衝突周波数 ( $v_{i,e}$ ) に依存する。 $D_i$ と $D_e$ はそれぞれイオンと電子のお互い単独で存在した場合の自由拡散係数である。電子の質量はイオンに比べ非常に小さいため、その移動度はイオンより非常に大きく ( $\mu_e \gg \mu_i$ )、 $T_e \gg T_i$ とアインシュタインの関係式 $D_{i,e}/\mu_{i,e} = k_B T_{i,e}/e$  ( $k_B$ : ボルツマン定数) より、 $D_a$ は以下のように近似できる:

$$D_a \cong \mu_i \left( \frac{k_B T_e}{e} + \frac{k_B T_i}{e} \right) \cong \mu_i \frac{k_B T_e}{e}. \quad (1.3.2-5)$$

これより $D_a$ は $\mu_i$ すなわちイオンの質量、イオンの衝突周波数、 $T_e$ に依存し、 $D_i \ll D_a \ll D_e$ である。放電ガスに負性ガスを用いた場合は、解離性電子付着により負イオンが生成されるため、負イオンの移動度を考慮する必要がある。負イオンが存在するプラズマにおける $D_a$ は、負イオン密度 ( $n_-$ ) 対 $n_e$ 比である電気負性度 ( $\alpha = n_-/n_e$ )と正イオン対電子温度比 ( $\gamma =$

$T_e/T_i$ ) に依存するが、詳しくは第4章の第4.3節で述べる。

プラズマ中では速度の速い電子が先に反応容器の壁に到達するため、壁表面ではプラズマに対して電位が低下し、壁近傍に正の空間電荷層（正イオンシース）が形成される。図1.3.2-1に壁近傍における一次元の電荷密度と電位分布の概念図を示す。ここで、 $x = 0$ において電位 ( $\phi$ ) の0点を定義している。壁前面ではイオン密度 ( $n_i$ ) が  $n_e$  よりも多くなる領域（シース）が形成され、シース前面には正イオンシースを形成するためのボーム条件を満たすようにイオンが加速される領域（プリシース）が形成される。プリシースでは  $n_i$  と  $n_e$  が等量で減少していく。壁への正イオンのフラックス ( $\Gamma_i$ ) はボーム速度 ( $u_B$ ) を用いて以下の式で表される：

$$\Gamma_i = n_s u_B, \quad (1.3.2-6)$$

ここで、 $n_s$  はシース端におけるイオンの密度である（図1.3.2-1）。 $n_s$  と  $u_B$  はプラズマからシース内のフラックスの連続性から以下のように近似される[36]：

$$n_s \sim 0.605 n_0, \quad u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}. \quad (1.3.2-7)$$

これより壁へのイオンのフラックスはプラズマ電位 ( $\phi_p$ ) や壁電位 ( $\phi_w$ ) によらず、プラズマ密度、電子温度、イオンの質量に依存する。プラズマ中に負イオンがある場合、正イオンのボーム速度は電気負性度 ( $\alpha$ ) と正イオン対電子温度比 ( $\gamma = T_e/T_i$ ) に依存して低下する[39]。負イオンはこのシース電位を超えるほどの運動エネルギーを有していないため、正イオンや電子のようにシースを超えて壁では消滅されず、生成された負イオンはほぼバルクプラズマ中で正イオンとの再結合反応により消滅する[39]。このようにしてプラズマ中の正負イオン、電子、中性ラジカル種が電子衝突や粒子同士の相互作用により生成され、正負イオン、電子は壁への拡散や粒子同士の相互作用、中性ラジカル種は主に壁への拡散と排気により消滅しプラズマが維持される。



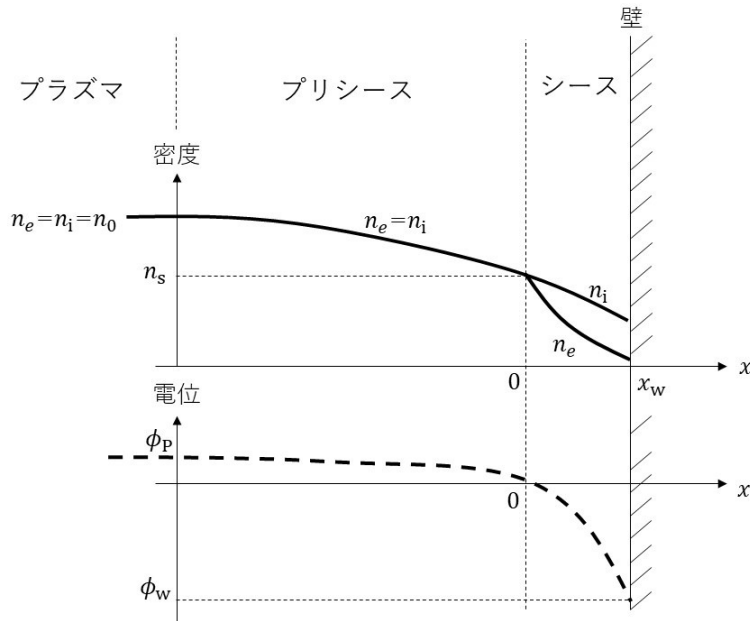


図 1.3.2-1 壁近傍における一次元の電荷密度と電位分布の概念図.

プラズマのもう 1 つの特徴は発光を伴うことである。プラズマ中の発光は主に励起分子における電子の軌道が励起準位から低エネルギー準位への遷移に伴う放射によって発生し、発光波長 ( $\lambda$ ) は遷移の上準位のエネルギー ( $E_H$ ) と下準位のエネルギー ( $E_L$ ) から以下の式で表される:

$$\lambda = \frac{hc}{E_H - E_L}, \quad (1.3.2-8)$$

ここで、 $h$ と $c$ はそれぞれプランク定数と光速である。プラズマ中の発光波長は放電ガスや反応生成物に起因し、それら由来の発光強度の変化を計測することでプラズマ状態の変化を把握することができる。プラズマ発光を利用した測定には、Ar, Kr, Ne, Xe などの貴ガスを各 1% ずつ放電ガスに添加して、これら多数のスペクトル線の発光強度から  $T_e$  を求めるトレース貴ガス分光法や、同様に Ar などの貴ガスを僅かに添加し、基底状態からの励起としたコロナ平衡と仮定して計測対象ラジカルの発光強度と貴ガスの発光強度の比からそのラジカルの密度を評価するアクチノメトリー法などがある[40]。半導体デバイスの製造においてはこれら発光の時間変化をモニタリングすることで、常に最適なプロセスになるようにプラズマエッチングの終点検知などにも活用されている。

### 第 1.3.3 項 HAR 加工向け RIE 装置

当初（1970 から 80 年代）数十枚の基板を同時に処理するバッチ式であったプラズマ処理装置は、半導体デバイス構造の微細化、基板の大口径化とプラズマ輻射熱からの基板温度上昇の抑制（冷却機構の導入）から一枚ずつ処理する枚葉式の RIE 装置に変遷した[41]。その際に主流だった RIE 装置は、平行平板の電極間に RF を印加して容易にプラズマが生成可能な容量結合型プラズマ（CCP: Capacitively Coupled Plasma）装置であった。その後バッチ式より処理能力が劣っていた枚葉式の RIE 装置は、生産性を上げるためにプラズマ密度の増加を目的として多様な高密度プラズマ源が検討された[42]。具体的には、外部に磁場を設けたマグネトロン RIE 装置[43]、マイクロ波と磁場によってプラズマを励起する電子サイクロトロン共鳴（ECR: Electron Cyclotron Resonance）プラズマ装置[44]、外部から誘導磁場によってプラズマを生成する誘導結合型プラズマ（ICP: Inductively Coupled Plasma）装置[45]などが開発され、それら装置のプラズマは CCP 装置 ( $10^{15}$ – $10^{16}$  m<sup>-3</sup>) よりおよそ 1 桁以上高い密度で生成された。通常、エッチング反応（速度）を高めることと異方性を向上させることは相反する方向性となるが、Si の HAR 加工においては ICP 装置を使用して Si と反応性が高いハロゲン元素を含む Cl<sub>2</sub>, HBr, SF<sub>6</sub> ガスなどを用いて側壁保護膜形成[46,47]や基板温度の極低温化[48]などによりマスク（通常 SiO<sub>2</sub> 膜）との高い加工選択比を維持しながら、高速かつ垂直性が高い形状形成を実現している。近年では ICP 装置で C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスによるフルオロカーボン系の側壁保護膜形成と SF<sub>6</sub> ガスによるエッチングを交互に繰り返し、側壁の損傷を抑えながら AR > 100 の HAR の Si トレンチ形状を形成する Bosch プロセスも注目されている[49,50]

しかしながら、三次元 NAND 型フラッシュメモリ製造におけるシリコン絶縁膜（SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の交互積層膜）の HAR 加工では、高密度プラズマ源より電極間距離が 30–50 mm 程度で比較的狭い CCP 装置が用いられる。これは高密度プラズマ源では、ガスの高次への解離が進行し、これにより生成される多くの F 原子状の中性ラジカルによって、被加工膜とマスク材（通常カーボン系材料）との加工選択比の確保やボーイング形状の抑制が困難になるためである。他のデバイス構造においてもシリコン絶縁膜と Si との加工選択比を確保するために CCP 装置が用いられることがある[51]。このため他の高密度プラズマ源よりは比較的プラズマ密度が低い CCP 装置で、電極間距離を狭くし反応容器の容積を小さくすることで、ガスの容器内の滞在時間を短くしてガスの解離を抑制した装置構成が用いられる。ガスの滞在時間を短くするという点では、低圧（1–10 Torr）かつ大流量ガスのプロセス条件が用いられる。さらに SiO<sub>2</sub> 膜の Si-O 結合強度（799.6 kJ mol<sup>-1</sup>）は、他の膜

種の元素間結合強度 (Si-Si: 310 kJ mol<sup>-1</sup>, Si-N: 437.1 kJ mol<sup>-1</sup>, C-C: 605.03 kJ mol<sup>-1</sup>) よりも強く [52], SiO<sub>2</sub> 膜の RIE においては Si-O 結合の切断のためにある程度のイオンのエネルギーを必要とする [53]. さらにフルオロカーボン系ガスを用いたシリコン絶縁膜の RIE では, 低いイオンエネルギーでは表面にフルオロカーボン系の堆積膜が形成されエッチングが阻害される [54]. このためこのような RIE プロセスでは, 他の高密度プラズマ装置に比べてプラズマを基板近傍に生成でき, イオンの入射量や入射エネルギーを極めて高い値に制御できる CCP 装置が用いられる.

図 1.3.3-1(a)に電圧振幅 $V_{RF}$ の RF 印加時の CCP 放電の様子を模式的に示す. 図 1.3.3-1(b)にプラズマとカソード RF 電極 ( $K$ ) の電位分布の時間変化を模式的に示す. 図 1.3.3-1(c)に図 1.3.3-1(a)の等価回路を示す. CCP 装置では反応容器壁は接地され, アノード接地電極面積 ( $S_A$ ) はカソード RF 電極面積 ( $S_K$ ) より大きくなるために非対称放電になる [図 1.3.3-1(a)]. 電子はイオンより速く移動するため, カソード RF 電極には自動的にコンデンサ ( $C_B$ ) を介して負の直流電圧 (自己バイアス:  $V_{DC}$ ) が発生する [図 1.3.3-1(b)]. 図 1.3.3-1(c)では, アノード電極側とカソード電極側に形成されるシースの静電容量, 直流抵抗, 整流作用を表すダイオードをそれぞれ $C_A$ と $C_K$ ,  $R_A$ と $R_K$ ,  $D_A$ と $D_K$ で示す.  $R_p$ はプラズマのインピーダンスである. 図 1.3.3-1(c)の等価回路より,  $V_{DC}$ は $C_A$ と $C_K$ を用いて以下の式で表される [36]:

$$V_{DC} = \frac{C_K - C_A}{C_K + C_A} V_{RF}, \quad (1.3.3-1)$$

ここでは簡単のために $R_A$ と $R_K$ を無視できるほどの高周波とし,  $C_B$ は大きいためショート, プラズマ内の電位勾配はほぼ無い ( $R_p \rightarrow 0$ ) と仮定している. 非対称放電の場合,  $S_A \gg S_K$ ,  $C_A \gg C_K$ になるため,  $V_{DC} \sim -V_{RF} \sim -V_{pp}/2$ になる ( $V_{pp}$ : RF 電極に印加される peak to peak 電圧). これによりプラズマ中のイオンは基板側へシース内を加速して基板に照射され, 中性ラジカルの表面吸着とあわせて化学的スパッタリングによって被加工膜がエッチングされる. 反応容器壁へもプラズマ電位 (数十 V) によって加速されたイオンが, 前項で説明したボーム速度に従ったボームフラックスにて照射される. 図 1.3.3-1(b)に示すように, 印加された RF によって電界が変化しカソード電極の電位やプラズマ電位 ( $V_p$ ) が振動するため, 基板または反応容器壁に照射されるイオンは, 印加される RF 周波数の角周波数 ( $\omega$ )とイオンの質量 ( $m_i$ ) に依存したバイモーダルなエネルギー分布 (IED: Ion Energy Distribution) を有する [55]. さらに基板に照射されるイオンのエネルギーの広がり ( $\Delta E$ ) は以下の式で表される [36]:

$$\Delta\varepsilon = \frac{2eV_{RF}}{3\omega} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_i}}, \quad (1.3.3-2)$$

ここで、 $\varepsilon$ はイオンの平均エネルギーであり、 $\varepsilon = e(V_p - V_{DC})$ である。 $d$ はプラズマと基板間のシース幅であり、ここではシース間ではイオンの無衝突を仮定している。式(1.3.3-2)よりRF周波数が低いほど、質量が小さいイオンほど $\Delta\varepsilon$ は大きくなり[56,57]、高エネルギーのイオンが生成される。またRF周波数が高いほど、質量が重いイオンほど $\Delta\varepsilon$ は小さくなり、バイモーダルなピークは近寄ってきて一つのピークのように見える場合がある。

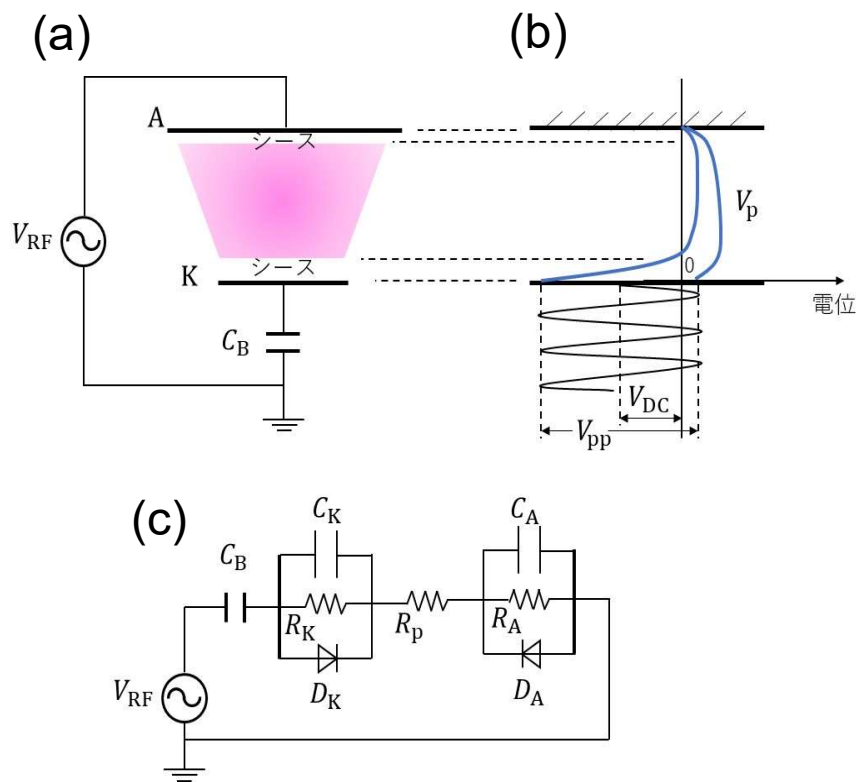


図 1.3.3-1 (a)CCP 放電の模式図, (b)電位時間変化の模式図, (c)等価回路図.

近年では半導体デバイスの微細化に伴い、プラズマの高い制御性が求められるようになり、プラズマ生成用 HF (High Frequency: 13.56–100 MHz) と基板への高バイアス印加用 LF (Low Frequency: 0.4–10 MHz) の二周波を重畳して印加し、プラズマ密度とイオンエネルギーを独立に制御できる二周波重畳の容量結合型プラズマ (DF-CCP: Dual Frequency-CCP) 装置が用いられる[37,58,59]. DF-CCP では第 1.3.2 項で説明した電子とイオンに対するプラズマ周波数の違いから、HF 周波数が高いほど電子は加熱されプラズマ密度は高くなる[60]. さらに IED の周波数特性から、LF 周波数が低いほどイオンの振幅は大きくなり

高エネルギーのイオンが生成される。これにより単周波では困難であった高密度・低イオンエネルギーと低密度・高イオンエネルギーの両方の領域を使用できるようになり加工形状の制御性が格段に向上し、現在のシリコン絶縁膜の HAR 加工に広く用いられている。シリコン絶縁膜の HAR 加工では、マスク材との加工選択比を確保する上でエッチング用の放電ガス種も重要である。最近では高エネルギーイオンの照射からマスク材を保護するために、フルオロカーボン系の重合膜が形成されやすい F/C 元素比が低い放電ガス ( $c\text{-C}_4\text{F}_8$  や  $c\text{-C}_5\text{F}_8$  など)[61-63]が用いられる。さらにカーボン元素の二重結合を有し  $\pi$  結合の開裂で未結合手を有する重合性の高いビラジカル種[64]の生成によってさらに重合性を高くできる 1,3- $\text{C}_4\text{F}_6$  ガスも用いられる。

このようにシリコン絶縁膜の HAR 加工では、被加工膜とマスクとの加工選択比や加工形状の制御性を確保するために、ガスの解離を抑制できプラズマ制御性が高い DF-CCP 装置やフルオロカーボン系の重合膜が形成されやすい放電ガスが用いられる。さらに AR が高い形状の底のエッチング面にイオンのエネルギーを供給するため、非常に高いエネルギーを有するイオンを生成する必要がある。そのため AR が高くなるに連れて生成されるイオンのエネルギーは益々増加し、高エネルギーイオンからさらにマスクを保護する、さらに加工形状を高精度に制御する技術が求められるようになった。そこで最近では RF 電力を ON/OFF 制御して放電ガスの解離をさらに抑制する、同時に HAR の形状内に蓄積される正チャージを緩和するなど有効なパルス変調 DF-CCP が用いられるようになり、広く研究されている[65,66]。図 1.3.3-2 に一例としてパルス変調プラズマにおけるプラズマ中の電子温度 ( $T_e$ )、電子密度 ( $n_e$ )、正負イオン密度 ( $n_+$ ,  $n_-$ ) の挙動を模式的に表す[67]。パルス ON 直後は非常に高い電界がかかるため、非常に高い  $T_e$  の電子が生成される。その後高  $T_e$  の電子と放電ガス分子との非弾性衝突により  $n_e$  は上昇し、同時に電子はエネルギーを失うために  $T_e$  は低下する。 $T_e$  と  $n_e$  はおおよそ数十  $\mu\text{s}$  で定常状態になり、 $n_+$  も  $n_e$  の上昇に追従して増加する。 $n_-$  はパルス ON 直後では高  $T_e$  の電子によって電子が脱離し減少するが、その後  $T_e$  の低下と  $n_e$  の増加に伴って増加する。パルス OFF 後は電力供給が停止するため、数  $\mu\text{s}$  の時定数で  $T_e$  は急激に減少する。 $n_e$  は  $T_e$  よりも大きい時定数で減少するが、放電ガスに負性ガスがある場合、電子は負性ガスへの付着によって負性ガスが無い場合に比べて速く減少し、この場合十  $\mu\text{s}$  程度でほぼ消滅する(第 4 章の第 4.2 節参照)。パルス OFF 直後にこの負性ガスへの電子付着にて解離性の負イオンが生成され、電子がほぼ消滅した後は正負イオンで形成されるイオン-イオンプラズマが形成される。イオン-イオンプラズマ中の正負イオンは拡散と再結合で消滅していくが、その減衰時定数など詳しくは第 4 章の第 4.2 節で述べる。

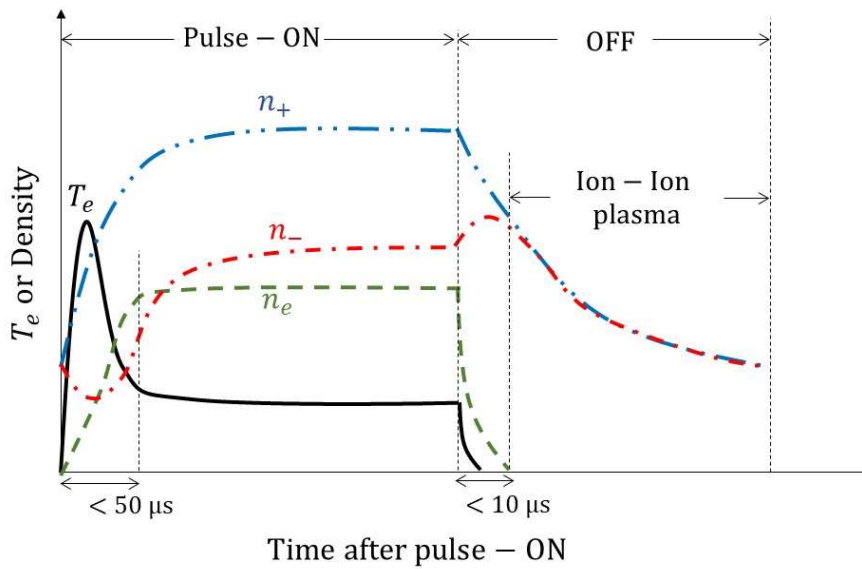


図 1.3.3-2 パルス変調プラズマにおける $T_e$ と荷電粒子の時間変化の模式図.

中性ラジカルは、例えば  $c\text{-C}_4\text{F}_8$  ガスのような高分子ガスは、 $c\text{-C}_4\text{F}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 \cdots \rightarrow \text{CF}_2 \cdots \rightarrow \text{CF} + \text{F}$  のように段階的に解離が進行し [68], 生成や消滅の時定数は電子やイオンに比べて長く数 ms のオーダーである [69,70]. パルス変調に用いられる周波数は数 kHz から数十 kHz であり, 周波数や ON/OFF 比であるデューティ比 (DR: Duty Ratio) を変化させることによって,  $n_e$  と  $T_e$  の上昇や放電ガスの解離を制御できる. パルス OFF 直後ではプラズマと基板間のシースが崩壊するため, 電子や負性ガスがある場合には負イオンも基板側に流入し, 形状内の正チャージを緩和する効果がある [71-73]. これによって加工形状の底面近傍に発生するノッチングが抑制されたり [74,75], 電界起因のイオンの軌道の曲がりで発生する形状曲がり [76] が抑制されたりする効果がある. 最近ではパルス ON/OFF に加え, RF 電力の High/Low や High/Low/OFF のような 3 つの状態のパルス変調も研究されている [77,78]. このように三次元 NAND 型フラッシュメモリ製造プロセスに用いられるようなシリコン絶縁膜の HAR 加工では, F/C 元素比が低いフルオロカーボン系ガスと高いプラズマ制御性を有する DF-CCP 装置またはパルス変調 DF-CCP 装置が広く用いられている. このことから, シリコン絶縁膜の ER の観点から, バルクプラズマ中のイオンやラジカルの粒子種や  $n_e$  と  $T_e$  などの各種パラメータの挙動, シリコン絶縁膜のエッチング機構を詳細に調べて理解することは非常に重要である. これらを踏まえた本研究の詳細な目的は第 1.5 節で述べる.

## 第 1.4 節 フルオロカーボン系ガスを用いたシリコン絶縁膜のエッチング機構

SiO<sub>2</sub> や Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のシリコン絶縁膜は、三次元 NAND 型フラッシュメモリにおいて交互に積層され、HAR 形状のホールやトレンチを形成するための被加工膜となる [図 1.2.1-1(a)–1.2.1-1(d)]. また SiO<sub>2</sub> 膜はその他のデバイスのコンタクトホールの絶縁膜や Si 膜加工時のマスク材に用いられ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜はゲート電極形成用のマスク材[79,80]、セルフアラインコンタクト (SAC: Self-Aligned Contact) 加工のエッチストップパー膜[81,82]、MOS トランジスタのパッシベーション膜[83,84]として使用されている。一般的に SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜が積層されたシリコン絶縁膜の HAR 加工では、フルオロカーボン (C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>) やハイドロフルオロカーボン (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>) ガス、それらと O<sub>2</sub> や Ar ガスの混合ガスが用いられる[58,65,85,86,87]。フルオロカーボンガスはマスク保護のためフルオロカーボン系の重合膜 (FC 膜: Fluorocarbon 膜) が堆積しやすい F/C 元素比が低いガス (c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>[65,85], c-C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>, 1,3-C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>[87]ガスなど) が用いられる。ハイドロフルオロカーボンガスは半導体製造において広く使用されている CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ガス[85]やさらに高分子の C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ガス[65,86]が用いられている。ハイドロフルオロカーボンガスは、水素 (H) 元素とフッ素 (F) 元素との反応で HF 分子生成による F 元素の除去作用により、プラズマ中に F/C 元素比の低いラジカルが生成され、これにより FC 膜の形成が促進されてマスク材を高エネルギーイオンから保護する効果がある[88]。さらに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜上では H 元素とカーボン (C) 元素が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中の窒素 (N) 元素と反応し、揮発性が高い HCN 分子などの形成により Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜上への過剰な FC 膜の堆積が抑制される効果もある[89]。O<sub>2</sub>, Ar ガスはそれぞれ過剰な FC 膜の堆積の抑制、シリコン絶縁膜の反応促進のための重イオン照射に用いられる。

C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> ガスを用いた SiO<sub>2</sub> 膜のエッチング機構は広く調べられており、SiO<sub>2</sub> 膜表面に Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub> 改質層とその上に FC 膜が形成されながら、ガスから導入された C および F 元素と反応して揮発性が高い SiF<sub>x</sub> や CO<sub>x</sub> などの反応生成物を形成してエッチングが進行する[87]。過剰な FC 膜の堆積は ER の低下やエッチストップを引き起こすため、通常 O<sub>2</sub> ガスの添加[87]やイオンエネルギーの増加[90]により FC 膜の過剰な堆積が抑制される。また第 1.3.3 項で述べたように、Si-O 結合強度は Si-Si や Si-N 結合強度よりも強く、SiO<sub>2</sub> 膜のエッチングにはある程度のイオンのエネルギーを必要とする。これらのことから、一般的に SiO<sub>2</sub> 膜の ER は FC 膜の堆積レートに強く依存し、さらに中性ラジカルの被覆率、イオンのフラックスおよびイオンのエネルギーに依存する[91]。また CF<sub>x</sub><sup>+</sup>イオンを用いたビーム実験[53]や C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> ガスを用いた RIE 実験 (V<sub>pp</sub>~1450 V)[92]において、SiO<sub>2</sub> 膜の ER はイオンのエネルギーに依存して増加することが示されている。HAR 加工においては、FC 膜を形成するような吸

着確率が高い中性ラジカルは加工形状の底に到達しにくいいため、第4章の第4.5節で詳しく述べるが、 $\text{SiO}_2$ 膜のERはラジカル-イオンアシストと $\text{C}_x\text{F}_y$ イオンが反応の前駆体となり化学反応を伴うイオンスパッタによるERで決定される[91]。中性ラジカルがほぼ到達できないようなARが非常に高いHAR加工においては、 $\text{SiO}_2$ 膜のERはイオンスパッタすなわちイオンの組成とエネルギーに依存すると考えられる。このため、昨今のHAR加工においてはプラズマ中のイオン種の挙動を詳細に理解し、それらがシリコン絶縁膜のHAR加工に及ぼす影響を明らかにすることは非常に重要である。

$\text{C}_x\text{F}_y$ や $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ガスを用いた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のエッチング機構は、実験的およびシミュレーション的によく調べられている。Fukasawaら[89]は $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ ガスを用いたDF-CCP装置にて、 $\text{H}_2$ ガスの分圧の増加に伴い $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜上に形成されるFC膜の膜厚が減少し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のERが増加することを示した。これはFC膜形成の源となるC元素が、プラズマから供給されるH元素と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜中のN元素とが反応し、HCNや $\text{C}_2\text{N}_2$ 分子を形成して除去されるためである。Matsuiら[93]は $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{O}_2$ ガスを用いたDF-CCPにおいて、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜上に $\text{SiF}_x\text{O}_y$ で構成された改質層とその上にFC膜が形成されることを確認した。彼らは $V_{pp} \sim 1450$  V下において、 $\text{O}_2$ ガスの分圧の増加に伴いFC膜の厚さが薄くなり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のERが増加することを示した。Kondoら[94]は、 $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ ガスを用いたDF-CCPにて、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のERの $V_{pp}$  (100–1000 V) 依存性を評価し、 $V_{pp}$ 増加による急激なERの増加を確認した。彼らの論文中では言及されていないが、 $V_{pp}$ の増加によって $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のERが負の値から正の値に急激に増加していることから、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の急激なER増加は $V_{pp}$ の増加によるFC膜の膜厚の減少が起因していると推察される[95,96]。その後 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のERは $V_{pp}$ の増加とともに緩やかに増加した。その他にも $\text{C}_x\text{F}_y$ や $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ガスを用いた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のRIEにおいて、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の表面に形成されるFC膜の厚さ[92,97–99]や表面に照射されるイオンの組成[100–102]がERに大きな影響を及ぼすことが報告されている。Dhunganaら[103]やKuboiら[104]は、それぞれ $\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ と $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ガスを用いた水素化窒化シリコン( $\text{Si}_x\text{N}_y:\text{H}_z$ )膜のCCP-RIEにおいて、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜中のH濃度とERの関係を実験と計算化学で調べた。彼らは $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜中のH濃度が高いほどERが速くなること、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜中のH濃度に影響されるFC膜の厚さや反応生成物の変化がERに大きな影響を及ぼすことを示した。さらにAh-Leungら[105]やNakaneら[106]は、CCP装置を用いた $\text{H}_2$ プラズマ照射下において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜表面に改質層が形成されることを示し、この改質層を利用した自己制限的な反応(Self-limiting reaction)が可能な原子層エッチング(ALE: Atomic Layer Etching)プロセスを提案した。また $\text{CF}_4$ や $\text{CHF}_3$ ガスを用いた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のRIEにおいて、FC膜だけでなく表面に形成され



る  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  のようなアンモニウム塩層[107-111]がエッチングを阻害することが報告されている。これまでの  $\text{C}_x\text{F}_y$  や  $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  ガスを用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜のエッチング評価から、 $\text{SiO}_2$  膜と同様に表面に  $\text{SiF}_x\text{O}_y$  改質層や FC 膜が形成され、印加バイアス電圧に依存して ER が増加する傾向にあることが示されている。しかしながら、これらの実験は比較的低いイオンエネルギー条件下で行われており、HAR 加工に要求されるような比較的高いバイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000 \text{ V}$ ) 印加下でかつ三次元 NAND 型フラッシュメモリのような HAR 加工に用いられる  $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  混合ガスを用いた実際の RIE 環境下で詳細に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜のエッチング機構を調べた事例は筆者の知る限り無い。そのため高バイアス印加時におけるバイアス電圧に依存した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の表面反応機構を明らかにすることは非常に重要である。

## 第 1.5 節 本研究の目的

三次元 NAND 型フラッシュメモリでは積層数の増加により、HAR 形状の RIE において AR に依存した ER の低下が顕著になり、これにより HAR 形状の形成のための処理時間の増大が大きな課題となっている。三次元 NAND 型フラッシュメモリでは、シリコン絶縁膜である  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜が交互に積層された構造体にフルオロカーボン系ガス、DF-CCP やパルス変調 DF-CCP 装置を用いて HAR 形状のホールやトレンチが形成される。一般的に RIE プロセスを用いたこれらシリコン絶縁膜の ER は、膜表面に供給されるイオンや中性ラジカルのフラックスや組成、イオンのエネルギー、場合によってはシリコン絶縁膜の膜質（膜密度や組成など）に大きく依存する[20,39]。そのため、三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造プロセスで用いられるシリコン絶縁膜の HAR 加工においては、プラズマ中の荷電粒子および中性粒子の挙動さらにシリコン絶縁膜の表面反応機構を詳細に調べ理解し、エッチングプロセスを最適化することが重要である。そこで本研究では、以下に説明する「パルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP におけるイオン挙動」と「 $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  DF-CCP におけるシリコン窒化膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構」を明らかにすることを目的とした。

### 第 1.5.1 項 パルス変調 $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ 二周波重畳容量結合型プラズマ (DF-CCP) におけるイオン挙動解析

HAR 加工において入射角が大きく表面反応の確率が高い中性ラジカルは、ホールまたはの HAR 形状底のエッチング面への供給が困難になる (図 1.2.2-1)。このため加工の AR が高くなるに連れて、HAR 形状底のエッチング面における中性ラジカルのフラックスは減少

し、中性ラジカルに比べ直進性が高いイオンの割合が高くなる。これにより HAR 加工では、イオンまたはホットニュートラル（イオンが HAR 形状の側壁表面での衝突によって電荷中和された高エネルギーの中性粒子）が、エッチング反応の前駆体として重要な役割を果たすと考えられる [112,113]。第 1.3.3 項で述べたように、最近のシリコン絶縁膜の HAR 加工では被加工膜とマスク材との加工選択比の確保や HAR 形状内のチャージ緩和のために F/C 元素比率が低いガスとパルス変調 DF-CCP 装置が用いられている。これよりパルス変調プラズマを用いた HAR 加工におけるシリコン絶縁膜の ER は、時間に依存したイオンのフラックスや組成に大きく影響されると考えられる。そのため、パルス変調プラズマにおけるイオンの挙動を詳細に理解することは非常に重要である。過去に純 Ar や Ar/CF<sub>4</sub> ガスを用いた ICP 中のイオンの挙動が時分解で計測された報告例 [114,115] や Cl<sub>2</sub> ガスを用いた ICP 中または CF<sub>4</sub>/Ar ガスを用いた DF-CCP 中のイオンの時間に依存した挙動がシミュレーションで解析された報告例 [116,117] はあるが、実際のシリコン絶縁膜の HAR 加工に用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中におけるイオンの挙動を時分解で詳細に調べた研究例は無い。そこで本研究では、二周波 (40/2 MHz) 重畳パルス変調 (ON/OFF) Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP においてエッチングプロセスに重要な役割を果たすと考えられる正イオンに焦点を当て、時間に依存したイオンの挙動を明らかにすることを目的に、静電エネルギーアナライザ付き四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) を用いてプラズマ中のイオン組成が時分解で詳細に計測された。またプラズマ中のイオン組成を決定づける重要なパラメータである電子密度 ( $n_e$ ) が、表面波 (SW: Surface Wave) プロブを用いて時分解で計測された。さらにもう一つの重要なパラメータである電子温度 ( $T_e$ ) の挙動の時間依存性が、発光分光分析 (OES: Optical Emission Spectrometry) にて時分解で計測された Ar 発光強度 ( $I_{Ar}$ ) と同時刻における  $n_e$  との比 ( $I_{Ar}/n_e$ ;  $T_e$  に強く依存する) から定性的に評価された。加えて、プラズマ中のイオン挙動の機構を明らかにするために、イオン組成の時間に対する挙動を決定づける因子が、粒子バランスモデルに基づいた数値解析により詳細に調べられた。さらにパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオンの組成が、SiO<sub>2</sub> 膜の HAR 加工に与える影響について、AR が異なる多数のホールが形成された鉛ガラス製のキャピラリープレート (CP: Capillary Plate) を用いて詳細に調べられた。

## 第 1.5.2 項 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構

三次元 NAND 型フラッシュメモリにおいて Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜は SiO<sub>2</sub> 膜と交互に積層され、HAR 形状のメモリホールやトレンチを形成するための被加工膜となる。そのため、高バイアス電圧を印加して HAR 形状を形成する RIE において、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構を理解することは非常に重要である。これまでの C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> や C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ガスを用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RIE 評価では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面に形成される FC 膜やアンモニウム塩のような反応生成物の存在が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER に極めて重要な影響を及ぼしていることが示されている。しかしながら、三次元 NAND 型フラッシュメモリの HAR 加工に要求されるような高いバイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加下かつ Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合ガスを用いた実際の RF プラズマにおける Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のエッチング機構を詳細に調べられた研究例は無い。そこで本研究では、三次元 NAND 型フラッシュメモリの HAR 加工に用いられる CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ガス[118,119]をもとにした Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合ガスを用いた二周波 (100/3.2 MHz) 重畳の DF-CCP において、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RF バイアス電圧 ( $V_{pp}$ : 710–4890 V) に依存した表面反応機構を明らかにすることを目的とした。評価ではプラズマ密度を左右する HF 電力を固定し、イオンエネルギーを制御する LF 電力を変化させて、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER の RF バイアス電圧依存性が計測され、SiO<sub>2</sub> 膜の ER と比較された。また RIE 前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の元素状態が、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) で計測された。さらに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中における元素濃度の深さ方向分布が、飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) にて計測され、RIE 後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面近傍に形成される薄膜の改質層の膜厚が、透過電子顕微鏡法 (TEM: Transmission Electron Microscopy) によって観察および計測された。

## 第 1.6 節 本論文の構成

本論文は 6 章から構成される。本章では本研究の背景として現代の社会動向とそれに対する半導体デバイスの重要性、半導体デバイスの中でも三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造工程および HAR 加工の課題について説明した。また HAR 加工に用いられるプラズマを利用した RIE におけるプラズマの基本特性や HAR 加工向けの RIE 装置について説明した。さらにプラズマを用いた HAR 加工においてイオンの挙動や Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面反応機構を明らかにすることの重要性を示し、本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章では、本研究に用いた実験計測装置および実験・シミュレーション方法について述べる。具体的には、本研究の対象としたシリコン絶縁膜の HAR 加工に用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 生成装置および生成条件を説明する。またプラズマ中に生成されるイオンの組成や $n_e$ の時分解での計測手法および $T_e$ の時分解での評価手法について説明する。さらにイオンの挙動をモデル化するために用いた数値解析シミュレーションの手法とイオンの組成が HAR 加工に与える影響を明らかにするために評価したキャピラリープレート (CP: Capillary Plate) を用いた評価手法について述べる。最後に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の RF バイアス電圧に依存した表面反応機構を明らかにするために用いた Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP 生成装置、プラズマ生成条件および各種表面分析手法について説明する。

第 3 章では、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中のイオン組成の時分解計測ために、事前評価として実施した四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) におけるイオン種に対する検出感度の補正方法とイオン種に対する検出遅延時間の較正方法および較正結果について説明する。またプラズマ中に生成される Ar<sup>+</sup>および C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのエネルギー分布 (IED: Ion Energy Distribution) の時間依存性を示す。さらにプラズマ中のイオンの組成と $n_e$ の時分解計測結果および $T_e$ の時間に依存した挙動を示し、時間に依存して変化するイオン組成の挙動についてその要因を考察した内容について述べる。

第 4 章では、前章で示したパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間に依存した挙動の機構を明らかにするために、パルス ON 初期におけるイオン組成のパルス ON 直後の $T_e$ 依存性を評価した結果について述べる。またイオン組成の時間に依存した挙動が粒子バランスモデルに基づいた数値解析シミュレーションによりモデル化され、イオン組成の時間に依存した挙動の機構が詳細に解析された結果について述べる。最後にイオン組成が実際の SiO<sub>2</sub>膜の HAR 加工に及ぼす影響について、CP を用いて評価した結果について述べる。

第 5 章では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と SiO<sub>2</sub>膜が交互に積層された三次元 NAND 型フラッシュメモリの HAR 加工に使用されるガス系 (Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) を用いた Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP において、HAR 加工に要求される高バイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加下における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構が、SiO<sub>2</sub>膜との ER との比較と様々な表面分析手法によって詳細に調べられた結果について述べる。

第 6 章では、本研究で得られた結果の総括と結論および将来の展望について述べる。

## 参考文献

- [1] 湯之上 隆, *Electronic Journal*, 11 月号, 40 (2011).
- [2] “半導体・デジタル産業戦略（改定案）” 経済産業省 5 月 (2023).
- [3] J. Bardeen, and W. H. Brattain, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
- [4] J. R. Haynes, and W. Shockley, *Phys. Rev.* **75**, 691 (1949).
- [5] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* **28**, 435 (1949).
- [6] “世界半導体市場統計 (WSTS)” 一般社団法人 電子情報技術産業協会 (JEITA).
- [7] F. Masuoka, M. Asano, H. Iwahashi, T. Komuro, and S. Tanaka, *IEDM Tech. Dig.* p. 464 (1984).
- [8] F. Masuoka, M. Momodomi, Y. Iwata, and R. Shirota, *IEDM Tech. Dig.* p. 552 (1987).
- [9] K. Naruke, S. Taguchi, and M. Wada, *IEDM Tech. Dig.* p. 424 (1988).
- [10] J.-D. Lee, S.-H. Hur, and J.-D. Choi, *IEEE Elec. Dev. Lett.* **23**, 264 (2002).
- [11] H. Tanaka, M. Kido, K. Yahashi, M. Oomura, R. Katsumata, M. Kito, Y. Fukuzumi, M. Sato, Y. Nagata, Y. Matsuoka, Y. Iwata, H. Aochi, and A. Nitayama, *Symp. on VLSI Tech. Dig.* p. 14 (2007).
- [12] S. I. Shim, J. Jang, and J. Song, *IEEE International Memory Workshop (IMW)* (2003).
- [13] N. Tamaoki, N. Aoki, and H. Aochi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 648 (2018).
- [14] Y. Fukuzumi, R. Katsumata, M. Kito, M. Kido, M. Sato, H. Tanaka, Y. Nagata, Y. Matsuoka, Y. Iwata, H. Aochi, and A. Nitayama, *IEDM Tech. Dig.* p. 449 (2007).
- [15] J. Jang, H.-S. Kim, W. Cho, H. Cho, J. Kim, S. I. Shim, Younggoan, J.-H. Jeong, B.-K. Son, D. W. Kim, Kihyun, J.-J. Shim, J. S. Lim, K.-H. Kim, S. Y. Yi, J.-Y. Lim, D. Chung, H.-C. Moon, S. Hwang, J.-W. Lee, Y.-H. Son, U-I. Chung, and W.-S. Lee, *Symp. on VLSI Tech. Dig.* p. 192 (2009).
- [16] N. Aoi, S. Hayashi, M. Yamanaka, M. Kubota, and M. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 7119 (1999).
- [17] J. Yeom, Y. Wu, J. C. Selby, and M. A. Shannon, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 2319 (2005).
- [18] P. Chapellier, P. Lavenus, B. B.-Verlhac, C. Gageant, O. Le Traon, and B. Dulmet, *Symp. on DTIP of MEMS/MOEMS*, p. 1 (2017).
- [19] S. L. Lai, D. Johnson, and R. Westerman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 1283 (2006).
- [20] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, and D. J. Vitkavage, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2133 (1992).

- [21] K. Ichikawa, M. H. Chu, M. Moriyama, N. Nakahara, H. Suzuki, D. Iino, H. Fukumizu, K. Kurihara, and H. Toyoda, *Appl. Phys. Express* **14**, 126001 (2021).
- [22] E. S. G. Shaqfeh, and C. W. Jurgensen, *J. Appl. Phys.* **66**, 4664 (1989).
- [23] J. I. Ulacia F., C. J. Petti, and J. P. McVittie, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1521 (1988).
- [24] G.-R. Lee, B.-O. Cho, S.-W. Hwang, and S. H. Moon, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 172 (2001).
- [25] J. W. Coburn, and H. F. Winters, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2730 (1989).
- [26] M. Moriyama, N. Nakahara, A. Mitsuya, H. Suzuki, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SJJB03 (2020).
- [27] M. Moriyama, N. Nakahara, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, H. Suzuki, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 016001 (2021).
- [28] B.S. Kwon, J.S. Kim, H.K. Moon, N.-E. Lee, *Thin Solid Films* **518**, 6451 (2010).
- [29] J.-K. Lee, I.-Y. Jang, S.-H. Lee, C.-K. Kim, and S. H. Moon, *J. Electrochem. Soc.* **157**, D142 (2010).
- [30] M. Wang, and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **107**, 023309 (2010).
- [31] M. Omura, J. Hashimoto, T. Adachi, Y. Kondo, M. Ishikawa, J. Abe, I. Sakai, H. Hayashi, M. Sekine, and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SEEB02 (2019).
- [32] Y. Horiike, and M. Shibagaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **15**, 13 (1976).
- [33] J. W. Coburn, and H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50**, 3189 (1979).
- [34] N. Hosokawa, R. Matsuzaki and T. Asamaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 435 (1974).
- [35] H. Abe, M. Yoneda, and N. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1435 (2008).
- [36] 菅井秀郎, “プラズマエレクトロニクス”, オーム社 (2000).
- [37] A. Kojima, H. Hayashi, I. Sakai, J. Nishiwaki, A. Takase, M. Ohmura, T. Matsushita, E. Shinomiya, T. Ohiwa, J. Yashiro, S. Himori, and K. Nagaseki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6241 (2005).
- [38] 堤井 信力, *J. IEE Japan*, **107**, 1096 (1987).
- [39] 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).
- [40] 内野 喜一郎, *応用物理* **70**, 864 (2001).
- [41] 堀 勝, *精密工学会誌* **73**, 971 (2007).
- [42] 関根 誠, *J. Plasma Fusion Res.* **83**, 319 (2007).

- [43] Y. Horiike, H. Okano, T. Yamazaki, and H. Horie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, L817 (1981).
- [44] K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo, and I. Kanomata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1979 (1977).
- [45] J. Hopwood, C. R. Guarnieri, S. J. Whitehair, and J. J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 147 (1993).
- [46] C.K. Chung, H.C. Lu, and T.H. Jaw, *Microsyst. Technol.* **6**, 106 (2000).
- [47] S. Gomez, R. J. Belen, M. Kiehlbauch, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1592 (2005).
- [48] R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux, and M. Boufnichel, *J. Phys. D* **47**, 123001 (2014).
- [49] J. Ohara, and Y. Takeuchi, *IEEJ Trans. SM* **131**, 14 (2011).
- [50] Y. Tang, A. Sandoughsaz, and K. Najafi, *IEEE MEMS* p. 700 (2017).
- [51] R. A. H. Heinecke, *Solid State Electron.* **18**, 1146 (1975).
- [52] J. R. Rumble et al., "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 100th Edition (2019).
- [53] K. Karahashi, K. Yanai, K. Ishikawa, H. Tsuboi, K. Kurihara, and M. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1166 (2004).
- [54] M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 26 (1999).
- [55] Y. Hikosaka, H. Hayashi, M. Sekine, H. Tsuboi, M. Endo, and N. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4465 (1999).
- [56] Z.-L. Dai, and Y.-N. Wang, *Phys. Rev. E* **66**, 026413 (2002).
- [57] S. Jiaying, Z. Saiqian, L. Zeng, Y. Jun, and D. Zhongling, *Plasma Sci. Technol.* **18**, 666 (2016).
- [58] H. W. Tak, H. J. Lee, L. Wen, B. J. Kang, D. Sung, J. W. Bae, D. W. Kim, W. Lee, S. B. Lee, K. Kim, B. O. Cho, Y. L. Kim, H. D. Song, and G. Y. Yeom, *Appl. Surf. Sci.* **600**, 154050 (2022).
- [59] T. Iwase, K. Yokogawa, and M. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 06JC03 (2018).
- [60] M. J. Colgan, M. Meyyappan, and D. E. Murnick, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 181 (1994).
- [61] J. W. Coburn, and Harold F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 391 (1979).
- [62] K. Takahashi, A. Itoh, T. Nakamura, and K. Tachibana, *Thin Solid Films* **374**, 303 (2000).
- [63] N. Hiwasa, J. Kataoka, N. Sasao, S. Kuboi, D. Iino, K. Kurihara, and H. Fukumizu, *Appl. Phys. Express* **15**, 106002 (2022).

- [64] T. Nakamura, H. Motomura, and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 847 (2001).
- [65] M. H. Jeon, K. C. Yang, K. N. Kim, and G. Y. Yeom, *Vacuum* **121**, 294 (2015).
- [66] H. J. Kim, M. H. Jeon, A. K. Mishra, I. J. Kim, T. H. Sin, and G. Y. Yeom, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AE07 (2015).
- [67] D. J. Economou, *J. Phys. D* **47**, 303001 (2014).
- [68] S. Nakamura, M. Itano, H. Aoyama, K. Shibahara, S. Yokoyama, and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5759 (2003).
- [69] C. Suzuki, K. Sasaki, and K. Kadota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5763 (1998).
- [70] B. A. Cruden, K. K. Gleason, and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* **89**, 915 (2001).
- [71] J. Matsui, K. Maeshige, and T. Makabe, *J. Phys. D* **34**, 2950 (2001).
- [72] C. Cho, K. You, S. Kim, Y. Lee, J. Lee, and S. You, *Materials* **14**, 5036 (2021).
- [73] T. Ohmori, and T. Makabe, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3696 (2008).
- [74] G. S. Hwang, and K. P. Giapis, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2291 (1998).
- [75] T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 139 (1996).
- [76] S. Huang, S. Shim, S. K. Nam, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **38**, 023001 (2020).
- [77] X.-Y. Wang, J.-R. Liu, Y.-X. Liu, Z. Donko, Q.-Z. Zhang, K. Zhao, J. Schulze, and Y.-N. Wang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **30**, 075011 (2021).
- [78] Y.-Y. Fu, X.-K. Wang, Y.-X. Liu, J. Schulze, Z. Donko, and Y.-N. Wang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **31**, 085005 (2022).
- [79] T. Mukaiyama, K. Saito, H. Ishikuro, M. Takamiya, T. Saraya, and T. Hiramoto, *Solid State Electron* **42**, 1623 (1998).
- [80] W. S. Hwang, B.-J. Cho, D. S. H. Chan, V. Bliznetsov, and W. J. Yoo, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2689 (2006).
- [81] C. M. Huard, S. Sriraman, A. Paterson, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 06B101 (2018).
- [82] J. Kim, C. W. Chu, C. J. Kang, W. S. Han, and J. T. Moon, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2065 (2002).
- [83] S.-W. Moon, J. Lee, D. Seo, S. Jung, H. G. Choi, H. Shim, J. S. Yim, J. Twynam, and S. D. Roh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 08NH02 (2014).
- [84] S. Uchikoga, M. Kakinoki, M. Nakajima, and K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **76**, 2484 (1994).



- [85] B. S. Kwon, J. S. Kim, N.-E. Lee, and J. W. Shon, *J. Electrochem. Soc.* **157**, D135 (2010).
- [86] S.-N. Hsiao, K. Ishikawa, T. Hayashi, J. Ni, T. Tsutsumi, M. Sekine, and M. Hori, *Appl. Surf. Sci.* **541**, 148439 (2021).
- [87] Y. Ohya, M. Tomura, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 040602 (2016).
- [88] 徳山 巍, “半導体ドライエッチング技術“, 産業図書 (1992).
- [89] M. Fukasawa, A. Kawashima, N. Kuboi, H. Takagi, Y. Tanaka, H. Sakayori, K. Oshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 08HC01 (2009).
- [90] X. Li, X. Hua, L. Ling, G. S. Oehrlein, M. Barela, and H. M. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 2052 (2002).
- [91] K. Nishikawa, H. Ootera, S. Tomohisa, and T. Oomori, *Thin Solid Films* **374**, 190 (2000).
- [92] M. Sekine, *Appl. Surf. Sci.* **192**, 270 (2002).
- [93] M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1282 (2001).
- [94] Y. Kondo, K. Ishikawa, T. Hayashi, Y. Miyawaki, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 040303 (2015).
- [95] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 53 (2004).
- [96] V. Kuo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 1702 (1990).
- [97] N. Kuboi, T. Tatsumi, T. Kinoshita, T. Shigetoshi, M. Fukasawa, J. Komachi, and H. Ansai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 061308 (2015).
- [98] K. Yanai, K. Karahashi, K. Ishikawa, and M. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **97**, 053302 (2005).
- [99] Y. Miyawaki, Y. Kondo, M. Sekine, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, A. Yamazaki, A. Ito, H. Matsumoto, and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 016201 (2013).
- [100] A. Kawamoto, J. Kataoka, S. Kuboi, T. Sasaki, and N. Tamaoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, S11009 (2023).
- [101] T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 050601 (2011).
- [102] K. Miyake, T. Ito, M. Isobe, K. Karahashi, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 03DD02 (2014).
- [103] S. Dhungana, B. J. Nordell, A. N. Caruso, M. M. Paquette, W. A. Lanford, K. Scharfenberger, D. Jacob, and S. W. King, *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 061302 (2016).

- [104] N. Kuboi, T. Tatsumi, H. Minari, M. Fukasawa, Y. Zaizen, J. Komachi, and T. Kawamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **35**, 061306 (2017).
- [105] V. Leung, O. Pollet, N. Poss  m  , M. G. Barros, N. Rochat, C. Guedj, G. Audoit, and S. Barnola, *J. Vac. Sci. Technol. A* **35**, 021408 (2017).
- [106] K. Nakane, R. H. J. Vervuurt, T. Tsutsumi, N. Kobayashi, and M. Hori, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 37263 (2019).
- [107] M. Saito, H. Eto, N. Makino, K. Omiya, T. Homma, and T. Nagatomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5271 (2001).
- [108] J. A. Brewer, and G. W. Miller, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 932 (1983).
- [109] W. R. Knolle, and R. D. Huttemann, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2574 (1988).
- [110] N. Miyoshi, H. Kobayashi, K. Shinoda, M. Kurihara, T. Watanabe, Y. Kouzuma, K. Yokogawa, S. Sakai, and M. Izawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 06HB01 (2017).
- [111] K. Shinoda, M. Izawa, T. Kanekiyo, K. Ishikawa, and M. Hori, *Appl. Phys. Express* **9**, 106201 (2016).
- [112] S. Huang, C. Huard, S. Shim, S. K. Nam, I.-C. Song, S. Lu, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **37**, 031304 (2019).
- [113] G. Kokkoris, E. Gogolides, and A. G. Boudouvis, *J. Appl. Phys.* **91**, 2697 (2002).
- [114] S. A. Voronin, M. R. Alexander, and J. W. Bradley, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 2446 (2005).
- [115] Y. Wang, E. C. Benck, M. Misakian, M. Edamura, and J. K. Olthoff, *J. Appl. Phys.* **87**, 2114 (2000).
- [116] K. Maeshige, G. Washio, T. Yagisawa, and T. Makabe, *J. Appl. Phys.* **91**, 9494 (2002).
- [117] V. Midha, and D. J. Economou, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 256 (2000).
- [118] Y. Ye, Z.-L. Xia, L.-P. Liu, and Z.-L. Huo, *IEEE ICSICT* p. 1 (2018).
- [119] Z. Yang, Y.-A. Chung, S.-Y. Chang, H.-J. Lee, N.-T. Lian, T. Yang, K.-C. Chen, and C. Y. Lu, *IEEE ASMC* p. 358 (2016).

## 第 2 章 実験装置および実験方法

### 第 2.1 節 はじめに

本章では本研究に用いた実験・計測装置および実験・計測・シミュレーション方法について述べる。第 2.2 節では、本研究の対象としたシリコン絶縁膜の HAR (High Aspect Ratio) 加工に使用される Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いたパルス変調の二周波重畳容量結合型プラズマ (DF-CCP: Dual-Frequency Capacitively Coupled Plasma) の生成装置および生成条件を述べる。またプラズマ中に生成される正イオン (尚、以下では電荷の極性が明示されていなくても、単に「イオン」と表記する) の組成を時分解で計測するために用いた静電エネルギー分析器 (EEA: Electrostatic Energy Analyzer) 付き四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) の構造および測定原理について説明し、イオンの時分解計測方法とその留意点について述べる。さらにプラズマ中のイオン生成に重要なパラメータとなる電子密度 ( $n_e$ ) および電子温度 ( $T_e$ ) (本研究ではプラズマ発光強度から相対的に評価した) の時分解評価方法とその原理について説明する。第 2.3 節では、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP のパルス ON 中の時間に依存したイオン挙動を把握するために用いた数値解析シミュレーションの手法であるルンゲ・クッタ法について説明する。またパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成が HAR 加工に与える影響を調べるために、鉛ガラス製のキャピラリープレート (CP: Capillary Plate) を用いたシリコン酸化 (SiO<sub>2</sub>) 膜の HAR 加工の評価手法について説明する。第 2.4 節では、Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構を調べるために使用したプラズマ生成装置およびプラズマ生成条件について述べる。また Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のエッチレート (ER: Etch Rate) を評価するために用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の膜厚測定方法や Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜加工後の表面における元素の組成や結合状態、表面から深さ方向の元素分布の分析などに用いた各種分析手法について説明する。

### 第 2.2 節 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時分解計測

#### 第 2.2.1 項 プラズマ生成装置およびプラズマ生成条件

本研究に用いたプラズマ生成装置の概略図を図 2.2.1-1 に示す。本装置は、円筒形の真空容器 (直径 160 mm, 高さ 180 mm) 内に RF (Radio Frequency) 電極 (直径 100 mm) とそれと間隔 30 mm で設置された対向接地電極を備えた CCP 型の RIE 装置である。RF 電極

は金属スパッタ抑制のため直径 4 インチのアルミナ板で覆われ、両電極の周囲にはプラズマを閉じ込めるために接地されたステンレス製のプレートである SS Liner が設置された。接地された上部電極には、容器内に放電ガス (Ar, O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) を導入するための複数のガス導入穴が設置されており、それら放電ガスはマスフローコントローラ (MFC: Mass Flow Controller) を介して所望の流量に制御されて容器内に導入された。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> の分子構造にはいくつかの異性体が存在するが、本研究で用いた C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスの物質名はオクタフルオロシクロブタンであり、本文中では c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> とも表記される。

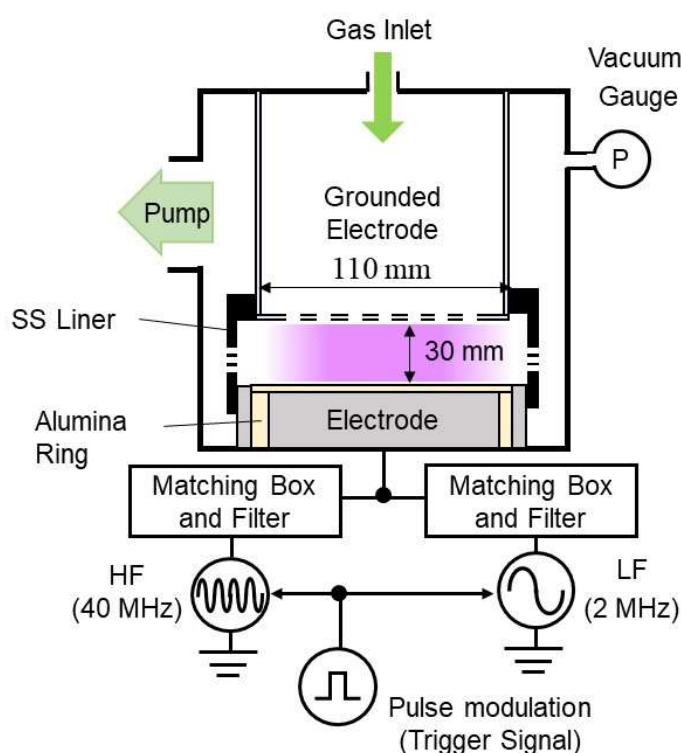


図 2.2.1-1 プラズマ生成装置の概略図。

容器内に導入された放電ガスは、SS Liner の側面に対向して設けた 2 か所の直径 25 mm のガス排気口 (通常は網目状のカバーシートで覆われているが、プラズマ計測時はプローブ導入口として取り外す) から SS Liner の外に流れ、最終的に真空ポンプによって容器外に排気された。容器内全体はターボ分子ポンプ (TMP: Turbo Molecular Pump, 公称排気速度: 200 l/s) とその後段のロータリーポンプにて排気され、容器内全体の圧力はキャパシタンスマンノメーターによって計測された。放電ガス導入前のベース圧力は  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa であり、放電ガス導入後の容器内における圧力の調整は、容器と TMP の間に設置されたコンダ

クタンスバルブによって制御された。プラズマ生成のための高周波 (HF: High Frequency) と低周波 (LF: Low Frequency) の周波数はそれぞれ 40 MHz と 2 MHz であり、それぞれの電力はマッチングネットワークボックス (MB: Matching-network Box) と相互干渉阻止用に設置したバンドパスフィルター (BPF: Band-pass Filter) を介して RF 電極に二周波重畳にて供給された。プラズマの ON/OFF を繰り返すパルス変調プラズマは、デジタル遅延パルス発生器 (DG645, Stanford Research Systems Inc.) から発生させた周波数 ( $f_{\text{pulse}}$ ) のパルス信号に同期させて、HF/LF 電力を同位相と同デューティ比 (DR: Duty Ratio) で供給することで生成された。このため、RF 整合は両電源のパルス ON 時に合わせて調整された[1]。RF 電極と MB の間に印加されたパルス ON 中の peak to peak 電圧 ( $V_{\text{pp}}$ ) は、高電圧プローブを介してオシロスコープにて計測された。表 2.2.1-1 にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 生成の標準条件を示す。

表 2.2.1-1 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 生成の標準条件.

|  |        |
|--|--------|
| 容器内圧力 (Pa)   | 4.0    |
| HF/LF 電力 (W)   | 100/20 |
| Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> ガス流量 (sccm) | 34/4/2 |
| $f_{\text{pulse}}$ (Hz)                                      | 1000   |
| DR (%)   | 50     |
| $V_{\text{pp}}$ (V)  | 1170   |

### 第 2.2.2 項 イオン組成の時分解計測方法と留意点

プラズマ中のイオン種を計測する場合、プラズマ電位と通常接地された測定器との電位差で加速されたイオンを計測することになる。それらを感度よく計測するためにはイオンが運ぶ微小の電流を高感度に検知する必要がある。またイオンをエネルギー分解で計測するためには電界や磁界を印加してイオンの運動エネルギーや軌道を制御しながら計測する必要がある。プラズマ中のイオン種の測定には、一般的にイオンの質量の違いを利用した質量分析法 (MS: Mass Spectrometry) が用いられる。MS には磁場中のイオンのサイクロトロン運動を利用した磁場偏光型質量分析法 (この手法では質量が既知であれば運動エネルギーも計測可)[2]やイオンの質量に依存した飛行時間 (Time-Of-Flight) の違いを利用した飛行時間型質量分析法[3]、磁場を使わず静電的にイオンの質量を分離する四重極質量分析法 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometry)[4]などがある。イオンの運動エネルギーを分

析する手法として、無磁場で電界（電位）を変化させてイオンの軌道を変かえながら計測する静電型エネルギー分析法（EES: Electrostatic Energy Spectrometry）が多く使用されている[5]。本研究のパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中におけるイオン組成の時分解計測には、以下で説明する静電エネルギー分析器（EEA: Electrostatic Energy Analyzer）付き QMS が用いられた。

図 2.2.2-1 にプラズマ生成装置および本研究に用いられた QMS（EQP-300, Hidden Analytical Ltd.）の配置図を示す。QMS は容器側に設置されたポート（サイズ: ICF70）から容器内に導入され、プラズマ中のイオンが入射する直径 0.1 mm のオリフィスが、SS Liner 側面に形成されたガス排気口の中心になるように設置された。本研究で用いた QMS は差動排気 TMP を備えたプローブ部（ここではオリフィスから検出部までの一連の分析系を総称する）、取り外し可能な高周波ヘッド（RF head）、静電分析器ヘッド（ESA head）、冷陰極型真空計で構成された本体に加え、質量分析計インターフェースユニット（MSIU: Mass Spectrometer Interface Unit）と制御パソコンから構成されている[6,7]。QMS が計測可能になる装置仕様の圧力は、 $5.0 \times 10^{-6}$  Torr 以下である。図 2.2.2-2 に本研究で用いた QMS のプローブ部における内部構造の概略図を示す[6,7]。QMS のプローブ部は、(i)抽出部（Ex: Extractor region）、(ii)エネルギー分析部（EA: Energy Analyzer region）、(iii)質量分離部（MF: Mass Filter region）、(iv)検出部（Det: Detector region）で構成されている。

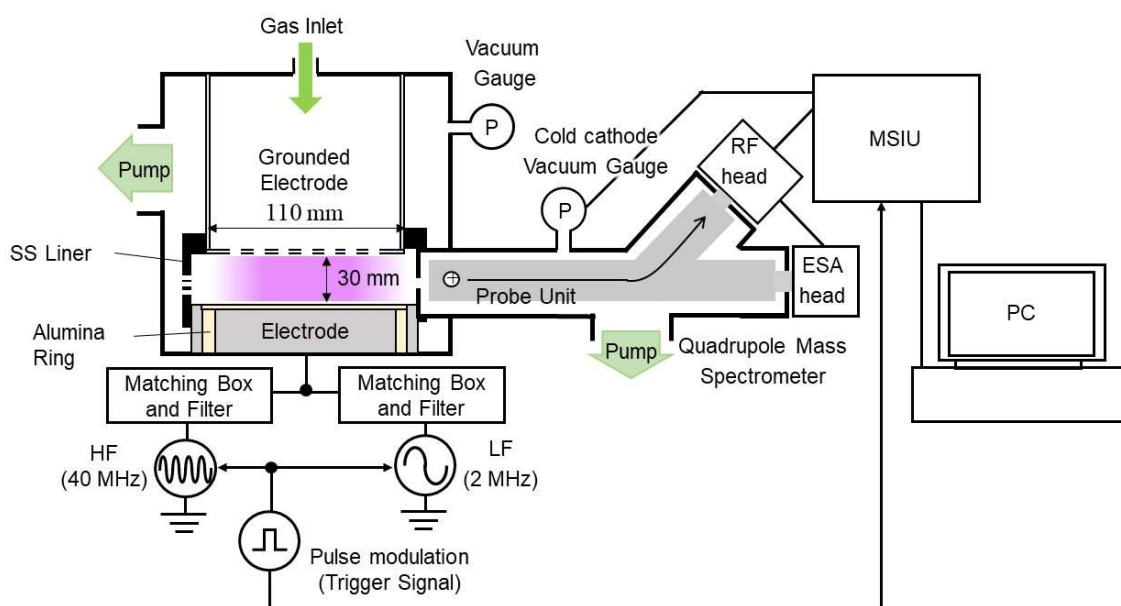


図 2.2.2-1 プラズマ生成装置および QMS の構成図。

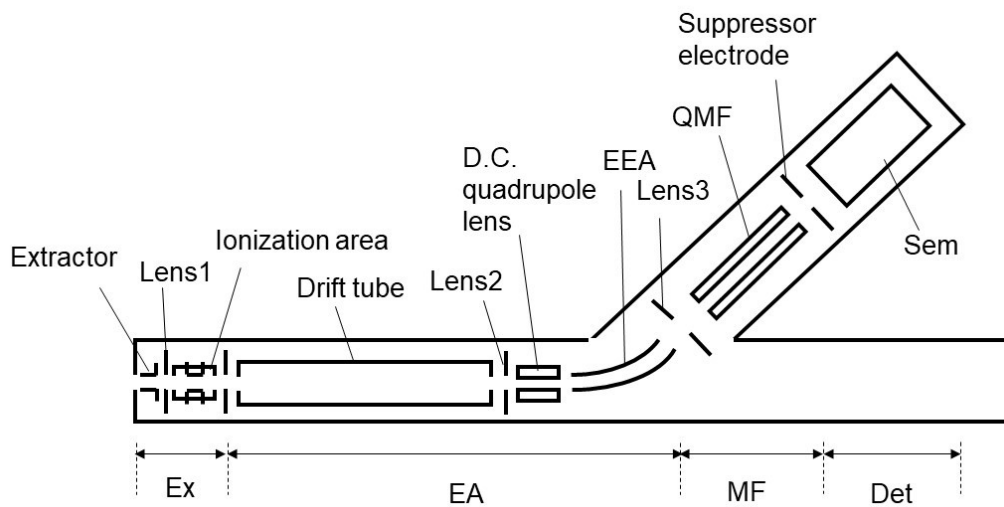


図 2.2.2-2 QMS プローブ部における内部構造の概略図.

(i)抽出部には引き出し電極 (Extractor electrode) が設けられており (図 2.2.2-2), 各分析モードによって引き出し電極の印加電圧が調整される. 具体的にはプラズマ中の中性粒子を間接的に計測する残留ガス分析 (RGA: Residual Gas Analyze) モードでは, 正バイアス (~100 V) が印加され, プラズマ中のイオンの QMS 内への侵入を防ぐ. プラズマ中の正または負イオンを直接計測する二次イオン質量分析 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometer, "二次" は RGA モードとは対照的に QMS 外で形成されるイオンとして区別するために使用されている) モードでは, それぞれ負バイアスまたは正バイアスが印加され, 検出したい極性を有するイオンと反対の極性を持つイオンの QMS 内への侵入を抑制する. 引き出し電極の次に静電レンズ 1 が設けられており, プラズマ電位によって加速されてオリフィスから QMS 内に入射したイオンは, この静電レンズ 1 によって集束される. 静電レンズ 1 の後段にはイオン化室が設けられており, フィラメントの加熱によって生成された熱電子が所定のエネルギー (10–100 eV 程度) に加速され, 測定対象の中性粒子に衝突する. これにより電子のエネルギーが中性粒子のイオン化エネルギーよりも大きい場合, 中性粒子は電子衝突電離または電子衝突解離電離によって正にイオン化される. 一般的に QMS では電界を用いて質量を分離するため, 中性粒子を計測する RGA モードではこのように中性粒子をイオン化する必要がある [8]. 熱電子を生成するイオン源は, 初期には Nier 型 [9] やそれに近いワンパス型 [10] が用いられていたが, 最近では本研究の QMS でも用いられている金属線で製作された円筒かご状の集電子電極 (グリッドまたはアノードとも呼ばれる) とタングステンなどの線状またはリング状のフィラメント (カソードとも呼ばれ

る) から構成されたグリッド型[11]が多く使用されている[12]。一方、SIMS モードではすでにイオン化されたプラズマ中の正または負イオンを計測するため、このイオン化機能は不要である。

(ii)エネルギー分析部は、ドリフト管、静電レンズ 2、D.C.四重極レンズ、EEA がこの順に設けられている (図 2.2.2-2)。イオン (RGA モードでは中性粒子から電子衝突電離によって生成されたイオン、SIMS モードではプラズマ中から直接入射した正・負イオン) は、ドリフト管内で特定のエネルギーが与えられて加速され、静電レンズ 2 によって集束される。その後、D.C.四重極レンズにてイオン軌道の X 軸と Y 軸が補正された後、45° 偏向のセクター型 EEA へ導入されてエネルギー分離される。図 2.2.2-3 に EEA の構造を示す。EEA はある曲率をもった平行な 2 枚の電極板で構成されており、正イオンの場合は内側と外側の電極板にそれぞれ負と正の電圧を印加する (負イオンの場合は逆)。これにより電極板間に電界が形成され、EEA に入射したイオンには求心力 (静電気力) が働く。EEA 軸上を移動する 1 価のイオンに作用する遠心力 (慣性力) と上記の力のつり合いの式は以下のよう表される:

$$\frac{m_i(v_i)^2}{R} = \frac{2\varepsilon_i}{R} = e|\mathbf{E}| \approx e \frac{\Delta V}{d}, \quad (2.2.2-1)$$

ここで、 $m_i$ はイオンの質量、 $R$ は 2 枚の電極板の平均曲率半径、 $v_i$ と $\varepsilon_i$ は $R$ 軌道上を移動するイオンの速度と運動エネルギー、 $|\mathbf{E}|$ は $R$ 軸上の電界強度であり、 $e$ は電気素量である。 $|\mathbf{E}|$ は電極板の間の電位差 ( $\Delta V$ )と電極板の間の距離 $d$ の比にほぼ等しい。つまりこの 2 つの力がつり合うある特定の運動エネルギーを有したイオンのみが EEA 内を通過できエネルギー分離される。EEA における 1 価のイオンのエネルギー分解能 ( $\delta\varepsilon$ ) は、直径 $w$ のアパーチャー出口 (図 2.2.2-3) を通過するかどうかで決定され、以下の式で表される[6,7]:

$$\delta\varepsilon = \frac{wTE}{R(1-\cos\theta)+L\sin\theta}, \quad (2.2.2-2)$$

ここで、 $\theta$ はセクターの偏向角であり、 $L$ はセクター電極の終端とアパーチャーとの距離である。 $TE$ はパスエネルギーであり、 $\Delta V$ とセクターの内側と外側の電極板のそれぞれの曲率半径 ( $R_1$ と $R_2$ ) を用いて以下の式で表される:

$$TE = \frac{\Delta V}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}}. \quad (2.2.2-3)$$



これより標準パスエネルギー ( $TE = 40 \text{ eV}$ ) におけるエネルギー分解能は, EEA の仕様値 ( $w = 3 \text{ mm}$ ,  $R_1 = 68 \text{ mm}$ ,  $R_2 = 82 \text{ mm}$ ,  $R = 75 \text{ mm}$ ,  $\theta = 45^\circ$ ,  $L = 35.4 \text{ mm}$ ) を用いて  $\delta\varepsilon \approx 2.5 \text{ eV}$  である.

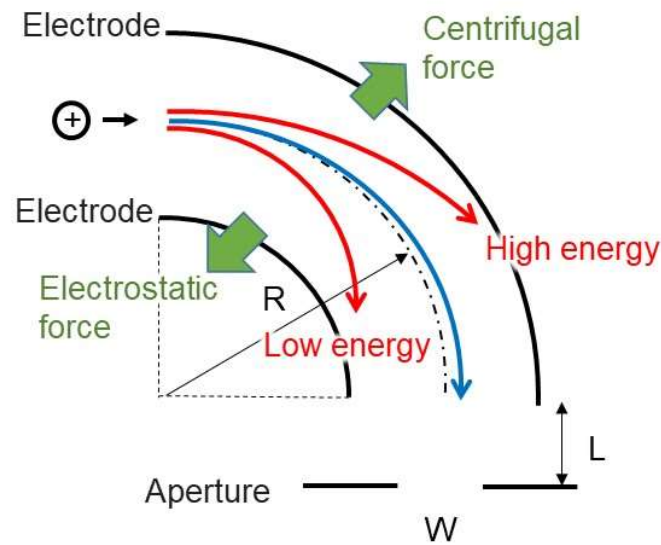


図 2.2.2-3 QMS 内に設置された EEA の構造図.

(iii)質量分離部は, Len3, 四重極質量フィルター (QMF: Quadrupole Mass Filter), サブレッサ電極で構成されている. EEA でエネルギー分離されたイオンは Len3 にて集束された後, QMF にて質量分離される (図 2.2.2-2). 図 2.2.2-4 に QMF の構造を示す. QMF では理想的には断面が双曲線の形状をした 4 本の電極 (実際には製作の容易さから円断面にて近似) を  $z$  軸上に平行に配置し, 距離  $2r_0$  離れて向かい合った電極同士を結んで, 直流電圧  $2U$  と高周波電圧  $2V \cos \omega t$  が同時に印加される [13,14]. その際の電圧 ( $\phi$ ) は以下のように表される:

$$\phi(x, y, t) = (U + V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}. \quad (2.2.2-4)$$

これより QMF 内に入射したイオンの  $x$  軸,  $y$  軸,  $z$  軸に対する運動方程式は以下のように表される:

$$m_i \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0, \quad (2.2.2-5)$$

$$m_i \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{2e}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) y = 0, \quad (2.2.2-6)$$

$$m_i \frac{d^2 z}{dt^2} = 0, \quad (2.2.2-7)$$

これより、QMF 内に入射したイオンはz軸方向には一定速度で移動する。x軸およびy軸方向については、

$$\omega t = 2\xi, \quad \frac{8eU}{m_i r_0^2 \omega^2} = a, \quad \frac{4eV}{m_i r_0^2 \omega^2} = b, \quad (2.2.2-8)$$

の変数変換をすると、次のような Mathieu の微分方程式[15]が得られる。

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a + 2b \cos 2\xi)x = 0, \quad (2.2.2-9)$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + (a + 2b \cos 2\xi)y = 0. \quad (2.2.2-10)$$

この2つの解は、 $a$ と $b$ の値によって指数関数的に発散する不安定な場合と、周期的に振動する安定な場合が存在する。前者の場合、QMF 内に入射したイオンは移動距離とともに振幅が指数関数的に増加し、最終的に電極に衝突して中性化または消失して通過できないが、後者の場合 ( $a$ と $b$ の値が適正な場合) にのみイオンは四重極間を通過できる。

図 2.2.2-5 に ( $U, V$ ) 平面に式(2.2.2-9)と式(2.2.2-10)を表す。これより質量によって安定域と不安定域が存在し、式(2.2.2-8)から理解されるように $U/V$ 比は質量に依存せず、安定域の限界点は $U/V = \text{一定}$ の直線上に位置する。このことは $U/V$ 比一定で $V$ を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する[16]。直線 A のように各質量のイオンにおける安定域の頂点が直線上にある場合に質量分解能は最大となるが、同時に QMF を通過するイオン数が減少し感度が低下する。そのため実際の計測では直線 B のように $U$ 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 $V$ を掃引する。QMF 内を通過したイオンは、最後に検出部に導入される。検出部の前に設置されているサプレッサ電極は正イオン検出の場合は負バイアスに印加され、電子の検出部への侵入を防ぐ。

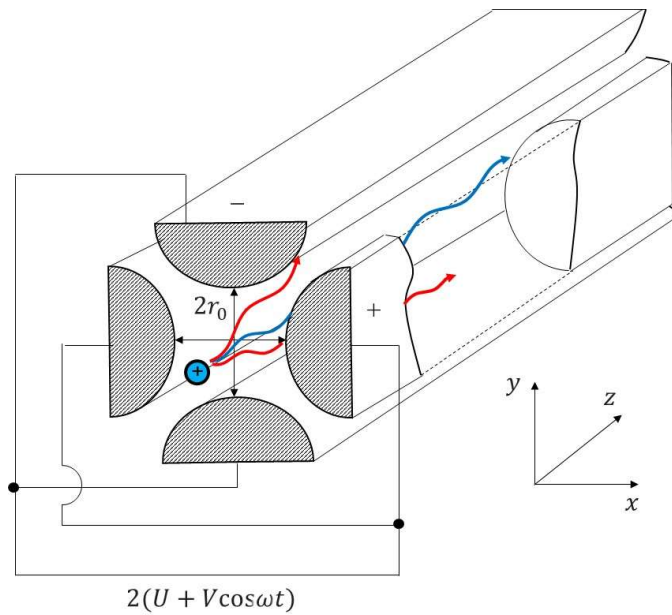


図 2.2.2-4 QMF の構造図.

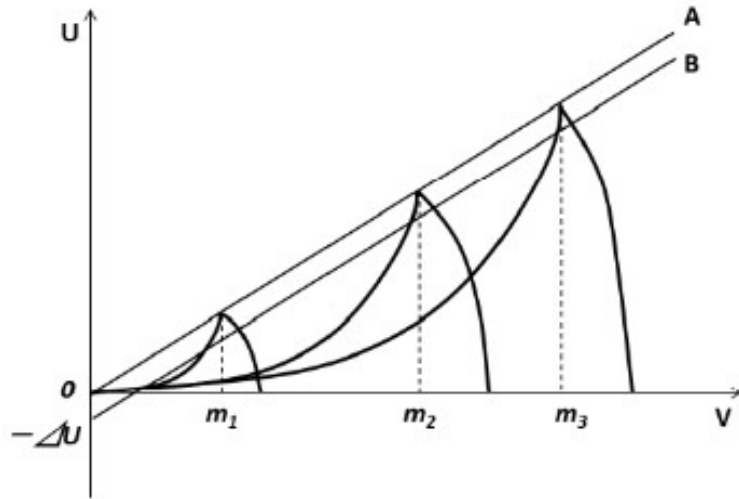


図 2.2.2-5  $(U, V)$  平面における安定線図と質量走査線.

(iv) 検出部には二次電子増倍管 (Sem: Secondary electron multiplier, この後の走査型電子顕微鏡である SEM: Scanning Electron Microscope と区別するために小文字を使用する) が設置されており, QMF を通過したイオンは Sem により電気信号に変換されてフラックスに依存して増加する検出信号強度が計測される (図 2.2.2-2). Sem では, イオンが金属面

もしくは特殊加工したセラミックの表面に衝突すると二次電子が放出される。この放出された二次電子は電界により加速され、さらに衝突を繰り返すことで指数関数的に増幅される。これにより微弱なイオン電流を  $10^3$  倍から最大  $10^6$  倍に増幅させて高感度に検出できる。一般的に二次電子を放出する材質には、Ag-Mg や Cu-Be 合金表面を部分酸化した金属やラミックなどが用いられることが多い。Sem には他に①ファラデーカップ (FC: Faraday Cap), ②チャンネル型二次電子増倍管 (CEM: Channel Electron Multiplier), ③マイクロチャンネルプレート (MP: Microchannel Plate), ④コンバージョンダイノード+Sem/CEM, ⑤コンバージョンダイノード+蛍光体+光電子増倍器 (Photomultiplier) などがある[17]。本研究で用いた QMS には、図 2.2.2-6 に示すコンバージョンダイノード+チャネルトロン型 Sem が搭載されている。

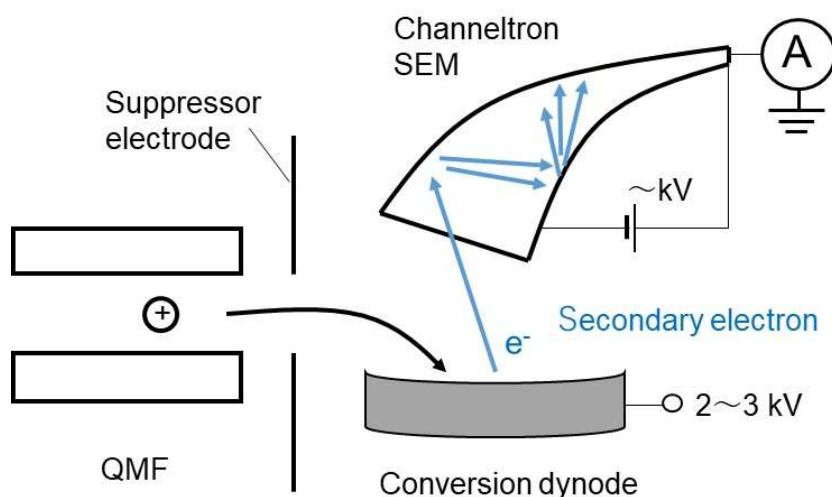


図 2.2.2-6 コンバージョンダイノード+チャネルトロン型 Sem の概略図。

ここで、イオン衝突による二次電子発生効率はいオンの速度でほぼ決定されるため、同運動エネルギーだとしても質量が大きいほどその速度は小さく感度（二次電子発生効率）が低下する課題がある[18]。そのため、質量の大きいイオンを感度よく検出するために、高電圧 (2-3 kV) を印加したコンバージョンダイノードにまず入射させ、そこから放出した二次電子を利用する方法が用いられる。さらに本研究ではイオンの質量に対する QMS (特に Sem) の感度補正が  $C_4F_8$  ガスから生成されるいくつかの  $C_xF_y^+$  イオンのイオン化断面積のデータに基づいて較正された。イオンの質量に対する感度補正については、第 3 章の第 3.2 節で詳しく述べる。

パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中におけるイオン組成の時分解計測のため、パルスプラズマ生成用にデジタル遅延パルス発生器から生成されたタイミング信号が QMS の MSIU に導入された。これにより、タイミング信号に同期してイオン時分解計測のためのゲーティング信号が生成された。図 2.2.2-7 に QMS におけるイオン時分解計測のための信号図を示す。パルスプラズマ生成のための RF 信号 ( $S_{RF}$ ) に同期して、フォアグラウンドゲーティング信号 ( $S_F$ ) がある遅延時間後にあるゲート幅で生成され、このゲート時間中に QMS 内に導入されるイオン種が時分解で計測された。イオンの時分解計測では、ゲート幅が 20  $\mu$ s でフォアグラウンド遅延信号が 20  $\mu$ s に設定された。すなわちイオン種は 20  $\mu$ s 間隔の時間分解能で計測された。QMS の引き出し電極に印加される電圧信号 ( $S_{Ex}$ ) は、イオン種が計測されるゲート時間中はイオン種を QMS 内に引き込むために、S/N 比を考慮して適正な負電圧 ( $V_g = -20$  から  $-40$  V) に設定された。ゲート時間外の間は一定の正電圧 ( $V_s = +150$  V) に保持された。ゲーティング信号の立ち上がり立ち下りの過渡時間は MOSFET トランジスタをベースにスイッチングされているため数十 ns であり、これらの時間はゲート幅より十分短く、信号の過渡時間内に QMS 内に導入されるイオンは最小限に抑えられる。

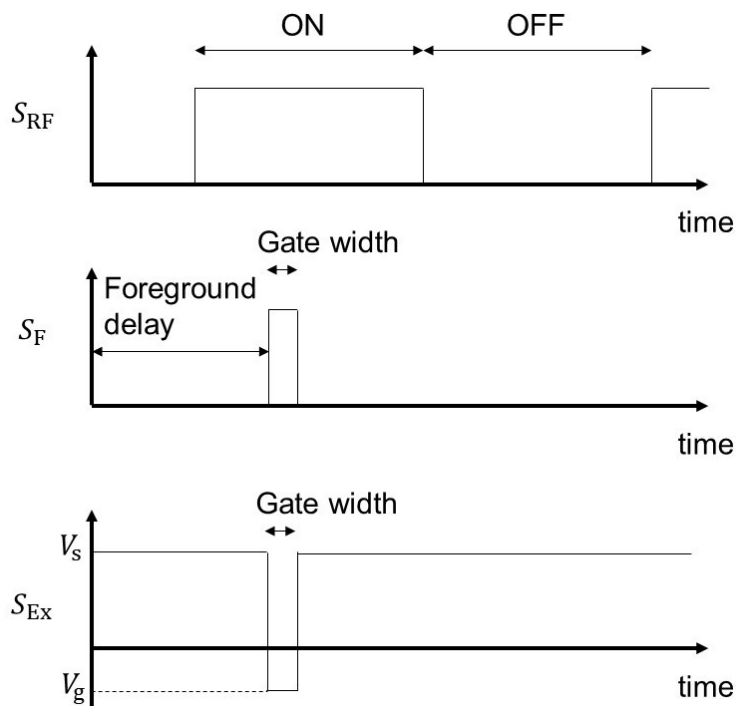


図 2.2.2-7 QMS におけるイオンの時間分解計測のための信号図。

イオン組成の時分解計測において注意すべき点は、RF プラズマにおいてイオンはプラズマ電位振動によってバイモーダルなエネルギー分布 (IED: Ion Energy Distribution) を有しているため[19], 各時刻におけるイオン組成を正確に把握するためには、各時刻の信号強度をエネルギー積分する必要があることである。勿論、プラズマ電位は時間変化するため IED も時間変化する。そのため、本研究では図 2.2.2-1 で説明した EEA 付き QMS を用いてパルスプラズマのパルス周波数と同期させて、各時刻における各イオンの IED を測定し、得られた信号強度をエネルギー積分することで各時刻における各イオンのフラックスに依存した信号強度が算出された。さらにもう 1 つ注意すべき点は、イオンは QMS 内のオリフィスから検出器までの長い距離を移動するため (図 2.2.2-2), イオン種に依存するプラズマ生成から検出までの遅延時間 ( $t_{\text{delay}}$ ) を考慮して時分解計測を行う必要があることである [20,21]. QMS 内の (i)-(iv) 部におけるそれぞれのイオンの飛行時間 ( $t_{\text{ext}}$ ,  $t_{\text{en}}$ ,  $t_{\text{mass}}$ ,  $t_{\text{det}}$ ) は以下の式で表される [6,7]:

$$t_{\text{ext}} = L_{\text{ext}} \sqrt{\frac{2m_i}{e}} \left( \frac{1}{\sqrt{V_{\text{form}} - V_{\text{ext}} + \sqrt{V_{\text{dri}}}}} \right), \quad (2.2.2-11)$$

$$t_{\text{en}} = L_{\text{en}} \sqrt{\frac{m_i}{2e\Delta V}}, \quad (2.2.2-12)$$

$$t_{\text{mass}} = L_{\text{mass}} \sqrt{\frac{m_i}{2eV_{\text{te}}}}, \quad (2.2.2-13)$$

$$t_{\text{det}} = L_{\text{det}} \sqrt{\frac{2m_i}{eV_{\text{dye}}}}. \quad (2.2.2-14)$$

ここで、 $L_{\text{ext}}$ ,  $L_{\text{en}}$ ,  $L_{\text{mass}}$ ,  $L_{\text{det}}$  はそれぞれ (i)-(iv) 部におけるイオンの飛行距離である。 $V_{\text{form}}$  は QMS 内に入る前のイオンの初期電位であり、初期のイオンの運動エネルギーはゼロと仮定している。 $V_{\text{ext}}$  は引き出し電極の電圧であり、 $V_{\text{form}} - V_{\text{ext}}$  は QMS 内に入る直前のイオンが感じる電位差である。 $V_{\text{dri}}$  はドリフト管の電位差であり、 $V_{\text{te}}$  と  $V_{\text{dye}}$  はそれぞれトランジット・エネルギー電圧とコンバージョンダイノード電極の電圧である。式(2.2.2-11)-(2.2.2-14)よりイオンの QMS 内のオリフィスから検出器までの全飛行時間 ( $t_{\text{total}}$ ) は  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  と陽子の質量 ( $1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ), イオンの質量数 ( $M_i$ ) を用いて以下のように表される [6,7]:

$$t_{\text{total}} = \frac{\sqrt{M_i}}{10000} \left( L_{\text{ext}} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{V_{\text{form}} - V_{\text{ext}} + V_{\text{dri}}}} + L_{\text{en}} \sqrt{\frac{1}{2\Delta V}} + L_{\text{mass}} \sqrt{\frac{1}{2V_{\text{te}}}} + L_{\text{det}} \sqrt{\frac{2}{V_{\text{dye}}}} \right). \quad (2.2.2-15)$$

式(2.2.2-15)より、右辺のカッコ内は(i)-(iv)の各部におけるイオンの飛行距離を電位の平方根つまりイオンの運動エネルギーに依存した値で除している。ここで、イオンの通過距離は一定であること、さらに本研究で用いた QMS では QMS 全体にバイアスを印加しイオンが EEA 内を通過できるようにしている、つまりイオンの運動エネルギーを固定して計測していることを考慮すると、イオンの飛行時間すなわちオリフィスから QMS 内に侵入したイオンが検出器されるまでの  $t_{\text{delay}}$  は、イオンの質量数 ( $M_i$ ) の平方根に比例する。そこで本研究では、質量数が異なる様々なイオンの  $t_{\text{delay}}$  を測定し、 $t_{\text{delay}}$  の質量数平方根依存性から各イオンのパルス ON から検出されるまでの時間が精密に校正され、そのキャリブレーションされた時間を  $T_c$  と定義した。各イオンに対する  $t_{\text{delay}}$  を考慮した補正方法および補正結果については、第 3 章の第 3.3 節で詳しく述べる。

### 第 2.2.3 項 プラズマ中の電子密度の時分解計測方法

プラズマ中のイオンは、主にプラズマ中のある閾値以上のエネルギーを有する電子が放電ガスに衝突し、電子衝突電離または電子衝突解離電離によって生成される。そのためプラズマ中の電子密度 ( $n_e$ ) はプラズマ中のイオンの挙動を解析する上で重要なパラメータとなる。プラズマ中における  $n_e$  の測定には、一般的にプラズマ中に静電プローブや高周波プローブを挿入して測定するプローブ法が用いられる。静電プローブでは構造が簡単で簡便なラングミュアプローブ[22,23]がよく用いられる。具体的にはプラズマ中に微小金属電極を挿入し、基準電極に対する電流-電圧特性から局所的な  $n_e$ 、 $T_e$ 、浮遊電位、プラズマ電位などが測定可能である。しかしながら、その他の静電プローブ[24-26]も含め、本研究のようにフルオロカーボン系ガスを用いた反応性プラズマでは、プローブ表面への絶縁膜の堆積により直流的なプローブ電流が流れにくくなり、測定精度が低下する課題がある。そのため、本研究では堆積膜の影響を受けにくい高周波プローブが適している。高周波プローブには電子ビームをプラズマに照射して電子プラズマ振動を励起させ、その周波数を計測するプラズマ振動プローブ[27,28]や誘電体管内に挿入された同軸ケーブルのアンテナ先端に微弱なマイクロ波を印加し、誘電体管表面に表面波を励起してその共鳴周波数を計測する表面波 (SW: Surface Wave) プローブ[29,30]などがある。本研究では後者の SW プローブを用いた。

図 2.2.3-1(a)と 2.2.3-1(b)にそれぞれ SW プローブの概略図とプラズマ生成装置および本

研究に用いた SW プローブ測定機器の構成図を示す。SW プローブは外径 6.2 mm のムライトセラミックチューブ（比誘電率:  $\epsilon_r = 6.5$ ）内に、3.0 mm のモノポールアンテナを先端に持つセミリジッド同軸ケーブル（直径: 3.6 mm）を挿入して作製された。SW プローブはプローブ先端が容器の径方向と軸方向の中心に位置するようにプラズマ容器壁面から導入された。一般的に SW プローブを用いた測定では、ネットワークアナライザを用いてアンテナ先端に微小なマイクロ波電力を掃引し、電力反射係数の周波数依存性が計測される。計測では導入されたマイクロ波電力によりプラズマと誘電体管との界面に表面波が励起され、掃引されたある周波数で電子プラズマ周波数と共振し、反射される電力が減少して吸収ディップ周波数 ( $f_{ad}$ ) が特定される。 $f_{ad}$  は SW 共振周波数 ( $f_{SW}$ ) とほぼ等しいとみなすと、以下の SW 共振角周波数 ( $\omega_{SW}$ ) と電子プラズマ角周波数 ( $\omega_p$ ) および  $\omega_p$  と  $n_e$  の関係式から  $n_e$  の絶対値が算出される。 $\omega_{SW}$  と  $\omega_p$  の関係は  $\epsilon_r$  を用いて以下のように表される [30]:

$$\omega_{SW} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_r}}. \quad (2.2.3-1)$$

電子プラズマ角周波数は以下のように表される:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (2.2.3-2)$$

ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $m_e$  は電子の質量である。 $f_{SW} = \omega_{SW}/2\pi$  より、 $n_e$  は式(2.2.3-1) および(2.2.3-2)を用いて以下のように表される [30]:

$$n_e = \frac{4\pi^2 m_e \epsilon_0 (1 + \epsilon_r)}{e^2} f_{SW}^2 \sim 0.0124 f_{SW}^2 (1 + \epsilon_r) [m^{-3}]. \quad (2.2.3-3)$$

しかしながら、この手法では周波数の掃引に時間を要するため時分解計測には適さない。そこで本研究では、ネットワークアナライザと同等の機能を有し、時間分解能が 1  $\mu$ s 程度で固定した周波数にて信号の時間変化を読み取れるゼロスパンモードを備えたスペクトラムアナライザ (FPL1003, ROHDE & SCHWARZ Co.) を用いた。測定では、パルスプラズマ生成用にデジタル遅延パルス発生器から生成されたタイミング信号がスペクトラムアナライザに導入され、時分解計測のためのトリガー信号とされた。スペクトラムアナライザから周波数固定で微小なマイクロ波電力が、方向性結合器として機能する RF ブリッジ器 (86205a, Hewlett-Packard Co.) を介して掃引され、反射された電力が 50 MHz ハイパスフィルター (11668A, Hewlett-Packard Co.) と DC ブロックパワーリミッター (11930B,



Keysight Technologies) を介してスペクトラムアナライザに戻り、電力反射係数の時間依存性が計測された。スペクトラムアナライザのゼロスパンモードでは発振周波数は固定のため、計測では周波数を変化させて様々な周波数における電力反射係数の時間依存性の二次元マップを作成した。(実際に計測された二次元マップについては第3章の第3.5節で示す)。ここからある時刻における $f_{ad}$ つまり $f_{sw}$ が特定され、式(2.2.3-3)より $n_e$ が算出された。

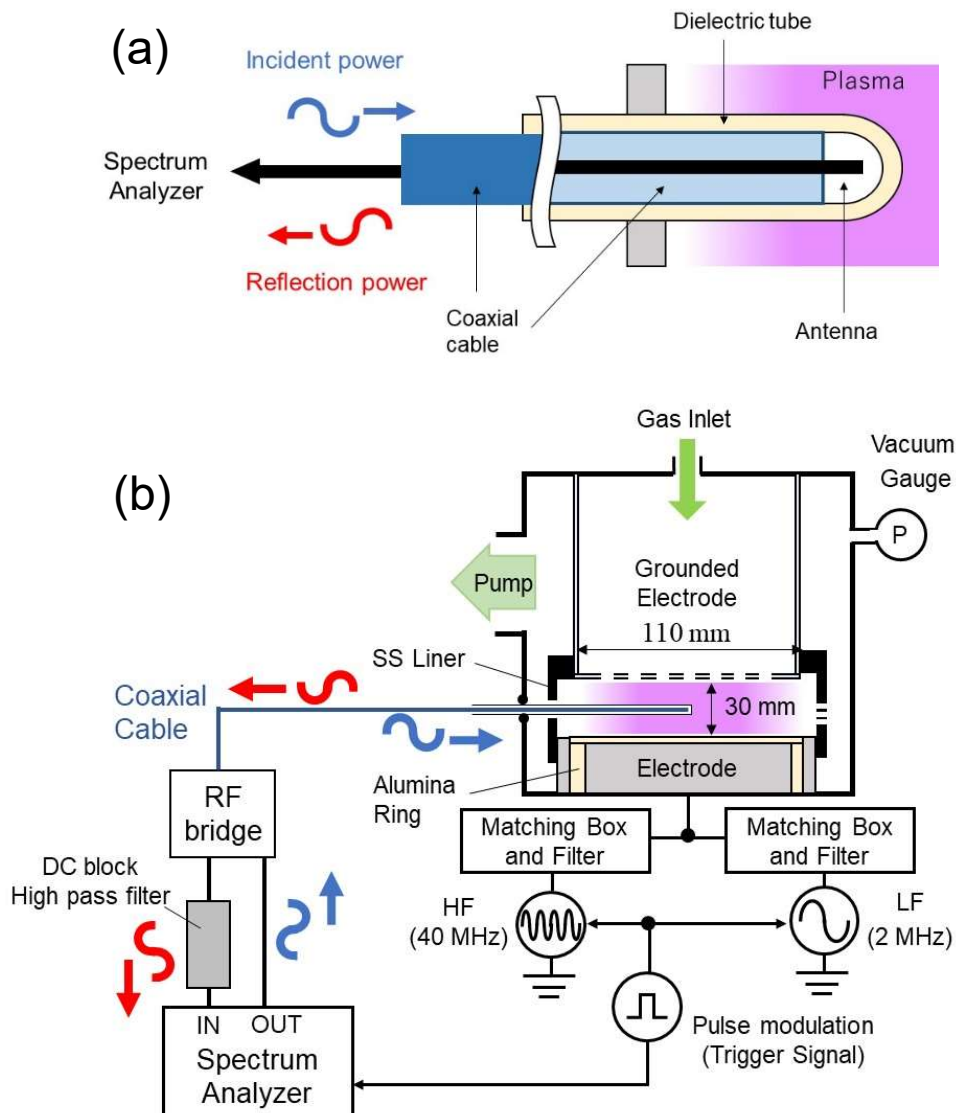


図 2.2.3-1 (a)SW プロブの概略図, (b)プラズマ生成装置および SW プロブ測定機器の構成図.

#### 第 2.2.4 項 プラズマ中の電子温度の定性的な時分解評価方法

プラズマ中の電子温度 ( $T_e$ ) はプラズマ中のイオンの生成レートや拡散レートに関係し、 $n_e$ と同様にプラズマ中のイオンの挙動を把握する上で重要なパラメータである。プラズマ中における $T_e$ の計測には、一般的に 2.2.3 項で述べたラングミュアプローブが用いられることが多いが、 $n_e$ 計測と同様にプローブ表面に堆積膜が形成される場合はあまり適さない。そこで本研究ではプラズマ発光計測を利用した。ここで、プラズマにおける発光は主に励起準位から低エネルギー準位への遷移に伴う放射光である。プラズマ発光を利用した $T_e$ の測定には、Ar, Kr, Ne, Xe などの貴ガスを各 1%ずつ放電ガスに添加して、これら多数のスペクトル線の発光強度から $T_e$ を求めるトレース貴ガス分光法[31,32]や電子衝突励起断面積の閾値エネルギーが異なる 2 種類の貴ガスの発光強度比と衝突放射モデルから求める方法[33-35]がある。本研究では放電ガスに含まれる Ar (波長: 750.4 nm) の発光強度を用いて簡易的に $T_e$ の時間に依存した挙動を定性的に評価した。以下に具体的な方法を説明する。

図 2.2.4-1 に簡略化された Ar の励起エネルギー準位と Ar (波長: 750.4 nm) の遷移過程を示す。Ar (波長: 750.4 nm) の発光には、①基底状態の Ar が電子衝突により第 2 励起状態の 2p1 エネルギー準位 (13.48 eV) に励起され、その後第 1 励起状態の 1s2 エネルギー準位 (11.82 eV) への遷移、もしくは②準安定状態 (1s3 または 1s5) Ar の励起とその後の遷移 (2p1 → 1s2) による放射があるが[36,37]、ほぼ①が主である[38-40]。そのため、Ar (波長: 750.4 nm) の発光強度 ( $I_{Ar}$ ) は、Ar の励起レートに比例するコロナモデルと仮定することができる。以下の式で表される:

$$I_{Ar} = \alpha k_{ex} n_g^{Ar} n_e, \quad (2.2.4-1)$$

ここで、 $\alpha$ は比例定数であり、 $n_g^{Ar}$ と $k_{ex}$ はそれぞれ Ar ガス密度と Ar ガス励起速度係数である。Ar ガスの励起過程を考慮すると、 $I_{Ar}$ は電子エネルギー分布において 13.48 eV 以上の高エネルギー電子の密度に依存する。 $k_{ex}$ は以下の式で表される[40]:

$$k_{ex} = \int_0^{\infty} \sigma_{ex}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE, \quad (2.2.4-2)$$

ここで、 $E$ は電子のエネルギー、 $m_e$ は電子の質量、 $f(E)$ は電子エネルギーの確率密度関数、 $\sigma_{ex}(E)$ は電子衝突励起断面積である。 $\sigma_{ex}(E)$ は閾値エネルギー $E_{th}$ かつ傾き $a$ で直線近似できると仮定すると以下の式のように表される:

$$\sigma_{\text{ex}}(E) = a(E - E_{\text{th}}), \quad (2.2.4-3)$$

$f(E)$ は $T_e$ に依存してマクスウェル分布に従うと仮定すると、 $k_{\text{ex}}$ は以下の式に表される[40]:

$$k_{\text{ex}} = a \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} (E_{\text{th}} + 2k_B T_e) \exp\left(-\frac{E_{\text{th}}}{k_B T_e}\right), \quad (2.2.4-4)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数である。このことから $k_{\text{ex}}$ はプラズマ中における $T_e$ に強く依存する。さらに式(2.2.4-1)より、 $I_{\text{Ar}}$ を $n_e$ で除した値 ( $I_{\text{Ar}}/n_e$ ) は $T_e$ に強く依存し、 $T_e$ の定性的な評価に有効である。本研究では、ある時刻の $I_{\text{Ar}}$ を同時刻における SW プローブで計測した $n_e$ で除した値( $I_{\text{Ar}}/n_e$ ) を用いて、時間に依存した $T_e$ の挙動を定性的に評価した[41].

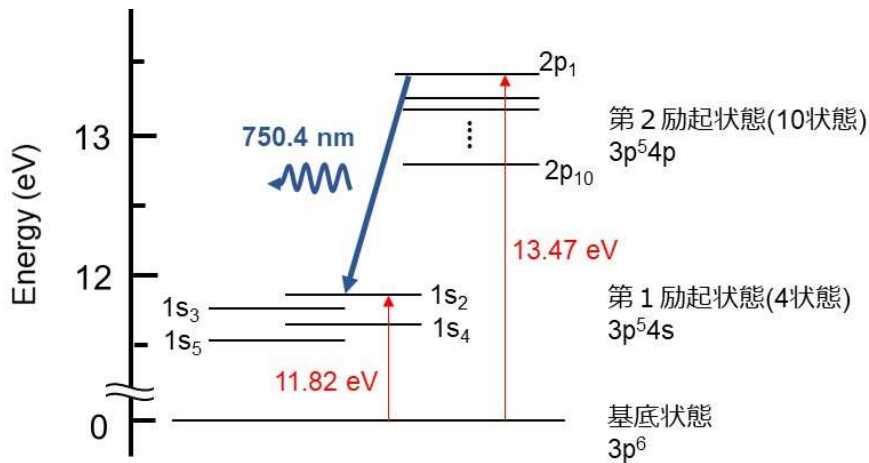


図 2.2.4-1 Ar の励起エネルギー準位と Ar (波長: 750.4 nm) の遷移過程の概略図.

次に $I_{\text{Ar}}$ の時分解計測方法について説明する。図 2.2.4-2 にプラズマ生成装置および本研究に用いた Ar 発光強度測定系の構成図を示す。まずプラズマからの光放射がチャンバー側面に設置された石英窓に結合した光ファイバーから収集され、分光器 (Monochromator, SpectroPro-500i, Action Research Co., スペクトル分解能: 0.27 nm) に導入された。分光器で Ar 発光 (波長: 750.4 nm) のみを取り出し、その後光電子増倍管 [PMT: Photomultiplier Tube, C659-80, 浜松ホトニクス(株)] にて単一光電子パルスに変換された。次にその信号がフォトンカウンティングユニット [PCU: Photon Counting Unit, C3866, 浜松ホトニクス(株)] にて 5 V のデジタルパルス信号に変換された後、マルチチャンネルスケーラー [MCS: Multichannel Scaler, TNB-3, (株)TNB 工房] にて計数された。さらに $I_{\text{Ar}}$ の

時分解計測のため、パルスプラズマ生成用にデジタル遅延パルス発生器から生成されたタイミング信号がMCSへ導入された。

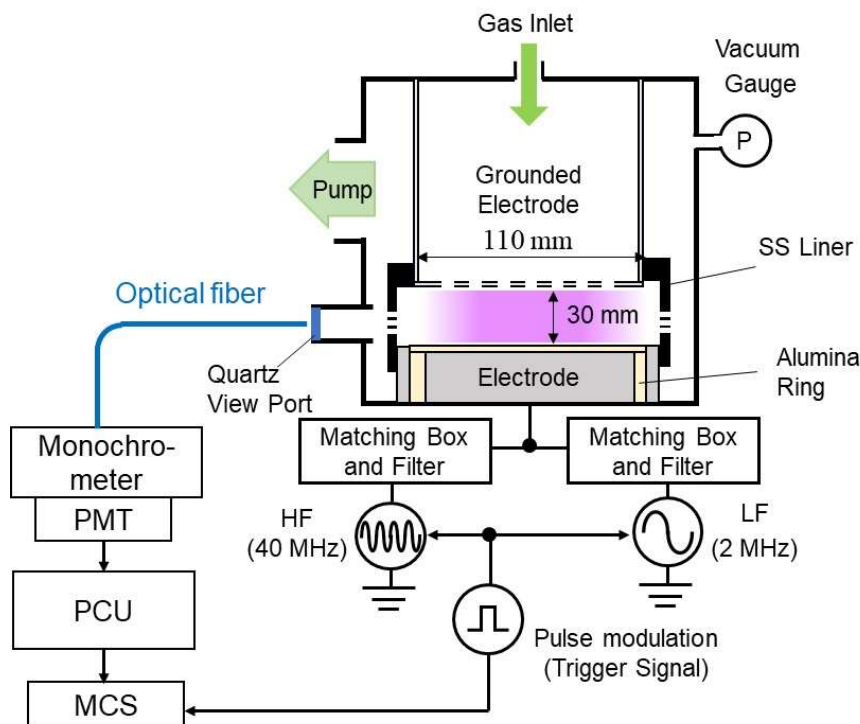


図 2.2.4-2 プラズマ生成装置および Ar 発光強度測定系の構成図。

## 第 2.3 節 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間変化機構の解明とイオン組成変化が HAR 加工に及ぼす影響の評価方法

### 第 2.3.1 項 イオン組成の時間変化動的過程の数値解析方法（ルンゲ・クッタ法）

パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における時間変化するイオン組成の動的過程が、粒子のバランス方程式に基づいてルンゲ・クッタ法を用いた数値解析により再現され、イオンの生成および消滅のモデルの妥当性が検証された。実験結果およびイオンの生成・消滅モデルに基づいた粒子のバランス方程式については、第 4 章の第 4.3 節で詳しく述べ、ここでは数値解析に用いたルンゲ・クッタ法について説明する。

ルンゲ・クッタ法は 1900 年頃にドイツの数学者 Carl Runge と Wilhelm Kutta によって考案された微分方程式を解くための数値解法であり[42,43]、その手軽さと収束の良さから標準的な解法として幅広く使われている。まず初期値  $(x_0, y_0)$  が与えられた常微分方程式の数値解法であるオイラー法について説明する。1 階常微分方程式が以下の式で与えられた場合:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0, \quad (2.3.1-1)$$

$y(x)$ のテイラー展開の式は刻み幅 ( $h$ ) を用いて以下のように表される:

$$y(x+h) = y(x) + \frac{dy}{dx}h + \mathcal{O}(h^2) = y(x) + f(x, y)h + \mathcal{O}(h^2), \quad (2.3.1-2)$$

オイラー法では1次の項までで近似され,  $x_1 = x_0 + h$ における $y$ 値 ( $y_1$ ) は以下の式で表される:

$$y_1 = y(x_0 + h) = y_0 + f(x_0, y_0)h, \quad (2.3.1-3)$$

これを一般化すると以下の式で表される:

$$y_{n+1} = y_n + f(x_n, y_n)h. \quad (2.3.1-4)$$

このようにオイラー法では漸化式に従って, 順次 $y_1, y_2, y_3 \dots$ を求めていく. 図 2.3.1-1 にオイラー法の概念図を示す. オイラー法では十分に小さい $h$ では非常に近い近似解が得られるが, その分計算回数が多くなり誤差が蓄積されて最終的に誤差が無視できなくなるデメリットがある.

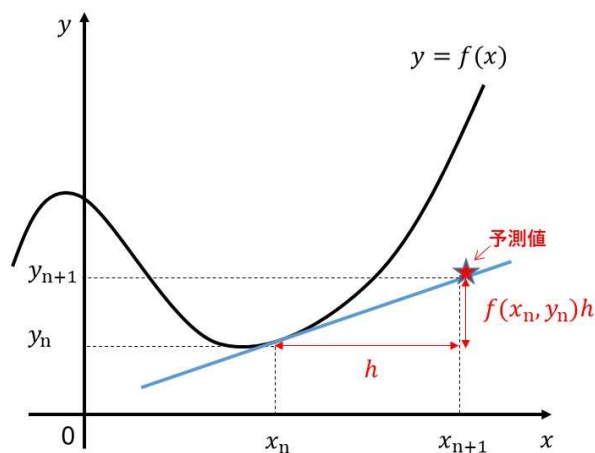


図 2.3.1-1 オイラー法の概念図.

オイラー法で誤差が大きくなるのは, ある区間の出発点だけの微分値のみを用いており, 式(2.3.1-2)より 1 ステップあたりの計算で $\mathcal{O}(h^2)$ オーダーの誤差が乗じられ, 累積誤差が

$O(h^2) \cdot 1/h = O(h)$ に比例するためである。そこで、微分値として $x_n$ と $x_n + h$ の中間の値( $x_n + h/2$ )を用いて式を対称化することで誤差を減らす解法(中点法)がルンゲ・クッタ法である。

次に2次のルンゲ・クッタ法を用いて中点法について説明する。中点法ではまずオイラー法を用いて $x_{n+h/2} = x_n + h/2$ における $y_{n+h/2}$ 値を以下の式から求める:

$$y_{n+\frac{h}{2}} = y_n + f(x_n, y_n) \frac{h}{2}. \quad (2.3.1-5)$$

次にこの点を通る解曲線における傾き(微分値)を用いて、再びオイラー法により $x_{n+1} = x_n + h$ における $y_{n+1}$ が以下の式で表される:

$$y_{n+1} = y_n + f\left[x_n + \frac{h}{2}, y_n + f(x_n, y_n) \frac{h}{2}\right] h. \quad (2.3.1-6)$$

ここで、 $k_1 \equiv hf(x_n, y_n)$ より以下の式にまとめられる:

$$k_1 = hf(x_n, y_n), \quad k_2 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right), \quad y_{n+1} = y_n + k_2 + O(h^3). \quad (2.3.1-7)$$

図2.3.1-2に式(2.3.1-7)に基づいた2次のルンゲ・クッタ法の概念図を示す。オイラー法に比べ1ステップあたりの誤差は $O(h^3)$ で累積誤差は $O(h^2)$ に比例し、同じ刻み幅でもオイラー法に比べ解析精度が向上する。

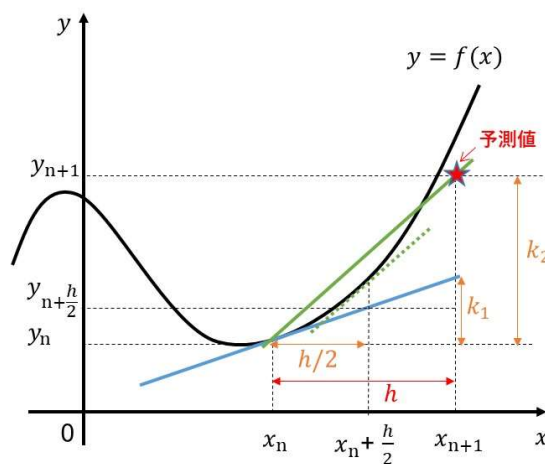


図 2.3.1-2 2次のルンゲ・クッタ法の概念図.

本研究では広く使用されている4次のルンゲ・クッタ法を用いてイオン組成の時間変化の動的過程が数値解析された。4次のルンゲ・クッタ法における式は以下のように表される:

$$k_1 = hf(x_n, y_n), \quad (2.3.1-8)$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right), \quad (2.3.1-9)$$

$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right), \quad (2.3.1-10)$$

$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3), \quad (2.3.1-11)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + \mathcal{O}(h^5), \quad (2.3.1-12)$$

$$k_w \equiv \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4). \quad (2.3.1-13)$$

図 2.3.1-3 に式(2.3.1-8)-(2.3.1-13)に基づいた 4 次のルンゲ・クッタ法の概念図を示す。4 次のルンゲ・クッタ法ではテイラー展開における 4 次の項まで近似され、その累積誤差は  $\mathcal{O}(h^4)$  に比例する。

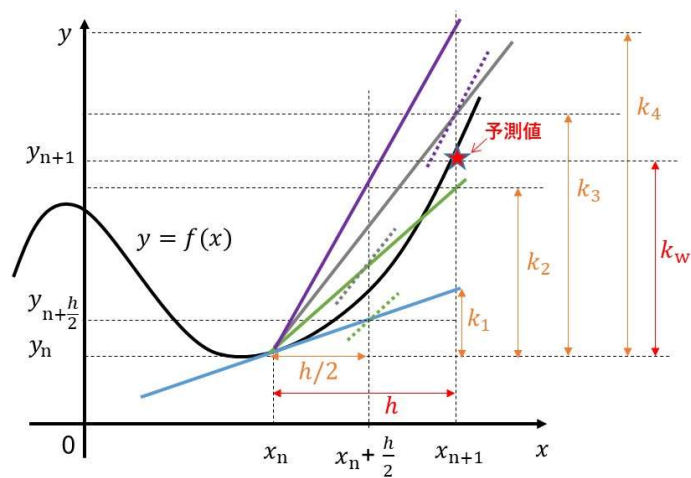


図 2.3.1-3 4 次のルンゲ・クッタ法の概念図。

### 第 2.3.2 項 イオン組成が HAR 加工に及ぼす影響の評価方法

パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の SiO<sub>2</sub> 膜の HAR 加工に及ぼす影響が、プラズマ中のイオン組成を変化させながら HAR 加工を模擬した鉛ガラス製のキャピラリープレート (CP: Capillary Plate) を用いて評価された。プラズマ中におけるイオン組成の変化方法については、第 3 章でイオン組成の計測結果を示した後に第 4 章の第 4.5 節で詳しく説明するが、ここでは評価に用いたプラズマ生成装置、プラズマ生成条件および CP を用いた評価方法について説明する。

図 2.3.2-1 に評価に用いたプラズマ生成装置の概念図を示す。本装置は円筒形の真空容器 (直径 210 mm, 高さ 80 mm) 内にステンレス製 (SS) の RF 電極 (直径 100 mm) とそれと間隔 30 mm で設置された対向接地電極を備えた CCP 型の RIE 装置である。プラズマ計測および排気のためのポートの容積を含めた容器の容積は、図 2.2.1-1 示した装置とほぼ同等である。接地された上部電極の中央には、容器内に放電ガス (Ar, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>) を導入するためのガス穴が設置されており、それら放電ガスは MFC を介してそれぞれ 34/4/2 sccm で導入された。容器内はターボ分子ポンプとその後段のロータリーポンプにて排気され、容器内全体の圧力はキャパシタンスマンومترによって計測された。下部の RF 電極は 25°C に設定したチラーにて冷却され、基板温度の急激な上昇が抑制された。放電ガス導入前のベース圧力は 10<sup>-4</sup> Pa 台であり、容器内の圧力はコンダクタンスバルブの開閉度を調整することによって 4.0 Pa に保持された。パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP は、デジタル遅延パルス発生器でパルス変調された HF (40 MHz) 電力および LF (2 MHz) 電力が MB を介して RF 電極に二周波重畳にて同位相で供給されて生成された。RF 電極と MB 間に印加されるパルス ON 中の V<sub>pp</sub> は、高電圧プローブを用いてオシロスコープにて計測された。CP を用いた HAR 加工評価におけるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の条件 (CP 評価条件) は、容器内圧力、HF/LF 電力、ON/OFF パルス周波数 (f<sub>pulse</sub>) とその DR がそれぞれ 4.0 Pa, 200/450 W, 1 kHz, 50% であった。RF 整合はパルス ON 時に合わせて調整され、CP 評価条件における V<sub>pp</sub> は約 4150 V であった。

図 2.3.2-2 に装置内に設置された SiO<sub>2</sub> 膜付 Si 基板と CP の構成図を示す。装置内のステンレス製の RF 電極に 4 インチの Si 基板を裏面に真空グリースを塗布して設置し、その上にプラズマ励起化学気相成長 (PE-CVD: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) で成膜された厚さ 800 nm の SiO<sub>2</sub> 膜付の 4 cm 角の Si 基板を裏面に真空グリースを塗布して設置した。さらにその上に鉛ガラス製の CP (直径: 25-33 mm) を裏面の最外周 1 mm 幅に真空グリースを塗布して設置した。評価に使用した CP には直径 10 μm のホールが 60°



千鳥配置で形成されており、厚さは 0.4 と 1.0 mm でありその AR は 40 と 100 であった。また CP が設置されていない状態でのブランケット SiO<sub>2</sub>膜のエッチレート (ER: Etch Rate) を AR = 0 における ER とした。RIE 評価では、イオンの組成を変化させて CP 下に設置されたホール部の SiO<sub>2</sub>膜が加工され、ホール部における SiO<sub>2</sub>膜の ER の AR 依存性が計測された。RIE 中におけるイオンの組成の変化は、第 4 章の第 4.4 節で詳しく説明するが、パルス ON 中のイオン組成変化の時間依存性から、パルス OFF 期間 ( $T_{off}$ ) が 500  $\mu$ s に固定され、パルス ON 期間 ( $T_{on}$ ) が 100, 300, 500  $\mu$ s (それぞれの DR は 16.6, 37.5, 50%) で変化された。各 DR において加工時間が同一の場合、DR が最も高い条件ではプラズマ照射積算時間が最も長くなり最も SiO<sub>2</sub>膜の ER が速くなるように算出されるため、SiO<sub>2</sub>膜の加工時間は各 DR においてパルス ON 中のプラズマ照射積算時間が同一になるように設定された。RIE 後の CP ホール底の SiO<sub>2</sub>膜の断面形状が走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) にて観察され、SiO<sub>2</sub>膜の ER はエッチング量をプラズマ照射積算時間で除して算出された。

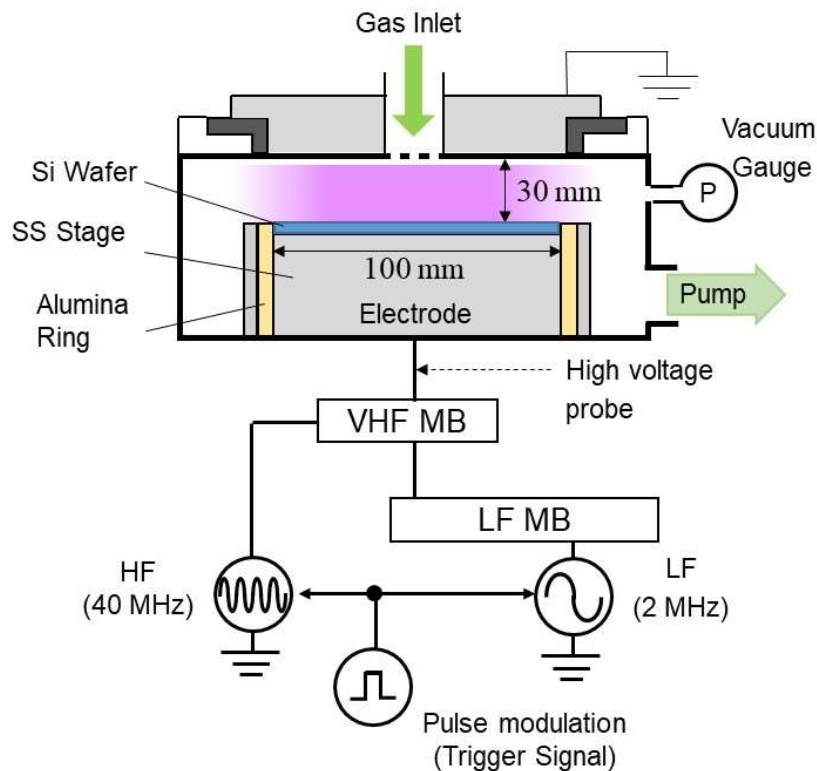


図 2.3.2-1 CP 評価に用いたプラズマ生成装置の概念図。

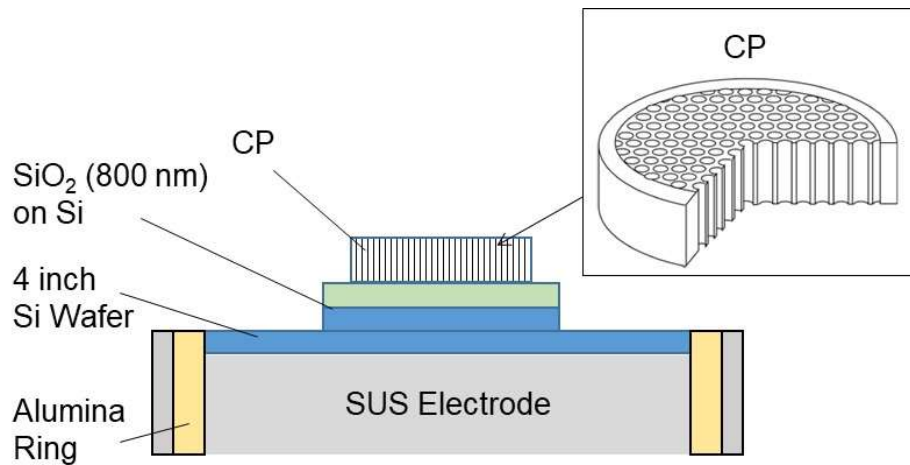


図 2.3.2-2 装置内に設置された SiO<sub>2</sub>膜付 Si 基板と CP の構成図。

### 第 2.3.3 項 走査型電子顕微鏡の原理と帯電防止方法

走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) では電子源から発生した電子線を試料上に二次元で走査し、電子線が照射された点から発生した信号を結像して画像を生成する。電子線のため分解能が高く、mm オーダーから nm オーダーまでの微細な試料構造を観察することができる [44,45]。図 2.3.3-1 に試料に電子線が照射された際に発生する信号を示す。電子線 (~30 kV) が試料に照射されると、試料からオージェ電子、二次電子 (SE: Secondary Electron)、後方散乱電子 (BSE: Backscattered Electron)、特性 X 線、連続 X 線、蛍光 X 線などの信号が発生する。SEM での画像形成では、主に SE と BSE の信号が使用される。本研究で用いた SE 像の計測では、SE の発生深さは試料表面から数十 nm であるため、SE の信号強度は試料表面の凹凸に敏感であり、SE 像は表面情報を有しそのコントラストは試料表面の凹凸に強く依存する。一方で、BSE は入射電子が試料内部で相互作用を起こした後に真空中に反射放出された電子であり、反射率は試料の原子番号が大きいほど高くなる特徴から、主に試料の組成情報を持っており、二次元的に異なる元素の分布を計測することができる。他には元素特有のエネルギーを有する特性 X 線をエネルギー分散型 X 線検出器 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectrometer) で検出することで試料の元素構成を同定することも可能である。

本研究で用いた SiO<sub>2</sub> 膜のようなシリコン絶縁膜を SEM で観察する場合、試料表面の帯電の影響で異常コントラストや画像の乱れがしばしば観察される。これは絶縁膜で吸収電流 (図 2.3.3-1) が流れないために、照射された電子線によって試料に入ってくる電流 ( $I_{in}$ ) と

SE や BSE によって試料から出ていく電流 ( $I_{out}$ ) が非平衡になるためである。この帯電現象を減少させる ( $I_{in}=I_{out}$ にする) ためには、一般的に①電子線の加速電圧を低くし試料に入ってくる電流を抑える、②試料表面に金属膜をコーティングして吸収電流が流れるようにすることが挙げられる。本研究では、試料観察時の電子線の加速電圧はなるべく低くし、帯電防止のために SEM 観察の前に試料断面にオスmium (Os) コーターを用いて Os 膜を成膜した。Os 膜の成膜では、真空チャンバー内に酸化オスmiumガスが導入され、RF 放電によりプラズマ化されて試料表面に導電性のアモルファス Os 膜が 3-5nm の膜厚で成膜された。導電性の金属膜の成膜には、他に Pt やカーボン膜をスパッタリングにて成膜する方法があるが、Os 膜はそれら材料とは異なり粒状化せずに均一な膜が形成されるため微小な凹凸を観測しやすいメリットがある。

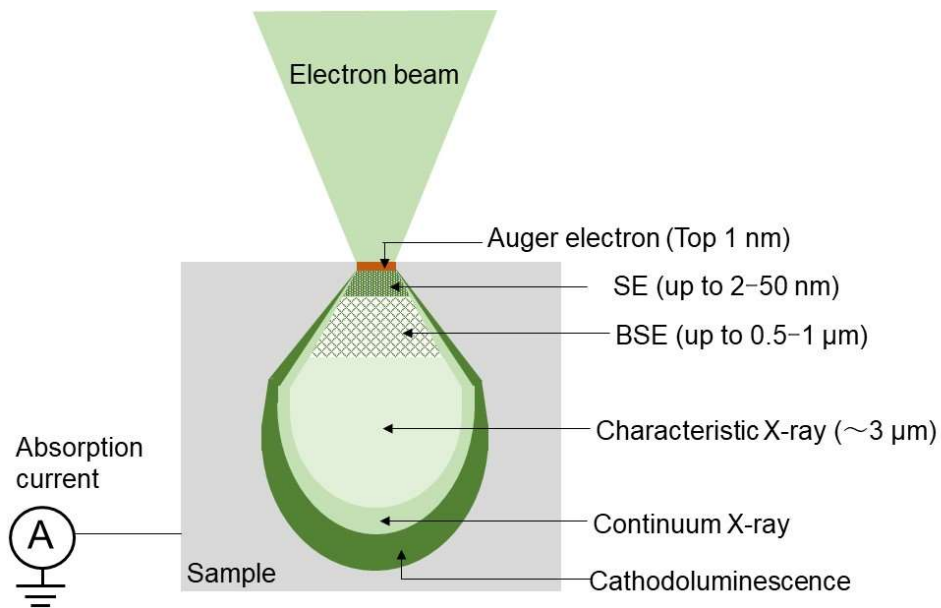


図 2.3.3-1 試料に電子線が照射された際に発生する信号の概念図。

## 第 2.4 節 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構

### 第 2.4.1 項 プラズマ生成装置およびプラズマ生成条件

図 2.4.1-1 に本研究に用いたプラズマ生成装置の概略図を示す。本装置は、下部 RF 電極に高周波 (HF: High Frequency) と低周波 (LF: Low Frequency) の二周波 (HF/LF =

100/3.2 MHz) を重畳して RF 電力が MB を介して供給されてプラズマが生成される DF-CCP 装置である。RF 電極と対向した接地された上部電極との間隔は 30 mm であった。上部電極、側壁、下部 RF 電極の温度は、装置に内蔵されたヒーターと循環チラーによってそれぞれ 100, 70, 20 °C に保持された。Ar/O<sub>2</sub> または Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスが上部電極に形成されたシャワーヘッド状のガス供給穴から反応器内に MFC で流量が制御され、それぞれ 94/20 sccm または 94/39/20 sccm の流量で導入された。容器内はターボ分子ポンプとその後段に設置されたドライポンプにて排気され、容器内全体の圧力は容器と TMP の間に設置されたコンダクタンスバルブの開閉度を調整することで 2.4 Pa に保持された。本装置では、HF および LF 電力によってそれぞれプラズマ密度（電子密度）と基板に入射するイオンのエネルギー（下部 RF 電極の自己バイアス電圧）を独立に制御することが可能である[46]。エッチング評価ではプラズマ生成のための HF 電力が 300 W に固定され、LF 電力を変化させることで下部 RF 電極に印加される peak to peak 電圧 ( $V_{pp}$ ) が 710–4890 V の範囲で変化された。ブランケット状の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜と SiO<sub>2</sub> 膜が一定の処理時間である 30 s でエッチングされた。

評価に用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と SiO<sub>2</sub> のブランケット膜は、直径 300 mm の Si ウエハ上にそれぞれ低圧化学気相成長 (LP-CVD: Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) とプラズマ励起化学気相成長 (PE-CVD: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) によって膜厚がそれぞれ 200 nm と 800 nm で成膜された。エッチング評価はそれら膜が成膜された 300 mm ウエハ上で行われた。各膜の ER は 300 mm ウエハ中央部における RIE 前後の膜厚が分光エリプソメトリー (SE: Spectroscopic Ellipsometry) で計測されて算出された。ここで、ウエハ面内における ER の均一性は数%程度であり、ER に対する面内ばらつきの影響は非常に小さいことが事前に確認された。300 mm ウエハ中央部が約 2 cm 角のクーポン状に切り出され、RIE 前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面における元素の組成比と結合状態が X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) にて計測された。さらに XPS 評価と同様に 300 mm ウエハ中央部において、RIE 前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中の元素濃度分布の深さ方向依存性が飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) で計測され、RIE 後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面近傍における断面が透過型電子顕微鏡法 (TEM: Transmission Electron Microscopy) で観察された。次に SE および XPS の測定原理について説明する。

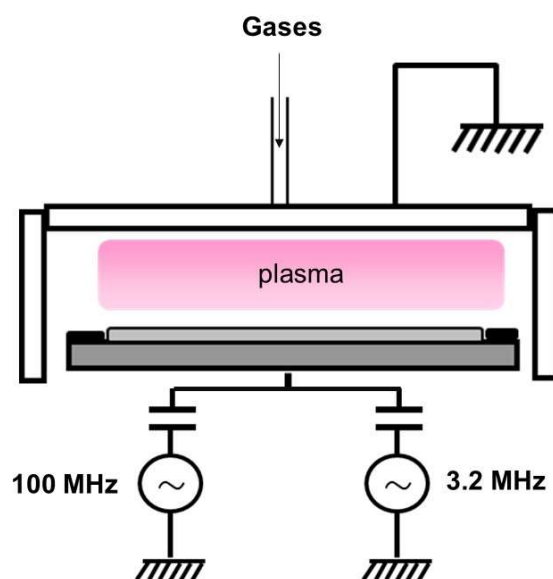


図 2.4.1-1  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  膜のエッチングに用いたプラズマ生成装置の概略図.

## 第 2.4.2 項 分光エリプソメトリーの原理と膜厚の測定方法

分光エリプソメトリー (SE) は、入射光と反射光の偏光の変化量を波長ごとに測定し、得られた測定データをもとに光学モデルを作成・フィッティング計算をすることにより、薄膜材料の膜厚および光学定数 [屈折率 ( $n$ ) や消衰係数 ( $k$ )] を非破壊かつ非接触で計測できる手法である [47,48]. 図 2.4.2-1 に SE の原理を示す. SE では、白色光を直線偏光にして平坦な表面に斜入射させ、表面から反射してきた反射光を波長の関数として検出する. ここで、試料表面から反射した光は薄膜の  $n$  と  $k$  の影響や薄膜を通過して膜と基板の界面から反射した光との干渉の影響 (膜の屈折率に応じて光の速度が遅くなるため位相がずれる) によって、一般的に反射光は楕円偏光になる. 入射および反射光の偏光は、入射面と平行な p 偏光とそれと垂直な s 偏光に区別され、p 偏光と s 偏光の入射成分をそれぞれ  $E_{ip}$  と  $E_{is}$ 、反射成分をそれぞれ  $E_{rp}$  と  $E_{rs}$  とした場合、振幅反射係数比 ( $\rho$ ) は p 偏光と s 偏光のそれぞれの振幅反射係数 ( $r_p$  と  $r_s$ ) を用いて以下のように表される [49]:

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} = \left( \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left( \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right) = \left( \frac{E_{rp}}{E_{rs}} \right) / \left( \frac{E_{ip}}{E_{is}} \right) \equiv \tan\Psi \exp(i\Delta), \quad (2.4.2-1)$$

ここで、 $\Psi$  は p 偏光と s 偏光の振幅比  $\tan\Psi = |r_p|/|r_s|$  から求まる角度で振幅比角であり、 $\Delta$  は p 偏光と s 偏光の位相差である. SE ではこの 2 つのパラメータの波長依存性 [ $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$ ] が計測される. 表面に薄膜が無いバルク試料の光学定数 ( $N_b = n_b - ik_b$ ) は、周辺媒

質である既知の空気の光学定数 ( $N_0$ ) を用いて以下のように表される:

$$\frac{N_b}{N_0} = \sin\varphi_0 \left| 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \right|, \quad (2.4.2-2)$$

ここで、 $\varphi_0$ は光の入射角であり既知のため、式(2.4.2-1)より $N_b$ を解析的に求めることができる。SEで単層や複数の膜厚を計測する場合、一般的に試料の構造や物性に応じたモデルを立てて、そのモデルから計算される $\Psi$ と $\Delta$ の値が計測値に近くなるように最適化したときのパラメータとしてそれらが得られる。具体的には試料の構造を設定して反射光を計算する構造モデルとその構造を構成する材料の誘電関数(屈折率)を計算する分散モデルが用いられる。最適化では、まず分散モデル式中のパラメータに初期値を与えて式が解かれる。さらに構造モデルを設定して膜厚に初期値を与え、式(2.4.2-1)などから $\Psi(\lambda)$ と $\Delta(\lambda)$ の値が計算され、それらの値と計測値の平均二乗誤差が十分小さくなるまで解析される。本研究における $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の構造モデルは下層からSi基板、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層、改質層、フルオロカーボン(FC: Fluorocarbon)層の積層と仮定した。また $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層とその他の層の光学定数を決定する分散モデル式は、それぞれTauc-Lorentz分散関係式[50]とCauchy分散関係式[51]が用いられた。 $\text{SiO}_2$ 膜の構造モデルは下層からSi基板、 $\text{SiO}_2$ 層、FC層の積層と仮定され、すべての層はCauchy分散関係式が用いられてモデル化された。本研究では図2.4.2-2(a)と2.4.2-2(b)に示すそれぞれ $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{SiO}_2$ 膜の波長に依存した光学定数(屈折率:  $n$ , 減衰係数:  $k$ )を用いた。

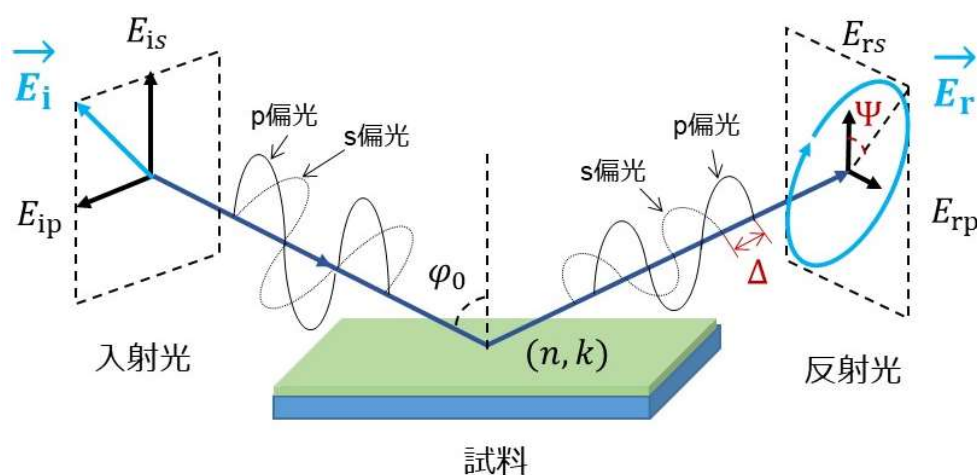


図 2.4.2-1 分光エリプソメトリー (SE) の原理.

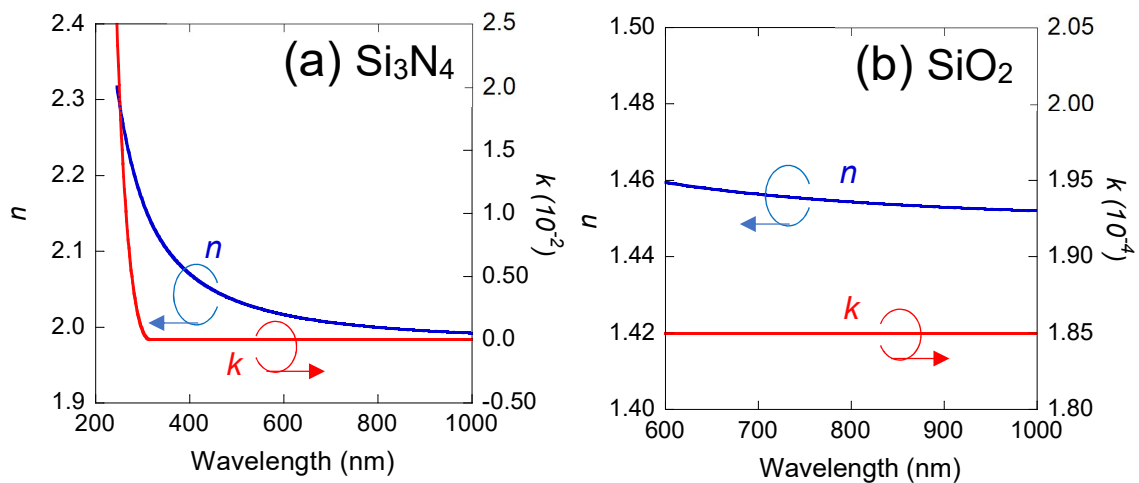


図 2.4.2-2 SE 計測に用いた(a)Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜と(b)SiO<sub>2</sub>膜の光学定数 ( $n$ ,  $k$ ) の波長依存性.

### 第 2.4.3 項 X 線光電子分光法の原理と表面元素の組成・結合状態の測定方法

XPS では X 線を試料に照射し、光電効果により試料表面から放出した光電子の運動エネルギーを分光器によって計測する[52]. 図 2.4.3-1 に X 線照射による光電子放出の原理を示す. 真空中でエネルギー ( $h\nu$ ) の単色 X 線が試料表面に照射されると, 原子の内殻もしくは価電子準位に属する電子が励起され, 運動エネルギー ( $E_k$ ) の光電子が真空中に放出される (光電効果).  $E_k$  は電子の試料内における結合エネルギー ( $E_b$ ) と試料に依存する仕事関数 ( $\phi$ ) を用いて以下のように表される:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi, \quad (2.4.3-1)$$

ここで, 試料は接地され分光器と同電位になるため, 両者のフェルミレベルは同一ポテンシャルとなり, その結果  $\phi$  は既知である分光器の仕事関数になる[53].  $h\nu$  が既知の単色 X 線を用いて放出された光電子の運動エネルギーを測定することで, 元素固有の値である結合エネルギーが計測され, 試料表面に存在する元素およびその組成比, 化学結合状態を評価することができる. XPS 計測において試料表面における元素同士の化学結合状態を把握する際には, 測定されたスペクトルのピークシフト (化学シフト) を利用する. これは外殻電子の結合状態に依存した内核電子の結合エネルギーの変化によって生じる. 一般的に原子の内殻軌道の結合エネルギーは, 原子核の価電荷による引力作用と他のすべての電子の負電荷による反発作用および周囲の原子が作る静電ポテンシャルによって決まる. そのため, 例えば単体 A の元素を基準として, それが化合物 B になった場合の化学シフト量 ( $\Delta\epsilon$ ) は定性

的に以下のように表される[54]:

$$\Delta\varepsilon = k(q_A - q_B) + (V_A - V_B), \quad (2.4.3-2)$$

ここで、 $q_A$ と $q_B$ は元素 A と化合物 B の原子核の価電荷、 $k$ は価電荷と内殻準位の軌道電子との相互作用係数、 $V_A$ と $V_B$ はそれぞれの原子核の価電荷がそれぞれ距離 $R_A$ と $R_B$ 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し、マードリング定数と呼ばれる。このことから、例えば電気陰性度の高い元素との反応により外殻電子が供給されると、電気的中性を保つために内核電子は核に近づき結合エネルギーを高める。つまり、測定された結合エネルギーに起因するスペクトルのピーク位置が高エネルギー側にシフトする。絶縁膜の XPS 計測では、表面から電子が放出することで試料表面に電子欠乏に伴う正のチャージが蓄積され (チャージアップ), その影響で測定したスペクトルのピーク位置が低エネルギー側にシフトすることがある。そのため、電荷の中和を目的に低エネルギーの電子を試料表面に照射することが広く行われる。一般的に試料物質中における光電子の平均自由行程は数 nm 以下であるため[55], XPS 分析では光電子の脱出深度である表面から数 nm 程度の最表面に特化した分析が可能である。本研究では、単色化 Al K $\alpha$  X 線源 (1456.6 eV) が試料表面に対して入射角度 45° でスポット径 400  $\mu\text{m}$  にて照射され、表面から励起放出された光電子が試料表面に対して離脱角度 90° で分光計測された。XPS 測定中の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面のチャージアップを緩和するため、低速電子中和銃と低速 Ar イオン中和銃を併用して照射された。すべての結合エネルギーは C 1s (284.6 eV) を基準に補正され、表面における元素組成比が実験的に決定された感度係数と各元素のピーク面積比から算出された。

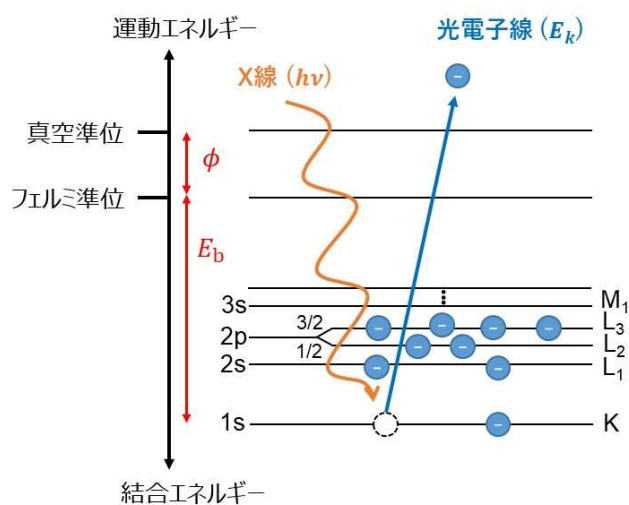


図 2.4.3-1 X 線照射による光電子放出の概念図.



$C_xF_y$  や  $C_xH_yF_z$  ガスを用いた RIE 前後の  $SiO_2$  や  $Si_3N_4$  膜の表面は、エッチング性能を把握するためしばしば XPS で分析される。RIE 前つまり成膜後の  $SiO_2$  膜では、Si 2p と O 1s スペクトルにおいて結合エネルギーがそれぞれ 103.0 と 533.0 eV 近傍に Si-O<sub>2</sub> 結合に起因するスペクトルが観察される[56]。  $Si_3N_4$  膜では、Si 2p と N 1s スペクトルにおいて結合エネルギーがそれぞれ 102.0 と 397.8 eV 近傍に Si-N 結合に起因するスペクトルが観察される[57]。 RIE 後に両膜上においてフルオロカーボン系の重合膜 (FC 膜: Fluorocarbon 膜) が堆積した場合、C 1s スペクトルにおいて C-CF<sub>x</sub> (286.4 eV), C-F (287.8 eV), C-F<sub>2</sub> (291.1 eV), C-F<sub>3</sub> (293.1 eV) 結合に起因するスペクトルや F 1s スペクトルにおいて F-C (689.0 eV) 結合に起因するスペクトルが観察される[58]。 RIE 後に  $Si_3N_4$  膜上にアンモニウム塩系の生成物が形成された場合、N 1s スペクトルにおいて N-H 結合に起因するスペクトルが結合エネルギー402.2 eV に観察される[57]。 このようにシリコン絶縁膜の表面を XPS で分析することによって、表面に形成される堆積膜の存在や RIE による表面元素組成の変化が確認できる。

## 参考文献

- [1] S. Banna, A. Agarwal, K. Tokashiki, H. Cho, S. Rauf, Senior Member, IEEE, V. Todorow, K. Ramaswamy, K. Collins, P. Stout, J.-Y. Lee, J. Yoon, K. Shin, S.-J. Choi, H.-S. Cho, H.-J. Kim, C. Lee, and D. Lymberopoulos, *IEEE Trans. Plasma. Sci.* **37**, 1730 (2009).
- [2] T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4325 (1994).
- [3] K. Sasaki, K. Ura, K. Suzuki, and K. Kadota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 1282 (1997).
- [4] H. Sugai, and H. Toyoda, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 1193 (1992).
- [5] Y. Hikosaka, H. Hayashi, M. Sekine, H. Tsuboi, M. Endo, and N. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4465 (1999).
- [6] “EQP/EQS Analyser Operator's Manual, Issue: F Rev. 1, Document Number: HA-085-003” (Hiden Analytical Ltd.).
- [7] “EQP and EQS Analysers, Application Note” (Hiden Analytical Ltd.).
- [8] 不破敬一郎, 藤井敏博, “四重極質量分析計—原理と応用” 講談社 (1977).
- [9] A. O. Nier, *Rev. Sci. Instrum.* **11**, 212 (1940).
- [10] J. H. Batey, *Vacuum* **37**, 659 (1987).
- [11] J. H. Batey, *Vacuum* **101**, 410 (2014).
- [12] N. Takahashi, *J. Vac. Soc. Jpn.* **48**, 611 (2005).
- [13] 酒井 正, *真空*, **17**, 71 (1974).
- [14] “プラズマ診断の基礎と応用” プラズマ・核融合学会編 コロナ社 (2006).
- [15] E. Mathieu, *J. Math. Pures. Appl.* **13**, 137 (1868).
- [16] H. P. Reinhard, and U. V. Zahn, *Z. Phys. Bd.* **152**, 143 (1958).
- [17] T. Ohmura, and H. Yamaguchi, *J. Vac. Soc. Jpn.* **50**, 258 (2007).
- [18] 明石 知子, 高山 光男, 豊田 岐聡, 橋本 豊 平岡 賢三 平山 和雄, “マスペクトロメトリーってなあに” 国際文献印刷社 (2007).
- [19] K. Kurihara, and M. Sekine, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 121 (1996).
- [20] A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier, and Ch. Hollenstein, *J. Appl. Phys.* **75**, 1340 (1994).
- [21] J.-S. Oh, Y. A.-Gonzalvo, and J. W. Bradley, *J. Phys.* **44**, 365202 (2011).
- [22] I. Langmuir, and H.M. Mott-Smith, *Gen. Elec. Rev.* **27**, 443, 538, 616, 762, 810 (1924).
- [23] H.M. Mott-Smith and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **28**, 727 (1926).
- [24] A. Brockhouse, C. Borchardt, and J. Engelmann, *Plasma Source Sci. Technol.* **3**, 539

- (1994).
- [25] E.E. Sheriden, and M.A. Hayes, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1081 (1988).
- [26] S.L. Chen, and T. Sekiguchi, *J. Appl. Phys.* **36**, 2363 (1965).
- [27] T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1405 (1995).
- [28] T. Shirakawa, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 5129 (1993).
- [29] Y Ohya, M. Iwata, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 080309 (2016).
- [30] H. Kokura, K. Nakamura, I. P. Ghanashev, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5262 (1999).
- [31] M. Yamamoto, T. Sato, and Y. Takubo, *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **38**, 300 (1989).
- [32] M. V. Malyshev, and V. M. Donnelly, *Phys. Rev. E* **60**, 6016 (1999).
- [33] N. C. M. Fuller, M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 116 (2000).
- [34] X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 024002 (2008).
- [35] X.-M. Zhu, W.-C. Chen, J. Li, and Y.-K. Pu, *J. Phys.* **42**, 025203 (2009).
- [36] W. L. Wiese, J. W. Brault, K. Danzmann, V. Helbig, and M. Kock, *Phys. Rev. A* **39**, 2461 (1989).
- [37] J. E. Chilton, J. B. Boffard, R. S. Schappe, and C. C. Lin, *Phys. Rev. A* **57**, 267 (1998).
- [38] J. B. Boffard, C. C. Lin, and C. A. DeJoseph Jr, *J. Phys.* **37**, 143 (2004).
- [39] J. B. Boffard, G. A. Piech, M. F. Gehrke, L. W. Anderson, and C. C. Lin, *Phys. Rev. A* **59**, 2749 (1999).
- [40] N. Toshiki, *J. Plasma Fusion Res.* **95**, 132 (2019).
- [41] H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto, *J. Appl. Phys.* **91**, 2615 (2002).
- [42] C. D. T. Runge, *Math. Ann.* **46**, 167 (1895).
- [43] W. M. Kutta, *Z. Math. Phys.* **46**, 435 (1901).
- [44] 渡邊 俊哉, *精密工学会誌* **77**, 1021 (2011).
- [45] 谷 友樹, *化学と教育* **70**, 138 (2022).
- [46] A. Kojima, H. Hayashi, I. Sakai, J. Nishiwaki, A. Takase, M. Ohmura, T. Matsushita, E. Shinomiya, T. Ohiwa, J. Yashiro, S. Himori, and K. Nagaseki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6241 (2005).

- [47] R. M. A. Azzam, and N. M. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light", North Holland Press, Amsterdam (1977).
- [48] 藤原 裕之, "分光エリブソメトリー" 丸善 (2003).
- [49] 田所 利康, 日本画像学会誌 **50**, 439 (2011).
- [50] G.E. Jellison Jr., and F.A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69**, 371/373, 2137 (1996).
- [51] R. A. Synowicki, Thin Solid Films **313**, 394 (1998).
- [52] M. Shima, Journal of Surface Analysis (JSA) **26**, 41 (2019).
- [53] T. Sekine, Journal of Surface Analysis (JSA) **1**, 43 (1995).
- [54] K. Yoshihara, J. Vac. Soc. Jpn. **56**, 153 (2013).
- [55] J. D. Lee, Journal of Surface Analysis (JSA) **16**, 42 (2009).
- [56] B. S. Kwon, J. S. Kim, N.-E. Lee, and J. W. Shon, J. Electrochem. Soc. **157**, D135 (2010).
- [57] M. Saito, H. Eto, N. Makino, K. Omiya, T. Homma, and T. Nagatomo, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 5271 (2001).
- [58] G. H. Yang, S. W. Oh, E. T. Kang, and K. G. Neoh, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1955 (2002).

## 第3章 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時分解計測

### 第3.1節 はじめに

本章では、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における正イオン（以下、電荷の極性は明示しないが、「正イオン」を単に「イオン」と表記する）の組成が、静電エネルギーアナライザ（EEA: Electrostatic Energy Analyzer）付き四重極質量分析計（QMS: Quadrupole Mass Spectrometer）を用いて時分解で計測された。第3.2節と第3.3節では、その計測の事前評価として、それぞれイオン種に対する QMS 検出感度の補正方法と QMS 内におけるイオン検出遅延時間の較正方法について述べる。第3.4節ではパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP のパルス ON 中における Ar<sup>+</sup>イオンおよび C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスから最も生成されやすい C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのエネルギー分布（IED: Ion Energy Distribution）の時間依存性について述べる。本研究では、各時刻におけるイオンのフラックスを正確に把握するために、各時刻における IED が計測されてイオンの検出強度がエネルギー積分された。第3.5節ではこのイオンのフラックスの評価方法の妥当性が、パルス変調の純 Ar プラズマを用いて Ar<sup>+</sup>イオン強度のエネルギー積分値と表面波（SW: Surface Wave）プローブで計測された電子密度（ $n_e$ ）の時間依存性の比較から検証された。第3.6節ではパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオンのフラックスに依存した各イオン強度の時間依存性について述べる。第3.7節ではイオンの生成レートを決定づける重要なパラメータである  $n_e$  と電子温度（ $T_e$ ）の時間に対する挙動を示し、第3.6節で示されたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間に対する挙動についてその要因を考察した。尚、 $T_e$  は  $n_e$  と発光分光器（OES: Optical Emission Spectrometer）で計測された Ar（波長: 750.4 nm）発光強度（ $I_{Ar}$ ）との比（ $I_{Ar}/n_e$ :  $T_e$  に強く依存する）を用いて定性的に評価された。第3.8節ではこの章のまとめを述べる。

### 第3.2節 四重極型質量分析計（QMS）におけるイオン検出感度の補正

QMS でプラズマ中のイオンのフラックスに依存したイオン信号強度を計測する場合、イオンの質量に依存した検出感度を考慮する必要がある。これはイオンを検出する QMS 検出部内の二次電子増倍管（Sem: Secondary electron multiplier）の二次電子発生効率が、イオンの速度つまり同運動エネルギーではイオンの質量の平方根に依存するためである（第2章の第2.2.2項）。本研究ではイオン信号強度計測の事前評価として、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスから電子衝突解離によって生成される質量が異なる様々なフルオロカーボン（C<sub>x</sub>F<sub>y</sub><sup>+</sup>）イオン種を用い

て、QMS のイオン検出感度のイオン質量数平方根依存性が予め確認された。評価では図 2.2.1-1 で示した実験系が用いられ、反応容器内に C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスが 40 sccm で導入され、容器内圧力が 4.0 Pa に保持された。この系で C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスが QMS 内に導入され、RGA (Residual Gas Analyze) モードによって QMS 内のイオン化室でエネルギー 70 eV の電子衝突解離によって C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスがフラグメント化され、それによって生成されたイオンの検出強度が Sem で計測された。有機分子のフラグメント化には一般的にエネルギー 70 eV の電子が用いられるが、これはこのエネルギーの電子のド・ブロイ波長が有機分子の典型的な結合長 (~0.14 nm) に近く、有機分子へのエネルギー伝達が最大化されて効率的にガスの解離が起こるためである [1]。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスから生成される主要なイオン種は CF<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub><sup>+</sup>であった。QMS 検出感度をイオンの質量数に応じて補正するため、各イオンにおける QMS 感度 (S) が以下の式で定義された:

$$S = \frac{R_i}{R_\sigma}, \quad (3.2-1)$$

ここで、R<sub>i</sub> は QMS で計測された主要なイオン種の全イオン検出強度 ( $\sum_i I_i$ ) に対する各イオンの検出強度 (I<sub>i</sub>) の比である。R<sub>σ</sub> は過去に報告されているイオン化断面積データ [2] を用いて計算された全イオン化断面 ( $\sum_i \sigma_i$ ) に対する各イオンのイオン化断面積 (σ<sub>i</sub>) の比であり、それぞれ以下の式で表される:

$$R_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i}, \quad R_\sigma = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i}. \quad (3.2-2)$$

図 3.2-1 に主要なイオン種における QMS 感度のイオン質量数平方根依存性を示す (図中の破線は実測値を線形近似で表現した線)。QMS 感度はイオン質量数平方根が大きいくほど低下した。これは第 2 章の第 2.2.2 項で述べたように、質量が小さいイオンは質量が大きいイオンに比べて等しい運動エネルギーでは速度が速いためである。QMS 感度はイオンのある運動エネルギーで飽和するため、必ずしもイオン質量数平方根に依存するとは言えないが、本研究で計測されるイオンの質量範囲においては、QMS 感度とイオンの質量数平方根の間にほぼ線形性が確認された。これより本研究では QMS で計測された各イオンの信号強度が、各イオンの質量数平方根に応じて図 3.2-1 に示したイオン質量数平方根に依存した QMS 感度の線形近似に従って補正された。

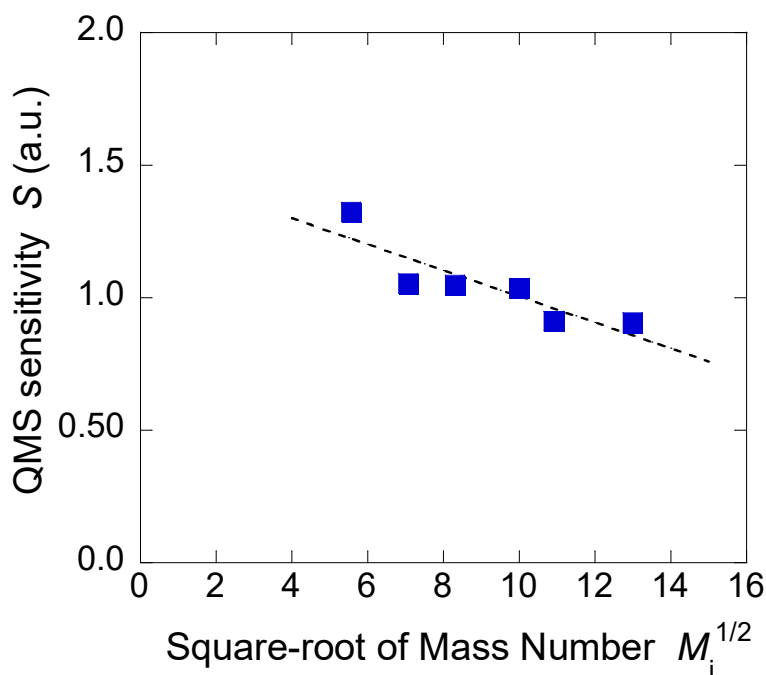


図 3.2-1 70 eV の電子衝突解離で  $C_4F_8$  ガスからフラグメント化された  
 主要なイオン種における QMS 感度のイオン質量平方根依存性.

### 第 3.3 節 QMS におけるイオン飛行時間の計測とイオン検出遅延時間の補正

第 2 章の第 2.2.2 項で説明したように、EEA 付き QMS を用いてイオン信号強度を時分解で計測するためには、イオンは QMS 内のオリフィスから検出器までの長い距離を移動するため、プラズマ生成から QMS 内の検出器までの遅延時間 ( $T_{\text{delay}}$ ) を考慮する必要がある [3]. イオンはプラズマ電位と接地された QMS との電位差で加速され、QMS の直径 0.1 mm オリフィスから QMS 内に導入されるが、検出されるまでの遅延時間は式(2.2.2-15)で示したようにイオンの質量つまり質量数の平方根に依存する. ここで、式(2.2.2-15)で示した遅延時間を簡略化して表すと、QMS 内におけるイオンの飛行距離 ( $L$ ) をイオンの平均速度 ( $\bar{v}_i$ ) で除した値になる. さらにその値はイオンの運動エネルギー ( $K_i$ ) とイオンの質量数の平方根 ( $\sqrt{M_i}$ ) を用いて以下の式で表される:

$$T_{\text{delay}} = \frac{L}{\bar{v}_i} = \frac{L}{\sqrt{2K_i}} \sqrt{M_i} \propto \sqrt{M_i}, \quad (3.3-1)$$

本研究のような EEA を用いた計測では、イオンの運動エネルギーを固定して計測しているため、遅延時間 ( $T_{\text{delay}}$ ) はイオンの質量数の平方根 ( $\sqrt{M_i}$ ) に依存する. そのため本研究で

はイオン信号強度計測の事前評価として、質量が異なる様々なイオンの $T_{\text{delay}}$ が計測され、 $T_{\text{delay}}$ のイオンの質量数平方根依存性が予め確認された。これにより各イオンのパルス ON から検出されるまでの遅延時間が正確に較正された。評価では図 2.2.1-1 で示した実験系が用いられ、表 2.2.1-1 で示した標準条件 (圧力: 4 Pa, HF/LF 電力: 100/20 W, Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> ガス流量: 34/4/2 sccm,  $f_{\text{pulse}} = 1$  kHz, DR = 50%) にてパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP が生成された。まずパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中に生成される主要なイオン種が、QMS を用いた SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer) モード (イオン化室で中性粒子をフラグメント化するための電子を発生させない) にて計測され特定された。計測ではイオンのエネルギーが上記プラズマ条件における各イオンの IED の平均エネルギーに近い 60 eV に設定された。

図 3.3-1 にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオンの典型的なマススペクトルを示す。尚、これ以降の各イオンの信号強度はイオンの質量数に応じて QMS 感度が考慮され補正された。図 3.3-1 の結果から、主要なイオン種として Ar<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub><sup>+</sup>が観測された。

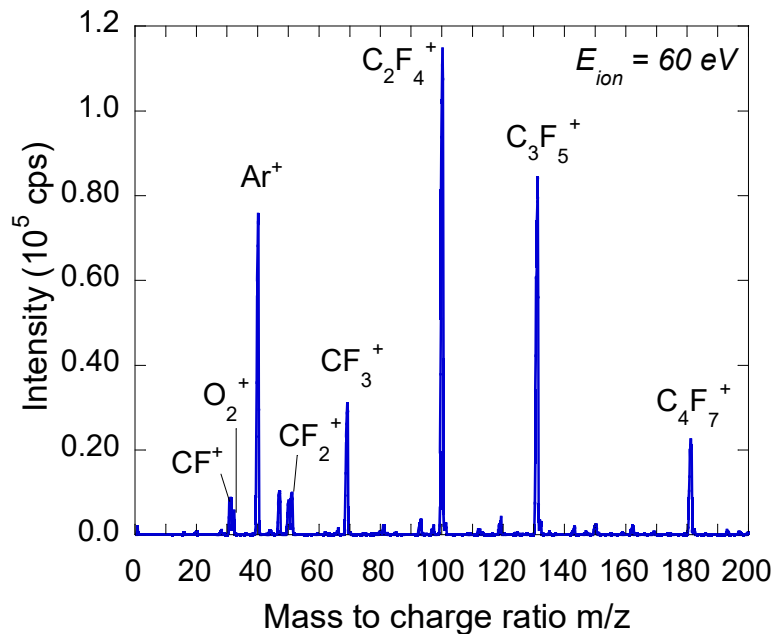


図 3.3-1 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオンの典型的なマススペクトル。



次にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中に生成される 5 つの主要なイオン種 (Ar<sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>) について, QMS を用いて測定対象のイオンのエネルギーが 60 eV に固定されて時分解で計測された. ここで, 時分解計測のためパルスプラズマ生成用のデジタル遅延パルス発生器から生成されたタイミング信号が, QMS の制御機器 (MSIU) に導入され, このタイミング信号に同期させてイオン信号強度の時分解計測のためのゲーティング信号 (サンプリング周期: 5 μs, ゲート幅: 5 μs) が生成された.

図 3.3-2(a)にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中における上記の 5 つのイオン種の信号強度のパルス ON ( $T = 0 \mu\text{s}$ ) からの時間依存性を示す. 尚, 各イオンの信号強度は信号の立ち上がりから約 18 μs 後の値で規格化された. この結果から, パルス ON から約 60 μs 以上経過後にプラズマ中のイオンに起因する信号が検出されることが確認された. 式(2.2.2-15)と式(3.3-1)に示したように, イオンの質量が大きいほど Sem で検出されるまでの時間が長くなった. ここで, 図 3.3-2(a)において各イオンの信号強度の立ち上がりを線形近似にて再現し, その線形近似線と時間の横軸との切片をイオンが検出される遅延時間 ( $T_{\text{delay}}$ ) と定義した. 図 3.3-2(b)に図 3.3-2(a)から得られた各イオンにおける  $T_{\text{delay}}$  のイオン質量数平方根依存性を示す (図中の実線は実測値について原点を通る線形近似で表現した線). この結果から, 各イオンにおける  $T_{\text{delay}}$  はイオン質量数平方根に依存して線形的に変化することがイオン信号強度計測の事前評価として予め確認された. これより各イオンのパルス ON から QMS 内の Sem で検出されるまでの時間が各イオンの質量数平方根に従って精密に較正され, 以降ではそのキャリブレーションされた時刻を  $T_c$  と定義した.

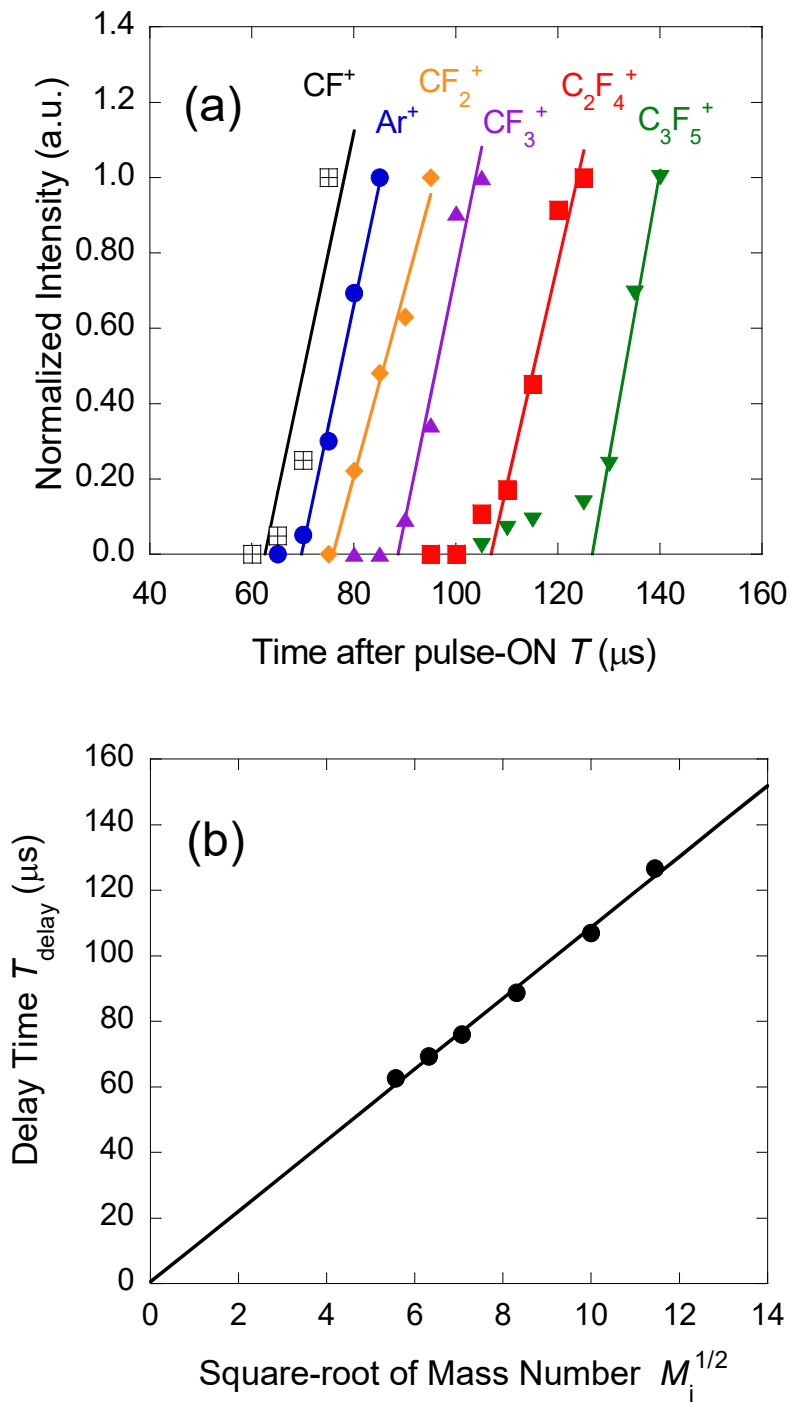


図 3.3-2 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における  
 (a)信号の立ち上がりから約 18  $\mu\text{s}$  後の値で規格化されたイオン信号強度の時間依存性,  
 (b)各イオンにおける  $T_{\text{delay}}$  のイオン質量数平方根依存性.

### 第 3.4 節 Ar<sup>+</sup>および C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのエネルギー分布の時間依存性

QMS を使用して時分解でイオン組成を議論する場合，図 3.3-1 で示したような典型的なマススペクトルから各時刻における各イオンの最大信号強度を用いることは簡便な方法である．しかしながら，このようなイオンのエネルギーを固定した計測では，各イオンの最大信号強度が必ずしも各イオンのフラックスに一致するとは限らない．なぜなら，本研究のような RF プラズマにおいては，一般的にイオンはプラズマ電位の振動によってバイモーダルなイオンエネルギー分布 (IED: Ion Energy Distribution) を持っているためである [4-6]．そのため，各時刻におけるイオンのフラックスを正確に把握するためには，各時刻におけるイオンのエネルギーに対する信号強度をエネルギー積分する必要がある．本研究ではエネルギースキャンにより各時刻における各イオンの IED が測定され，得られたイオンエネルギーに対する信号強度をエネルギー積分することで各時刻におけるイオンのフラックスに依存したイオン強度が計測された．QMS に導されるイオンの IED の平均エネルギー ( $\bar{\epsilon}$ ) は以下の式で表される：

$$\bar{\epsilon} = e(\bar{V}_p - V_w), \quad (3.4-1)$$

ここで， $e$  は電気素量， $\bar{V}_p$  は平均のプラズマポテンシャルであり， $V_w$  は壁電位の直流成分である（実際は QMS 入口の Extractor 電極に印加される電圧も考慮する必要があるが，ここでは省略する）．RF プラズマでは，高周波によってプラズマポテンシャル ( $V_p$ ) が時間に依存して振動する [7]．これによりプラズマとシースの境目であるシース端の電位も振動する．ここで印加された RF 周波数がプラズマと壁のシース間をイオンが通過する時間よりも長い場合は，イオンは瞬間的なシース電位変動に追従してバイモーダルな IED が形成される [8]．その時（無衝突 RF シースとした場合）の IED におけるエネルギー幅 ( $\Delta\epsilon$ ) は以下の式で表される [7,9]：

$$\Delta\epsilon = \frac{8\lambda e\bar{V}_s}{3\omega_{RF}\bar{s}} \sqrt{\frac{2e\bar{V}_s}{m_i}}, \quad (3.4-2)$$

ここで， $\bar{V}_s$  は平均シース端電位 ( $\approx \bar{V}_p - V_w$ )， $\bar{s}$  は平均シース幅， $\omega_{RF}$  は RF 角周波数， $m_i$  はイオンの質量， $\lambda$  は  $\bar{V}_s$  に対するシース端の電圧振幅の比である [10]．これより  $\Delta\epsilon$  はイオンの質量が大きいほど，また RF 電力の周波数が高いほど小さくなり，IED 幅はそれに従って狭

くなる。

ここで、一例として標準条件を用いたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における Ar<sup>+</sup>イオンと C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスから最も生成されやすい C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの IED の時間依存性 (パルス ON 時刻:  $T_c = 0 \mu\text{s}$ ) をそれぞれ図 3.4-1(a)と 3.4-1(b)に示す。尚, QMS を用いた時分解計測ではパルスプラズマのタイミング信号に同期してサンプリング周期とゲート幅がどちらも 20  $\mu\text{s}$  のゲーティング信号が生成されて計測された。これ以降の時刻は本章の第 3.3 節で説明した各イオンの  $T_{\text{delay}}$  を考慮して較正された。図 3.4-1(a)と 3.4-1(b)より,  $T_c = 51 \mu\text{s}$  における Ar<sup>+</sup>イオンと C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの IED の最大エネルギーは共に約 100 eV であった。その後, 時間経過とともに Ar<sup>+</sup>イオンにおける IED の最大エネルギーは減少し, やや低エネルギー側にシフトしながらフラックスは全体的に低下した。ほぼ定常状態になった  $T_c = 251 \mu\text{s}$  における IED の最大エネルギーは約 90 eV であった。C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンにおける IED は, 時間経過とともに Ar<sup>+</sup>イオンと同様に  $\bar{v}_p$  のわずかな低下に起因すると考えられるが, 低エネルギー側にややシフトし, Ar<sup>+</sup>イオンとは対照的にフラックスは全体的に増加した。Ar<sup>+</sup>イオンと同様にほぼ定常状態になった  $T_c = 251 \mu\text{s}$  における IED の最大エネルギーは約 80 eV であった。C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの IED は, 典型的な 2 つのピークを持つバイモーダルな形状であった。一方で  $T_c = 251 \mu\text{s}$  における Ar<sup>+</sup>イオンの IED は C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのそれよりも広く, 2 種類のバイモーダルな形状 ( $\bar{\varepsilon} = 50 \text{ eV}$  で  $\Delta\varepsilon = 20 \text{ eV}$  と  $\Delta\varepsilon = 35 \text{ eV}$  の分布) が観察された。さらに Ar<sup>+</sup>イオンの IED は高エネルギー側よりも低エネルギー側のフラックスが多かった。

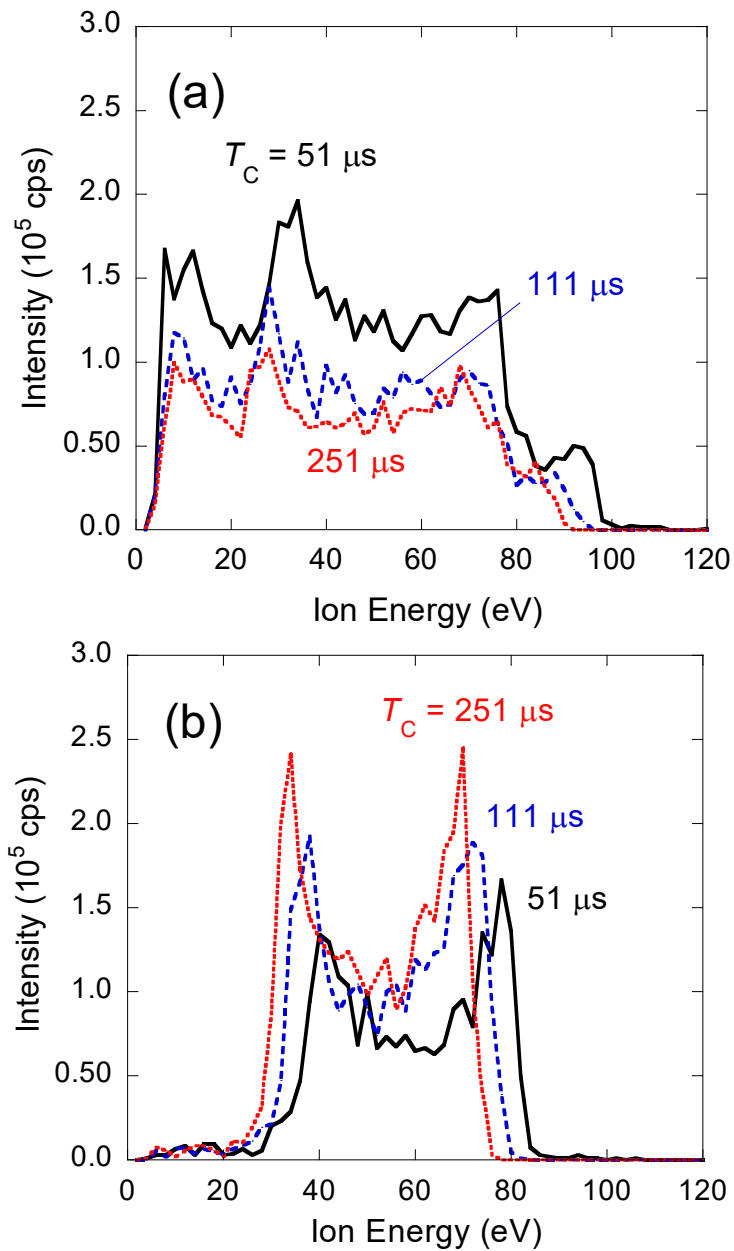
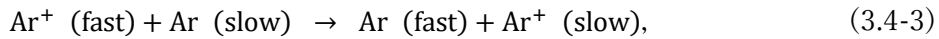


図 3.4-1 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における(a)Ar<sup>+</sup>イオンと (b)C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのパルス ON ( $T_c = 0 \mu s$ ) 後の IED の時間依存性.

図 3.4-2 にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において IED がほぼ定常状態になった  $T_c = 251 \mu s$  におけるフルオロカーボン系のイオン種に対する IED を示す. 各フルオロカーボン系イオン種における IED の中心の値は, イオン種に寄らずほぼ 50 eV であった. 式(3.4-2) に示したように, イオンの質量が大きいほど IED 幅は狭くなっていることが確認された. さらに質量が最も小さい CF<sup>+</sup>イオンの IED は, 図 3.4-1(a)の Ar<sup>+</sup>イオンにおける IED のよ

うに 2 種類のバイモーダルな形状 ( $\varepsilon = 50 \text{ eV}$  で  $\Delta\varepsilon = 25 \text{ eV}$  と  $\Delta\varepsilon = 40 \text{ eV}$  の分布) が観察された。ここで、式(3.4-2)に従って各イオンの  $\Delta\varepsilon$  と質量数平方根の関係を調べた結果 ( $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{CF}^+$  イオンは幅が広い方を用いた), 2 つのパラメータの間には線形性があることが確認された。つまり  $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{CF}^+$  イオンにおける幅が広い IED は, LF (2 MHz) によって形成されるバイモーダルな分布に起因すると考えられる。 $\text{Ar}^+$  と  $\text{CF}^+$  イオンの幅が狭い方の IED は, HF (40 MHz) に起因する分布と考えられる。 $\text{Ar}^+$  イオンの IED は, 高エネルギー側のフラックスが低エネルギー側のそれよりも多かった。これは (イオン組成の変化には直接的には関係しないが), 以下に示す  $\text{Ar}^+$  イオンと Ar ガスとの共鳴電荷交換により, 速度の速いイオンのフラックスが減少し, 遅いイオンが増加した 1 つの可能性が考えられる [7]。



このようにプラズマ中におけるイオンの IED は時間とともに変化するため, 各時刻におけるイオンのフラックスに依存したイオン組成を正確に把握するためには, 各時刻における IED をエネルギー積分することが重要である。本研究では, 各時刻における IED をエネルギー積分した値を, 各時刻におけるイオンフラックスに依存した「イオン強度」とした。

図 3.4-3 に  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンのパルス OFF ( $T_c = 500 \mu\text{s}$ ) 後の IED の時間依存性を示す。パルス OFF 後は数十  $\mu\text{s}$  で急激にフラックスが減少し, 同時に低エネルギー側のフラックスが増加した。 $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンは最終的には約 50  $\mu\text{s}$  後にほぼ検出されなくなった。反応容器壁つまり QMS 内に導入されるイオンのフラックス ( $\Gamma_i$ ) は, シース端におけるイオン密度 ( $n_s$ ) とボーム速度 ( $u_B$ ) を用いて式(1.3.2-6)-(1.3.2-7)より以下のように表される [11]:

$$\Gamma_i = n_s u_B = 0.605 n_0 \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}, \quad (3.4-4)$$

ここで,  $n_0$  はバルクプラズマ密度 ( $n_0 \sim n_e$ ),  $k_B$  はボルツマン定数である。パルス OFF 後はプラズマへの電力供給が停止するため,  $T_e$  は急激に低下する。その減衰時定数は, 圧力にも依存するが, 本研究の圧力程度であれば数  $\mu\text{s}$  であり, 本研究のように  $\text{C}_4\text{F}_8$  や  $\text{O}_2$  のような負性ガスがある場合は, プラズマ中の電子は負性ガスへの付着によってさらに  $T_e$  の減衰時定数は低下する [12-14]。これよりプラズマ電位も急激に減少し [4], イオンが加速するための電位勾配が消失するため, パルス OFF 後は QMS 内に導入されるイオンのフラックスは急激に減少する。このため, 図 3.4-3 のようにパルス OFF 後は電位勾配の減衰に伴い IED の

形が変化しながら、急激に QMS で検出されるイオンが減少したと考えられる。パルス OFF 後では、 $n_e$  は  $T_e$  に比べ数倍程度の長い減衰時定数で減少し [15],  $n_e$  がほぼ消失した後は、熱エネルギー程度の正負イオンによるイオン-イオンプラズマが形成される。その後の正負イオンは、壁への拡散や再結合により電子の減衰時定数よりも大きい時定数で消滅していく。パルス OFF 後の電子およびイオンの挙動については、次のパルス ON 時に生成されるイオン種の重要な要素になるため、第 4 章の第 4.2 節でさらに詳しく説明および議論する。

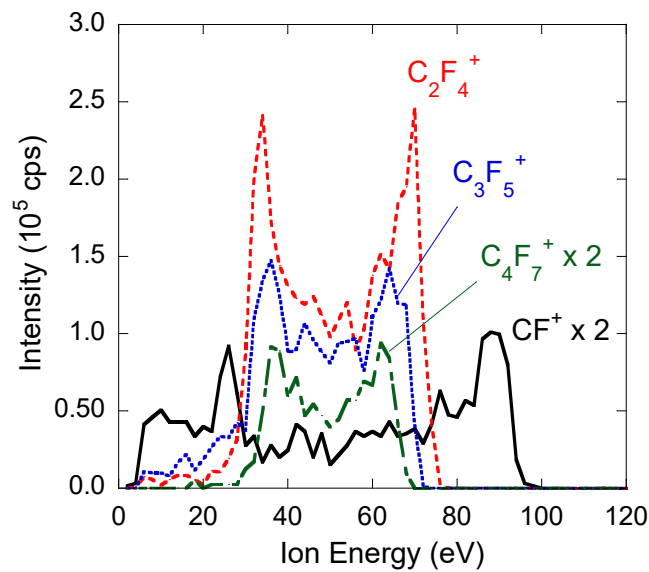


図 3.4-2 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP の  $T_c = 251 \mu\text{s}$  での  $C_xF_y$  イオン種の IED.

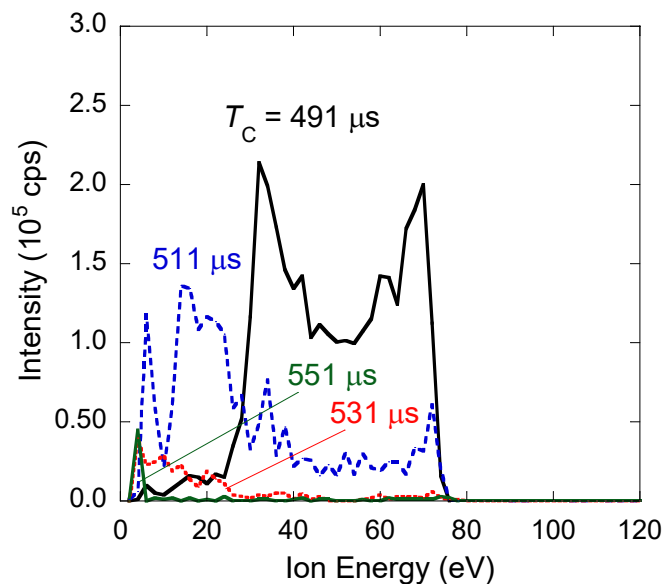


図 3.4-3 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP における  $C_2F_4^+$  イオンのパルス OFF ( $T_c = 500 \mu\text{s}$ ) 後の IED の時間依存性.

### 第 3.5 節 パルス変調 Ar DF-CCP における Ar<sup>+</sup>イオン強度と電子密度の時間依存性

QMS を用いて各イオンの IED をエネルギー積分することでイオンのフラックスに依存したイオン強度を評価する手法について、その妥当性が純 Ar ガスを用いたパルス変調 Ar DF-CCP を用いて評価された。評価では図 2.2.2-1 の実験系を用いてパルス変調 Ar DF-CCP が純 Ar 標準条件 (圧力: 4 Pa, HF/LF 電力: 100/20 W, Ar ガス流量: 40 sccm,  $f_{\text{pulse}} = 1$  kHz, DR = 50%) にて生成された。また各時刻における Ar<sup>+</sup>イオンの IED が QMS を用いてサンプリング周期とゲート幅が 20  $\mu\text{s}$  のゲーティング信号にて計測され、各時刻における Ar<sup>+</sup>イオンの IED がエネルギー積分され、各時刻の Ar<sup>+</sup>イオンのフラックスに依存したイオン信号強度が算出された。さらに図 2.2.3-1(b)に示した実験系にてパルス変調 Ar DF-CCP の反応容器中央における電子密度 ( $n_e$ ) が、SW プローブを用いて時分解で計測された。図 3.5-1 にパルス変調 Ar DF-CCP において、SW プローブにて計測された掃引周波数 ( $f_{\text{sweep}}$ ) に対する電力反射係数の時間依存性を示す。この時間に依存した電力反射係数の二次元マップより、ある時刻における吸収ディップ周波数 ( $f_{\text{ad}}$ ) が特定され、式(2.2.3-3)を用いて  $n_e$  が定量的に算出された。二次元マップよりパルス ON ( $T_c = 0 \mu\text{s}$ ) から時間経過とともに  $f_{\text{ad}}$  は高周波側にシフトしており、つまり定性的に時間経過とともに  $n_e$  の増加が確認できる。

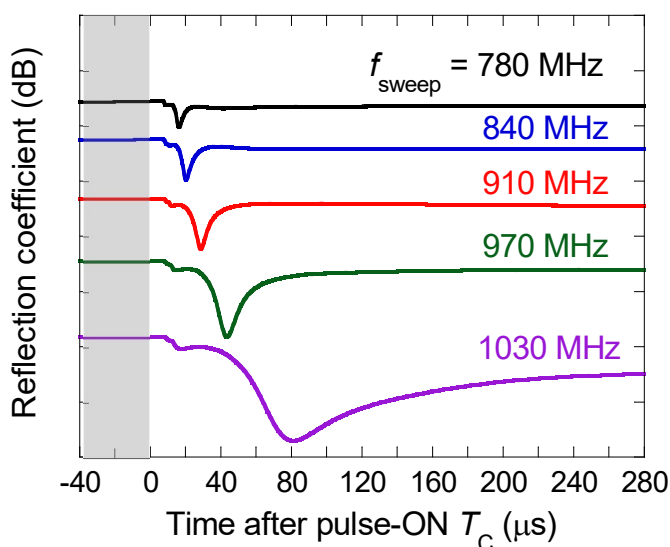


図 3.5-1 パルス変調 Ar DF-CCP の  $n_e$  計測における SW プローブで計測された掃引周波数 ( $f_{\text{sweep}}$ ) に対する電力反射係数の時間依存性。

図 3.5-2(a) にパルス変調 Ar プラズマの 1 パルス期間中における Ar<sup>+</sup>イオンのイオン信号強度すなわち IED のエネルギー積分値の時間依存性を最大値で規格化して示す。



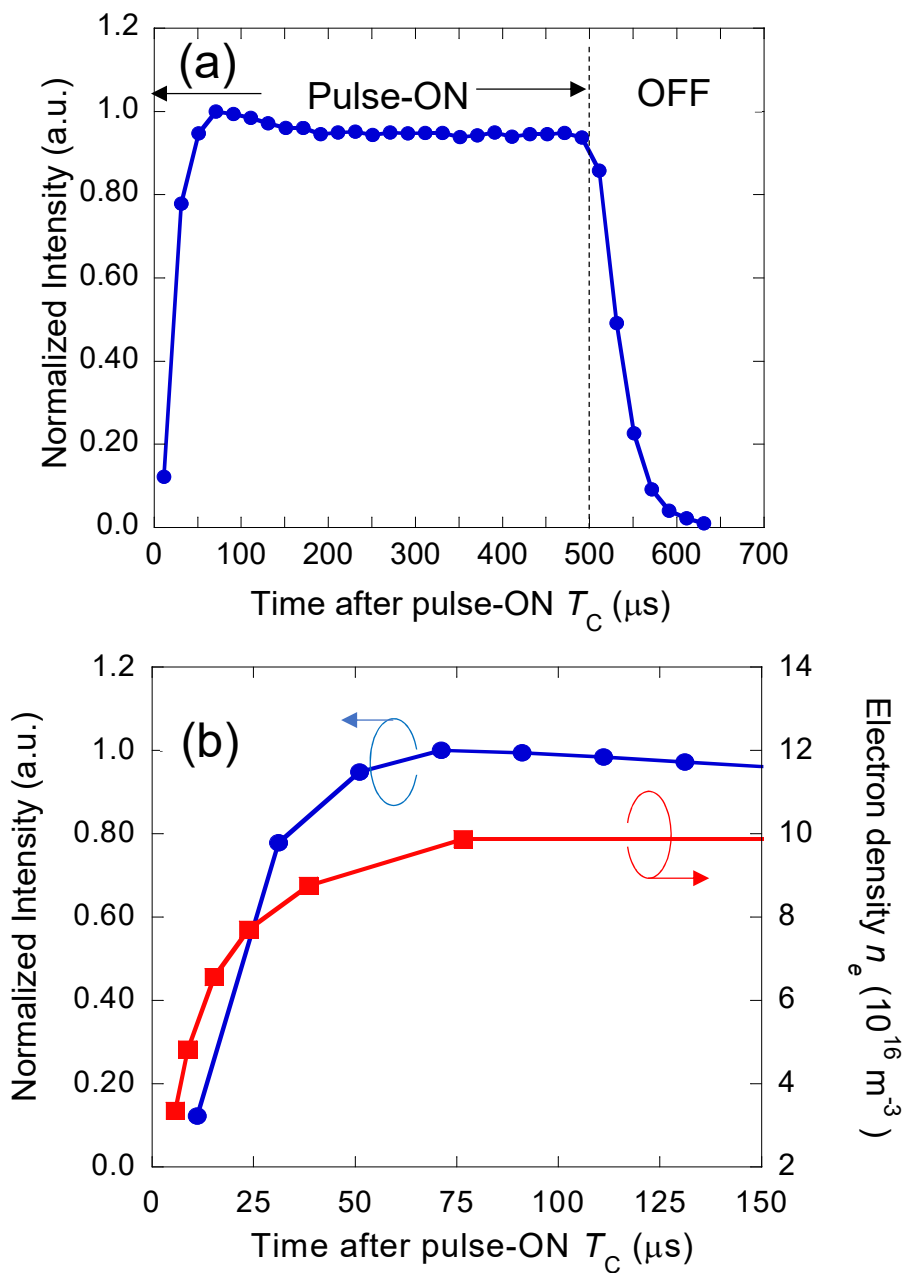


図 3.5-2 パルス変調 Ar DF-CCP における (a)1 パルス期間中の最大値で規格化された  $\text{Ar}^+$  イオンのイオン信号強度の時間依存性, (b)パルス ON 初期 (0–150  $\mu\text{s}$ ) の最大値で規格化された  $\text{Ar}^+$  イオンのイオン信号強度と  $n_e$  の時間依存性.

フラックスに依存した  $\text{Ar}^+$  イオン信号強度は, パルス ON 直後に急激に増加し, その後約 80  $\mu\text{s}$  で定常状態に達した. これはパルス ON 後から  $\text{Ar}^+$  イオンが急激に生成され, 約 80  $\mu\text{s}$  でプラズマがほぼ定常状態になったことを示している. さらに  $\text{Ar}^+$  イオン強度はパルス OFF ( $T_c = 500 \mu\text{s}$ ) 後に急激に減少した. これは前節で説明したように, パルス OFF 後は  $T_e$  が

急激に低下し、これにより QMS 内に導入されるイオンのフラックスが急激に減少したためである。図 3.5-2(b)にパルス変調 Ar プラズマのパルス ON 初期 (0–150  $\mu\text{s}$ ) における最大値で規格化された  $\text{Ar}^+$ イオン強度 [図 3.5-2(a)の 0–150  $\mu\text{s}$  区間の値] と  $n_e$ の時間依存性を示す。 $n_e$ はパルス ON 直後に急激に増加し、約 80  $\mu\text{s}$  で最大となりその後はほぼ定常状態になり、 $\text{Ar}^+$ イオン強度とほぼ同様の時間に依存した挙動を示した。このことから、QMS で各イオンのフラックスを IED のエネルギー積分で評価する方法が妥当であることが確認された。尚、これ以降の各時刻における各イオンの信号強度は、各時刻における各イオンの IED をエネルギー積分によって算出された。

### 第 3.6 節 パルス変調 $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ DF-CCP におけるイオン組成の時間依存性

第 3.2 節から第 3.4 節で述べた QMS 感度の補正、QMS 内イオン検出遅延時間の補正、IED のエネルギー積分により、パルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP における主要なイオン種 ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4^+$ ,  $\text{C}_3\text{F}_5^+$ ,  $\text{C}_4\text{F}_7^+$ ) のイオン信号強度が時分解で計測された。評価では図 2.2.2-1 の実験系が用いられ、表 2.2.1-1 に示した標準条件にてパルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP が生成された。QMS を用いたイオン強度の時分解計測では、ゲーティング信号がサンプリング周期とゲート幅が両方とも 20  $\mu\text{s}$  で生成された。

図 3.6-1(a)にパルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP における各イオン信号強度の時間依存性を  $T_c = 31 \mu\text{s}$  の  $\text{Ar}^+$ イオン信号強度で規格化して示す。パルス ON 直後では Ar ガスから生成される  $\text{Ar}^+$ イオンが支配的であり、 $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスと  $\text{O}_2$  ガスから生成される  $\text{C}_x\text{F}_y^+$ イオンと  $\text{O}_2^+$ イオンは少量であった。しかしながら、図 3.5-2(a)に示したパルス変調 Ar プラズマの場合とは異なり、 $\text{Ar}^+$ イオン強度は急激に減少し、 $T_c > 150 \mu\text{s}$  では  $\text{C}_2\text{F}_4^+$ イオン信号強度が最も高くなった。 $\text{Ar}^+$ イオン強度の急激な減少は約 100  $\mu\text{s}$  まで続き、その後約 400  $\mu\text{s}$  まで緩やかに減少した。 $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ のような質量の小さいイオンは時間経過とともに緩やかに減少し、 $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4^+$ ,  $\text{C}_3\text{F}_5^+$ ,  $\text{C}_4\text{F}_7^+$ のような質量の大きいイオンは緩やかに増加した。これら各イオンの信号強度の増減つまりイオン組成の変化は約 400  $\mu\text{s}$  までの非常に長い時間続き、その後ほぼ定常状態になった。図 3.6-1(b)に図 3.6-1(a)のパルス ON 中におけるイオン信号強度を組成比として百分率で再表現した結果を示す。 $\text{Ar}^+$ イオンの組成は 45%から 20%に減少し、最終的に最も信号強度が高くなった  $\text{C}_2\text{F}_4^+$ イオンは 16%から 28%に増加した。これらの結果は、パルス変調プラズマを用いた HAR 加工において、ホールやトレンチ底部のエッチング表面に到達するイオン組成が強い時間依存性を持って変化し、例えばパルスの初期段階ではそれら形状の底部に到達するフルオロカーボン系イオンのフラックス

が少ないことを示唆している。

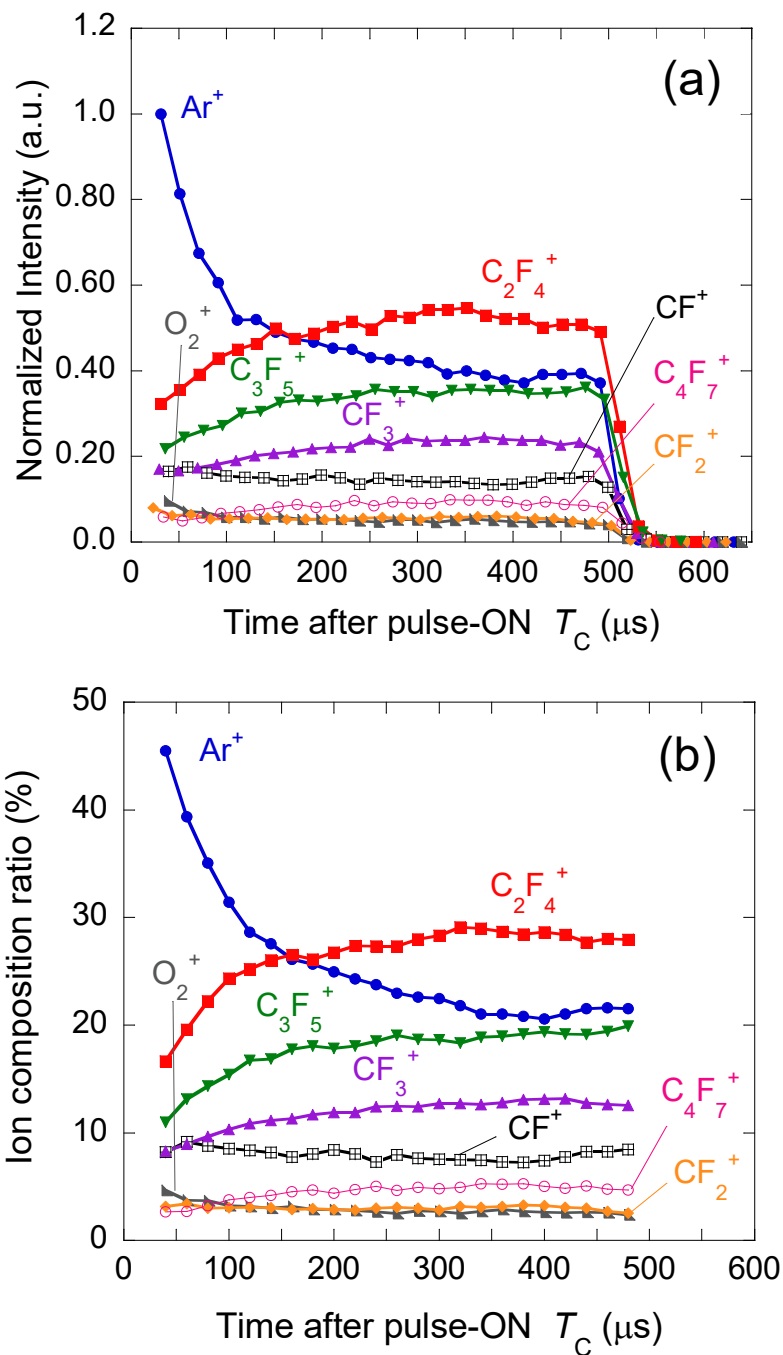


図 3.6-1 パルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP における (a)1 パルス期間中の  $T_C = 31 \mu\text{s}$  における  $\text{Ar}^+$ イオン信号強度で規格化された各イオン信号強度の時間依存性, (b)パルス ON 中における各イオンの組成比の時間依存性.

### 第 3.7 節 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における電子密度・温度の時間依存性

前節においてシリコン絶縁膜の HAR 加工に用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP では、IED の積分を考慮したイオン信号強度の時分解計測により、イオン組成が劇的に時間変化することが明らかになった。注目すべき点は、①パルス ON 直後の Ar<sup>+</sup>イオンの優先的な生成とその後の急激な減少、②パルス ON 直後の少量の C<sub>x</sub>F<sub>y</sub><sup>+</sup>イオンとその後の C<sub>x</sub>F<sub>y</sub><sup>+</sup>イオンのイオン種に依存した増減挙動、③パルス ON から約 400 μs までの非常に長い期間のイオン組成の時間変化である。パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間変化挙動を説明するためには、プラズマ中のイオンの生成と消滅を考慮した粒子バランス方程式に基づいて考察する必要がある。ここで、本研究のようにシースを超えて計測された各イオン種のフラックスは、バルクプラズマ中の各イオン種の密度に対してイオンの速度つまり式(3.4-4)よりイオンの質量に依存することを考慮しなければならない[15,16]。プラズマ中のイオン密度 ( $n_+^i$ ) の時間変化は、以下の粒子バランス方程式で表される[17]:

$$\frac{\partial n_+^i}{\partial t} - D_a \nabla^2 n_+^i = G_i - L_i, \quad (3.7-1)$$

ここで、 $D_a$ は式(1.3.2-4)で示した両極性拡散係数であり、 $G_i$ はイオンの生成レートである。 $L_i$ は消滅レート（イオン-イオン再結合やイオン-分子反応など）である。左辺の第 2 項はイオンの拡散フラックスの勾配であり、ある空間における粒子の出入りの流れを表している。 $G_i$ と $L_i$ はある空間における粒子の突然の出現と消失を表している。ここで、パルス ON 初期ではイオン密度が非常に少ないため、粒子フラックスの勾配や $L_i$ の効果は無視でき、式(3.7-1)は以下のように近似できる:

$$\frac{\partial n_+^i}{\partial t} \approx G_i. \quad (3.7-2)$$

このことからパルス ON 初期の各イオン種の密度は各イオンの生成レートにほぼ比例する。一般的にプラズマ中のイオンは主にプラズマ中のある閾値以上のエネルギーを持った電子が放電ガスに衝突し、電子衝突電離または電子衝突解離電離によって生成される。このため  $G_i$ は以下の式で表される[17]:

$$G_i = k_{iz}^i n_e n_g, \quad (3.7-3)$$

ここで、 $k_{iz}^i$ はイオンの電離レート定数、 $n_e$ は電子密度、 $n_g$ はイオン生成源となる放電ガスの密度である。これより、 $k_{iz}^i$ 、 $n_e$ 、 $n_g$ はパルス ON 初期の $G_1$ すなわちイオン組成を左右する重要なパラメータとなる。ここで、 $k_{iz}^i$ は電子のエネルギー ( $\varepsilon_e$ ) に依存した電子のエネルギー分布関数 [EEDF: Electron Energy Distribution Function,  $f(\varepsilon_e)$ ] とイオン化断面積 [ $\sigma(\varepsilon_e)$ ] (電子が衝突したときに電離あるいは解離を起こす確率) を用いて以下のように表される[18]:

$$k_{iz}^i = \int_{\varepsilon_{th}}^{\infty} \sigma(\varepsilon_e) \sqrt{\frac{2\varepsilon_e}{m_e}} f(\varepsilon_e) d\varepsilon_e, \quad (3.7-4)$$

ここで、 $\varepsilon_{th}$ はイオン化閾値エネルギーである。 $f(\varepsilon_e)$ は代表的なマクスウェル分布で近似できると仮定すると、電子温度 ( $T_e$ ) を用いて以下のように表される:

$$f(\varepsilon_e) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T_e)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_e} \exp\left(-\frac{\varepsilon_e}{k_B T_e}\right) d\varepsilon_e. \quad (3.7-5)$$

図 3.7-1 に電子エネルギー ( $k_B T_e/e$ ) が 2.3 eV における $f(\varepsilon_e)$ と  $C_4F_8$ ガスから  $C_xF_y^+$ イオンが生成される全 $\sigma(\varepsilon_e)$ [2]を示す。図 3.7-1 より $\sigma(\varepsilon_e)$ は閾値エネルギー ( $\varepsilon_{th}$ ) で傾き ( $A$ ) にて線形近似できると仮定すると以下のように表される:

$$\sigma(\varepsilon_e) = A(\varepsilon_e - \varepsilon_{th}). \quad (3.7-6)$$

式(3.7-4)–(3.7-6)を用いて、 $k_{iz}^i$ は以下のように再表現される:

$$k_{iz}^i = A(k_B T_e)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{8}{\pi m_e}} \int_{\varepsilon_{th}}^{\infty} (\varepsilon_e - \varepsilon_{th}) \varepsilon_e \exp\left(-\frac{\varepsilon_e}{k_B T_e}\right) d\varepsilon_e. \quad (3.7-7)$$

(3.7-7)式は複数回の部分積分により最終的に以下のように表される[18]:

$$k_{iz}^i = A(v_{th})(\varepsilon_{th} + 2k_B T_e) \exp\left(-\frac{\varepsilon_e}{k_B T_e}\right). \quad (3.7-8)$$

これより、 $k_{iz}^i$ はプラズマ中における $T_e$ に強く依存する。すなわち $T_e$ はパルス ON 初期の各イオンの生成レートつまりプラズマ中のイオンの組成を決定する重要なパラメータとなる。本研究では、標準条件のパルス変調 Ar/ $C_4F_8$ / $O_2$ DF-CCP における $n_e$ の時間依存性が図 2.2.3-1(a)の実験系が用いられて計測された。同パルスプラズマにおける時間に依存した $T_e$ の挙動が、図 2.2.4-2 の実験系が用いられ、各時刻における放電ガスである Ar の発光強度

( $I_{Ar}$ ) を同時刻における SW プローブで計測した  $n_e$  で除した値 ( $I_{Ar}/n_e$ :  $T_e$  に強く依存する) から定性的に評価された。

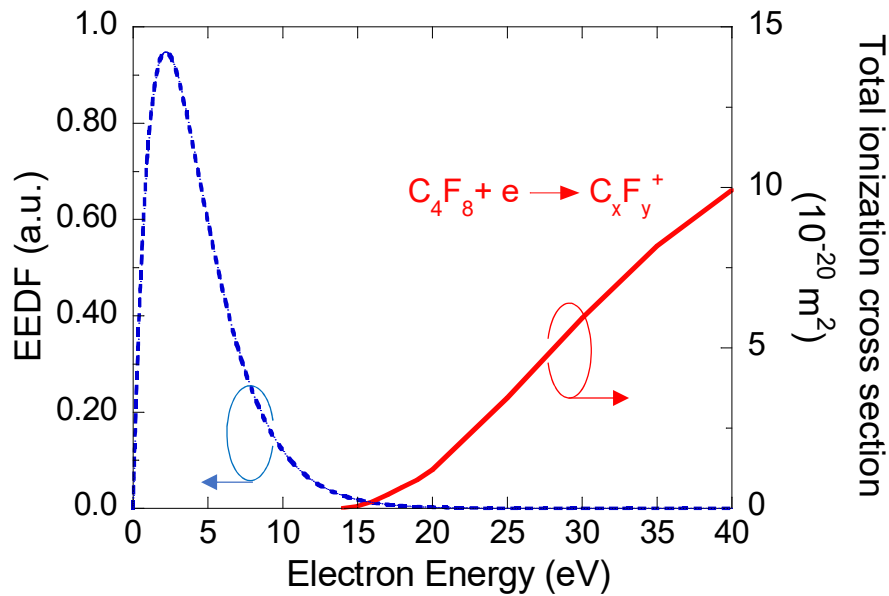


図 3.7-1  $k_B T_e/e = 2.3$  eV の  $f(\epsilon_e)$  と  $C_4F_8$  ガスから  $C_xF_y^+$  イオンが生成される全  $\sigma(\epsilon_e)$ .

図 3.7-2 にパルス変調 Ar/ $C_4F_8$ / $O_2$  DF-CCP における  $n_e$  および  $T_e = 3.7$   $\mu s$  の値で規格化された  $I_{Ar}/n_e$  の時間依存性を示す。  $T_e$  に強く依存する  $I_{Ar}/n_e$  は、パルス ON 直後にスパイクのように急激に増加した後急激に低下し、約 25–30  $\mu s$  後に定常状態に落ち着いた。定常状態における電子エネルギーは 2 eV 程度と考えられる [19]。  $n_e$  はパルス ON 直後から生成され、上昇スピードは  $T_e$  より遅いが、時間経過とともに徐々に増加し、約 25–30  $\mu s$  後に定常状態に達した。このパルス ON 直後における  $T_e$  の急激な上昇とそれよりも上昇スピードが遅い  $n_e$  の増加は、他のパルスプラズマにおいても同様の挙動が報告されている [20,21]。パルス ON 直後における  $T_e$  の急激な上昇は、反応容器内の電子が非常に少ないために、RF 電極と対向した接地電極間に非常に高い電界がかかるためである。その後の急激な降下はパルス ON 初期における高  $T_e$  の電子と放電ガスとの非弾性衝突によってエネルギーが失われ、同時にそれによって反応容器内に電子が生成されて電界が緩和されるためである。

パルス変調 Ar/ $C_4F_8$ / $O_2$  DF-CCP におけるイオン組成時間変化機構の考察のため、標準条件における  $Ar^+$  イオンと  $C_2F_4^+$  イオンの生成レート ( $G_{Ar}$  と  $G_{C_2F_4}$ ) が式(3.7-3)に基づいて計算された。ここで、 $C_2F_4^+$  イオンは  $C_4F_8$  ガスから生成される  $C_xF_y^+$  イオンの中で最もイオン化断面積が大きく、 $C_xF_y^+$  イオンの代表として選択された。計算では Ar ガスと  $C_4F_8$  ガス

の密度 ( $n_g^{\text{Ar}}$  と  $n_g^{\text{C}_4\text{F}_8}$ ) が以下の理想気体の状態方程式から求められた:

$$p_g = n_g k_B T_g, \quad (3.7-9)$$

ここで、 $p_g$  はガスの分圧、 $T_g$  はガス温度である。Ar ガスと  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスの分圧は、反応容器内の全圧 (4.0 Pa) から流量比に応じて算出された。それぞれのガス密度は、 $T_g = 450 \text{ K}$  と仮定して  $5.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$  と  $6.4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  と算出された。次にイオン化断面積 ( $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$ ,  $\varepsilon_{\text{th}} = 15.75 \text{ eV}$ [22],  $\text{C}_4\text{F}_8 + e \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4^+ + 2e$ ,  $\varepsilon_{\text{th}} = 11.8 \text{ eV}$ [23]) を用いて、式(3.7-8)に基づいて  $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンのそれぞれの電離レート定数 ( $k_{\text{iz}}^{\text{Ar}}$  と  $k_{\text{iz}}^{\text{C}_2\text{F}_4}$ ) が算出された。図 3.7-2 より定常状態における  $n_e$  の値 ( $\sim 3.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ) を用いて、 $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンの電子エネルギーに対するそれぞれの生成レートが計算された。図 3.7-3 に  $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンの生成レートの電子エネルギー依存性を示す。電子エネルギーがマクスウェル分布と仮定した場合、 $k_B T_e / e > 2 \text{ eV}$  では  $\text{Ar}^+$  イオンの生成レートは  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンの生成レートよりも高いことが確認された。一方で、 $k_B T_e / e < 2 \text{ eV}$  ではそれらの生成レートの大小関係は逆転した。これは式(3.7-3)より放電ガスの Ar と  $\text{C}_4\text{F}_8$  の分圧に依存したガス密度の違いと、 $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンの  $T_e$  に依存した電離レート定数の違いによるものである。この電離レート定数の違いは式(3.7-8)よりイオン化断面積の形状の違いであって、これはイオン化断面積の閾値エネルギーと傾きの違いに起因するということが理解できる。ここで、QMS で計測された各イオンのフラックスは各イオンの密度に対してイオン種の質量平方根依存性を考慮する必要があるが、これを考慮してもパルス ON 直後の各イオンの密度は  $\text{Ar}^+$  イオンが最も多く、その後時間経過とともに  $\text{Ar}^+$  イオンは減少し  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンが最も多くなった。この  $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンの生成レートの電子エネルギー依存性の計算結果から、パルス変調 Ar/ $\text{C}_4\text{F}_8$ / $\text{O}_2$  DF-CCP のパルス ON 初期における挙動が以下のように説明される。パルス ON 直後はプラズマ密度が定常状態に達する ( $T_c \sim 30 \mu\text{s}$ ) まで、電子エネルギーがマクスウェル分布と仮定した場合の高い電子エネルギー ( $k_B T_e / e > 2 \text{ eV}$ ) を有する電子によってプラズマ密度 ( $\approx n_e$ ) を増加させる。パルス ON 直後の電子エネルギーは、定常状態における電子エネルギーが約 2 eV 程度と予想され[19]、これより図 3.7-2 で示した Ar 発光強度が  $T_e$  に対して単純に指数関数的に増加すると仮定すると、パルス ON 直後は約 4 eV と推測される。パルス ON 瞬間はそれ以上に高い  $T_e$  の電子が生成されている可能性は十分に考えられる。この期間では図 3.7-3 に示すように  $\text{Ar}^+$  イオンの生成レートが他のフルオロカーボン系イオンに比べ大きく、 $\text{Ar}^+$  イオンが優先的に生成される。その後  $T_e$  が急激に低下し、パルス ON 時に過剰に生成された  $\text{Ar}^+$  イオンは壁への拡散などで

減少し、 $\text{Ar}^+$ イオンよりもフルオロカーボン系イオンの生成レートが大きくなり、 $\text{C}_2\text{F}_4^+$ イオンや他のフルオロカーボン系イオンが増加したと考えられる。しかしながら、図 3.6-1(a) と 3.6-1(b), 図 3.7-2 より  $T_e$  と  $n_e$  が定常状態になった ( $T_c \sim 30 \mu\text{s}$ ) 後もイオンの組成変化が継続している。このよりイオンの組成変化をさらに詳しく説明するためには、 $T_e$  と  $n_e$  の時間変化よりも時間スケールが長い変化のプロセスを考慮する必要があることを示唆している。

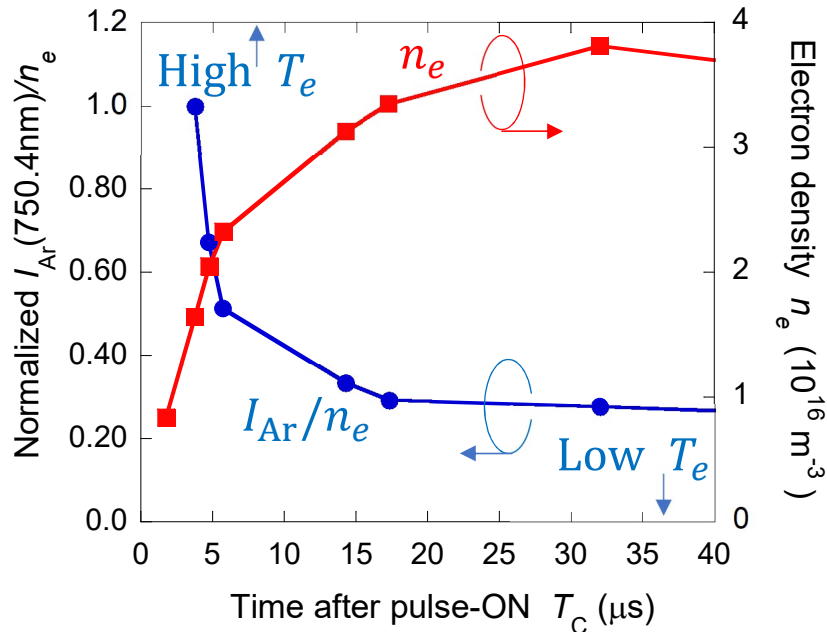


図 3.7-2 パルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP での  $n_e$  と規格化された  $I_{\text{Ar}}/n_e$  の時間依存性。

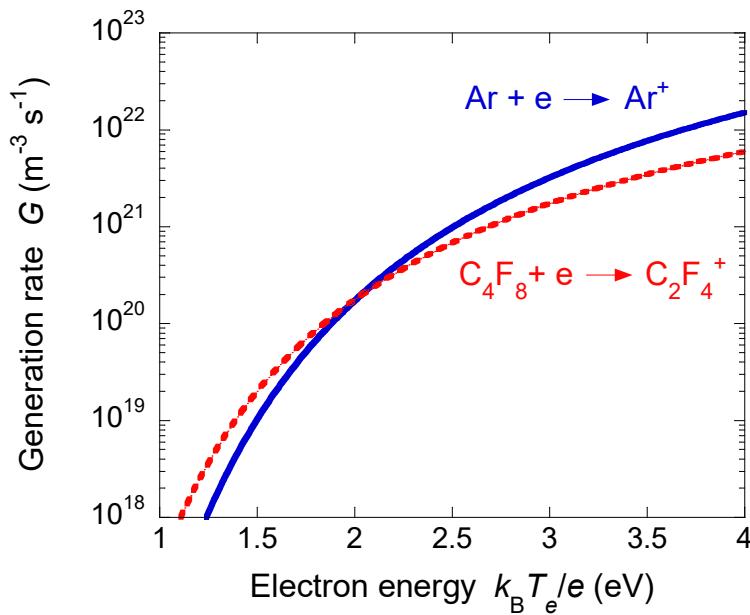


図 3.7-3  $G_{\text{Ar}}$  と  $G_{\text{C}_2\text{F}_4}$  の電子エネルギー ( $k_B T_e / e$ ) 依存性。



### 第 3.8 節 まとめ

シリコン絶縁膜の HAR 加工に用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン種が EEA 付き QMS を用いて計測された。計測では QMS 内のイオン検出器である Sem のイオン質量数平方根に依存した検出感度が事前に評価され、検出された各イオンの信号強度が各イオンの質量数平方根に応じて補正された。プラズマ中に生成される主要なイオン種が Ar<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub><sup>+</sup>であることが、イオンの典型的なマススペクトル計測から特定され、これらイオン種の信号強度が EEA 付き QMS を用いて時分解で計測された。計測では事前に QMS 内におけるイオン質量数平方根に依存したイオンの飛行時間が評価され、パルス ON から QMS で検出されるまでの各イオンの検出遅延時間が精密に較正された。さらに各時刻における各イオンのフラックスを正確に把握するため、各時刻における各イオンのイオン信号強度のエネルギー依存性（イオンエネルギー分布: IED）が計測され、信号強度がエネルギー積分された。これら（QMS 感度補正, QMS 検出遅延時間較正, IED のエネルギー積分化）により、慎重にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオンのフラックスに依存した信号強度が時分解で計測された結果、イオン組成が長い期間 ( $T_c \sim 400 \mu\text{s}$ ) をかけて劇的に変化することが明らかになった。具体的には、パルス ON 初期では Ar<sup>+</sup>イオンが支配的に生成され、その後の  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降では時間経過とともに Ar<sup>+</sup>イオンは減少し、高分子イオン (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub><sup>+</sup>イオン) は増加し、低分子イオン (CF<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>) は減少した。

イオン組成の時間変化の要因を明らかにするために、プラズマ中の電子密度 ( $n_e$ ) と Ar (750.4 nm) 発光強度 ( $I_{\text{Ar}}$ ) が時分解で計測され、 $I_{\text{Ar}}$  から電子温度 ( $T_e$ ) に強く依存する  $I_{\text{Ar}}$  と  $n_e$  の比 ( $I_{\text{Ar}}/n_e$ ) を用いて、 $T_e$  の時間依存性が定性的に評価された。その結果、パルス ON 初期ではスパイクのように非常に高い  $T_e$  の電子が生成され、その後急激に  $T_e$  は減少し  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  で定常状態になった。 $n_e$  は  $T_e$  よりも緩やかに増加し  $T_e$  と同様に  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  で定常状態になった。この結果から、パルス ON 中のイオン組成の変化は  $n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降でも劇的に変化することが明らかになった。次に Ar<sup>+</sup>イオンと C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスから最も生成されやすい C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの生成レートに着目し、プラズマ中の電子のエネルギー分布がマックスウェル分布と仮定しイオン化断面積のデータに基づいてイオンの電離レート定数が計算され、それと放電ガス密度と  $n_e$  からそれらイオンの生成レートの電子エネルギー依存性が計算された。その結果、電子のエネルギーがマックスウェル分布と仮定した場合、高い電子エネルギー ( $k_B T_e / e > 2 \text{ eV}$ ) では C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンよりも Ar<sup>+</sup>イオンの生成レートが高く、それよりも低い電子エネルギーでは両イオンの生成レートが逆転することがわかった。この

結果と $T_e$ の時間に依存した挙動から、パルス ON 中におけるイオン組成の時間変化過程が以下のように説明できる。パルス ON 初期では非常に高い $T_e$ の電子が生成され、 $T_e$ に依存した各イオンの生成レートに基づいて Ar<sup>+</sup>イオンが優先的に生成され、その後の $n_e$ と $T_e$ が定常状態になった $T_c \sim 30 \mu\text{s}$ 以降では $T_e$ の低下により各イオンの生成レートが変化することで、Ar<sup>+</sup>イオンは減少し C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンなどのフルオロカーボン系イオンが増加したと考えられる。つまり、パルス ON 直後のイオン組成は、パルス ON 初期の $T_e$ によって決定されることが示唆された。しかしながら、上記プラズマ中の $T_e$ と $n_e$ が定常状態になった後もイオン組成の変化が長い期間 ( $T_c \sim 400 \mu\text{s}$ ) 継続しており、 $T_e$ と $n_e$ の時間変化よりも時間スケールが長い変化のプロセスを考慮してさらに詳細に議論する必要があることがわかった。

次章では、本章で議論されたパルス ON 直後のイオン組成がパルス ON 初期における $T_e$ によって決定されるモデルの妥当性が実験的に検証された結果について述べる。さらに非常に長い期間のイオンの組成変化の機構が、プラズマ壁へのイオン拡散レート、プラズマ表面積、プラズマ体積によって決定されるプラズマバルクにおけるイオンの生成レートと消滅レートを考慮した数値解析シミュレーションによって詳細に考察され、さらにイオン組成の時間変化機構を説明するモデルの確からしさが実験的に検証された結果について述べる。

## 参考文献

- [1] N. M. Kohan, W. D. Robertson, and R. N. Compton, *Mass Spectrom. Rev.* **27**, 237 (2008).
- [2] L. G. Christophorou, and J. K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 449 (2001).
- [3] A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier, and Ch. Hollenstein, *J. Appl. Phys.* **75**, 1340 (1994).
- [4] S. A. Voronin, M. R. Alexander, and J. W. Bradley, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 2446 (2005).
- [5] Y. Wang, E. C. Benck, M. Misakian, M. Edamura, and J. K. Olthoff, *J. Appl. Phys.* **87**, 2114 (2000).
- [6] A. Mishra, J. S. Seo, T. H. Kim, and G. Y. Yeom, *Phys. Plasmas* **22**, 083514 (2015).
- [7] J. Liu, Q.-Z. Zhang, Y.-X. Liu, F. Gao, and Y.-N. Wang, *J. Phys. D.* **46**, 235202 (2013).
- [8] V. Georgieva, A. Bogaerts, and R. Gijbels, *Phys. Rev. E.* **69**, 026406 (2004).
- [9] W. J. Goedheer, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 507 (2000).
- [10] P. B.-Cattin, and L.-Christian Bernard, *J. Appl. Phys.* **39**, 5723 (1968).
- [11] 菅井秀郎, “プラズマエレクトロニクス”, オーム社 (2000).
- [12] A. Kono, M. Konishi, and K. Kato, *Thin Solid Films* **407**, 198 (2002).
- [13] S. Samukawa, H. Ohtake, and T. Mieno, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3049 (1996).
- [14] T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 139 (1996).
- [15] C.-S. Yip, N. Hershkowitz, G. Severn and S. D. Baalrud, *Phys. Plasmas* **23**, 050703 (2016).
- [16] G. Severn, C.-S. Yip, N. Hershkowitz, and S. D. Baalrud, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 055021 (2017).
- [17] 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).
- [18] H. Kokura, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2847 (2000).
- [19] M. Moriyama, N. Nakahara, A. Mitsuya, H. Suzuki, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SJJB03 (2020).
- [20] G. A. Hebner, and C. B. Fleddermann, *J. Appl. Phys.* **82**, 2814 (1997).
- [21] V. Midha, and D. J. Economou, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 256 (2000).
- [22] D. Rapp, and P. E.-Golden, *J. Chem. Phys.* **43**, 1464 (1965).
- [23] G. K. Jarvis, K. J. Boyle, C. A. Mayhew, and R. P. Tuckett, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3230 (1998).

## 第 4 章 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間変化機構 とイオン組成変化が HAR 加工に及ぼす影響

### 第 4.1 節 はじめに

前章でシリコン絶縁膜の HAR (High Aspect Ratio) 加工に用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において、イオンエネルギー分布 (IED: Ion Energy Distribution) を考慮した時分解質量分析によって、正イオン (以下、単に「イオン」と表記する) の組成が劇的に時間変化することが明らかになった。第 3 章の第 3.7 節において、この現象が電子温度 ( $T_e$ ) の時間に依存した挙動と放電ガス密度および  $T_e$  に依存した各イオンの電離生成レートに基づいて考察された。その結果、パルス ON 初期では非常に高い  $T_e$  の電子が生成され、 $T_e$  に依存した電離生成レートに基づいて Ar<sup>+</sup>イオンが優先的に生成し、その後は  $T_e$  の低下に伴って各イオンの生成レートが変化することでイオンの組成が変化することが議論された。一方で、イオンの組成は  $T_e$  と電子密度 ( $n_e$ ) が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降においても  $T_c \sim 400 \mu\text{s}$  程度までの長い期間に渡って変化が継続しており、 $n_e$  と  $T_e$  が変化する時間スケールよりも長い時間スケールで変化するプロセスを考慮して、イオン組成変化の機構をさらに詳しく調べる必要があることが示された[1]。

本章では、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間変化機構が、各種プラズマ生成パラメータに対するイオン組成の時間依存性計測と数値解析シミュレーションによってさらに詳しく調べられた結果について述べる。またキャピラリープレート (CP: Capillary Plate) を用いて、イオン組成が SiO<sub>2</sub> 膜の HAR 加工に及ぼす影響を評価した結果について議論する。第 4.2 節ではパルス ON 直後の  $T_e$  を変化させ、第 3 章で結論付けたパルス ON 初期におけるイオン組成がパルス ON 直後の  $T_e$  に依存するモデルの妥当性を検証した結果について述べる。第 4.3 節と第 4.4 節では  $n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降のイオン組成変化の挙動について、各イオンの生成レートに加えて壁への拡散消滅やイオン-イオン再結合、イオン-分子反応の気相反応を考慮した粒子バランスモデルが構築され、そのモデルに基づいた数値解析シミュレーションにより詳細に検証された結果について述べる。第 4.5 節ではイオン組成の時間変化が SiO<sub>2</sub> 膜の HAR 加工に及ぼす影響について、アスペクト比 (AR: Aspect Ratio) が異なる CP を用いて、イオン組成変化を目的としたパルスデューティ比の変化に対する SiO<sub>2</sub> 膜のエッチレート (ER: Etch Rate) の AR 依存性が評価された結果について述べ議論する。第 4.6 節では本章のまとめを述べる。

## 第 4.2 節 パルス ON 初期の電子温度の挙動に対するイオン組成の時間依存性

前章で結論付けたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において、パルス ON 初期のイオン組成がパルス ON 直後の $T_e$ によって決定されるモデルの妥当性を検証するため、パルス ON 直後の $T_e$ を変化させてパルス ON 初期のイオン組成が評価された。評価ではパルス ON 直後の $T_e$ が、パルス OFF 期間 ( $T_{\text{off}}$ ) を変化させることにより意図的に変化された。 $T_{\text{off}}$ によって $T_e$ が変化するのは、一般的にパルス ON 直後の $T_e$ はパルス ON 時に反応容器内に残留する電子や正負イオンの荷電粒子の密度に依存するためである[2-5]。これは $T_{\text{off}}$ 中における荷電粒子の残留密度が小さいほど、次のパルス ON 時に RF と接地電極間にかかる電界が大きくなり、より高い $T_e$ の電子が生成されるためである。図 3.7-3 で示された $T_e$ に対する Ar<sup>+</sup>イオンおよび C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの生成レートの計算結果から、パルス ON 直後の $T_e$ が高いほど、パルス ON 初期ではより多くの Ar<sup>+</sup>イオンが生成されることが予想される。このことから、パルス OFF 後における電子や正負イオンの減衰時定数を正確に把握し、 $T_{\text{off}}$ を決定する必要がある。通常パルス ON 中に生成されたそれらの荷電粒子は、パルス OFF 後つまりアフターグロー中に壁への拡散、イオン-イオン再結合、イオン-分子反応などによって消滅する。電子は、本研究のように C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> や O<sub>2</sub> の負性ガスがある場合、主に負性ガスへの付着や解離性付着によって消滅する[6-8]。放電ガスである c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスにおいては、1 eV 以下のエネルギーの電子は付着 (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + e → C<sub>4</sub>F<sub>8</sub><sup>-</sup>) による消滅が主であるため、パルス OFF 後の電子はほぼ付着で消滅すると考えられる[6,9]。電子がほぼ消滅した後は、正負イオンによるイオン-イオンプラズマが形成され、正負イオンは壁への拡散や再結合により電子の消滅時定数よりも大きい時定数で消滅していく[10-13]。そこで標準条件で生成されたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP のパルス OFF 後つまりアフターグロープラズマ中における $n_e$ の時間依存性が図 2.2.3-1(a)と 2.2.3-1(b)の実験系を用いて評価された。

図 4.2-1 に標準条件のパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP のアフターグロープラズマ中における $n_e$ の時間依存性を示す (図中の実線は実験値を指数関数近似で表した線)。アフターグロープラズマ中の $n_e$ は、パルス OFF ( $T_c = 500 \mu\text{s}$ ) 後に指数関数的に減少し、その減衰時定数は  $3.4 \times 10^{-6} \text{ s}$  であった。本研究では、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガス密度 ( $n_g^{\text{C}_4\text{F}_8}$ ) は O<sub>2</sub> ガスのそれよりも高く、かつ C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスの電子付着レート定数 ( $k_{\text{att}}^{\text{C}_4\text{F}_8}$ ) は O<sub>2</sub> ガスのそれよりも 1 桁大きいことから[14,15]、電子は主に C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスへの付着によって消滅すると予想される。ここで、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスへの電子付着による $n_e$ の減衰時定数 ( $\tau_{\text{att}}^{\text{C}_4\text{F}_8}$ ) は以下の式で表される：

$$\tau_{\text{att}}^{\text{C}_4\text{F}_8} = \frac{1}{k_{\text{att}}^{\text{C}_4\text{F}_8} n_{\text{g}}^{\text{C}_4\text{F}_8}} \quad (4.2-1)$$

これを基に本研究における  $n_{\text{g}}^{\text{C}_4\text{F}_8}$  ( $6.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) と  $k_{\text{att}}^{\text{C}_4\text{F}_8}$  ( $9.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [15]) から  $\tau_{\text{att}}^{\text{C}_4\text{F}_8}$  は  $\sim 1.7 \times 10^{-6} \text{ s}$  と計算された。これより計算結果と実験結果のオーダーがほぼ一致しており、過去の Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスプラズマにおける報告例[16]からも、アフターグロープラズマ中の電子は C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスへの付着によって少なくとも 10 μs 以下でほぼ消滅すると考えるのが妥当であることが確認された。

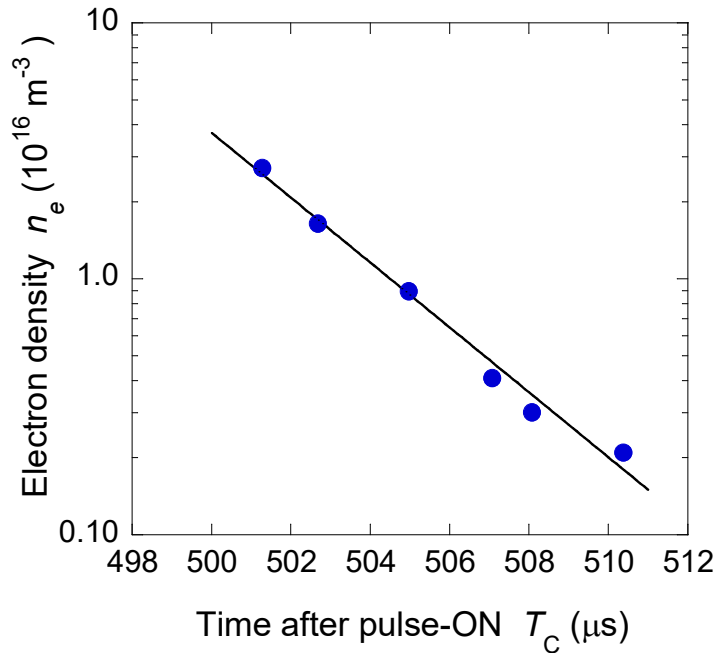


図 4.2-1 標準条件のパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるパルス OFF ( $T_c = 500 \mu\text{s}$ ) 後の  $n_e$  の時間依存性。

電子が消滅した後は、正負イオンによるイオン-イオンプラズマが形成され、それら粒子は壁への拡散と再結合反応によってゆっくりと消滅していく。ここで、パルス OFF 後のアフターグロープラズマ中における正イオン密度 ( $n_+$ ) の時間変化は、負イオン密度 ( $n_-$ ) を用いて以下の式で表される[14]:

$$\frac{dn_+}{dt} = -\frac{D_{+,-}}{\Lambda_{\text{eff}}^2} n_+ - k_{\text{rec}} n_- n_+, \quad (4.2-2)$$

ここで、 $D_{+,-}$ と $k_{\text{rec}}$ はそれぞれ正負イオンの壁への両極性拡散係数と再結合レート定数である。  $\Lambda_{\text{eff}}$ は装置特性長であり、パルス OFF 後はほぼシースが崩壊されるため、反応容器内の体積 ( $V$ ) と表面積 ( $S$ ) を用いて $\Lambda_{\text{eff}} \approx V/S$  (本装置では  $\approx 1$  cm) と近似できる。  $D_{+,-}$ は正負イオンの自由拡散係数である $D_+$ と $D_-$ を用いて以下の式で表される[17]:

$$D_{+,-} \cong \frac{2D_+D_-}{D_++D_-}, \quad (4.2-3)$$

ここで $D_+ \approx D_-$ から、本研究における正負イオンの拡散消滅時定数 ( $\tau_{\text{diff}}$ ) のおおよその値は、 $T_i = 450$  K と仮定して Ar 質量から算出された $D_+ \sim 0.7$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> を用いて、 $\tau_{\text{diff}} = \Lambda_{\text{eff}}^2/D_+ \sim 0.15$  ms と算出された。正負イオンの再結合消滅時定数 ( $\tau_{\text{rec}}$ ) は、再結合レート定数 ( $k_{\text{rec}} \sim 1 \times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) と本研究の $n_e$ 測定から推測されるイオン密度 ( $n_+ \sim 1 \times 10^{10}$  cm<sup>-3</sup>) から、 $\tau_{\text{rec}} = 1/(k_{\text{rec}} \cdot n_+) \sim 1$  msと計算された。この $\tau_{\text{rec}}$ の値は、過去の CF<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>の負性ガスを用いた理論的および実験的な結果[18–21]からも妥当である。これらの計算結果と RF 電源が完全にオフになるまでの時間 (50  $\mu$ s から最大 100  $\mu$ s) を考慮して、評価ではパルス ON 期間が 500  $\mu$ s に固定され、パルス OFF 期間 ( $T_{\text{off}}$ ) が 200, 500, 1000  $\mu$ s で変化された。すなわちパルス ON 直後の $T_e$ は、パルス OFF 期間中に電子が十分に消失した後のプラズマ中に残留する正負イオン密度に依存して変化された。本研究では図 2.2.2-1 の実験系を用いた標準条件のパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において、 $T_{\text{off}}$ を変化させてイオン組成の時間依存性が計測された。評価では Ar<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub><sup>+</sup>のイオン信号強度が測定され、その中でも電離生成レートが高い主要な 5 つのイオン種 (Ar<sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>) が着目された。

図 4.2-2(a)–4.2-2(c)にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の $T_{\text{off}} = 200, 500, 1000$   $\mu$ s におけるイオン組成の時間依存性を示す。尚、イオン組成は QMS で計測されたフラックスに依存したイオン信号強度を百分率で表したものである。QMS を用いた時分解計測では、パルスプラズマのタイミング信号に同期させて、サンプリング周期とゲート幅がどちらも 20  $\mu$ s のゲーティング信号が生成された。図 4.2-2(a)–4.2-2(c)から、全ての $T_{\text{off}}$ においてパルス ON 直後では Ar<sup>+</sup>イオンの割合が最も大きく、その後時間経過とともに Ar<sup>+</sup>イオンの割合は減少し、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub><sup>+</sup>イオンの割合が増加した。全ての $T_{\text{off}}$ において $T_c = 400$   $\mu$ s 以降のイオン組成はほぼ同等だった。これは $T_c = 400$   $\mu$ s 以降でパルス Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> プラズマにおけるイオン組成が定常状態になった、すなわちイオンの生成レートと消失レートが平衡状態になったことを示している。 $T_{\text{off}} = 200, 500, 1000$   $\mu$ s におけるパルス ON 初期の Ar<sup>+</sup>イオンの割合はそれぞれ 29, 45, 48%であり、その割合は $T_{\text{off}} = 200$   $\mu$ s では他の $T_{\text{off}}$ に比べて著しく低く、

$T_{\text{off}} = 500, 1000 \mu\text{s}$  ではその差は小さかった.

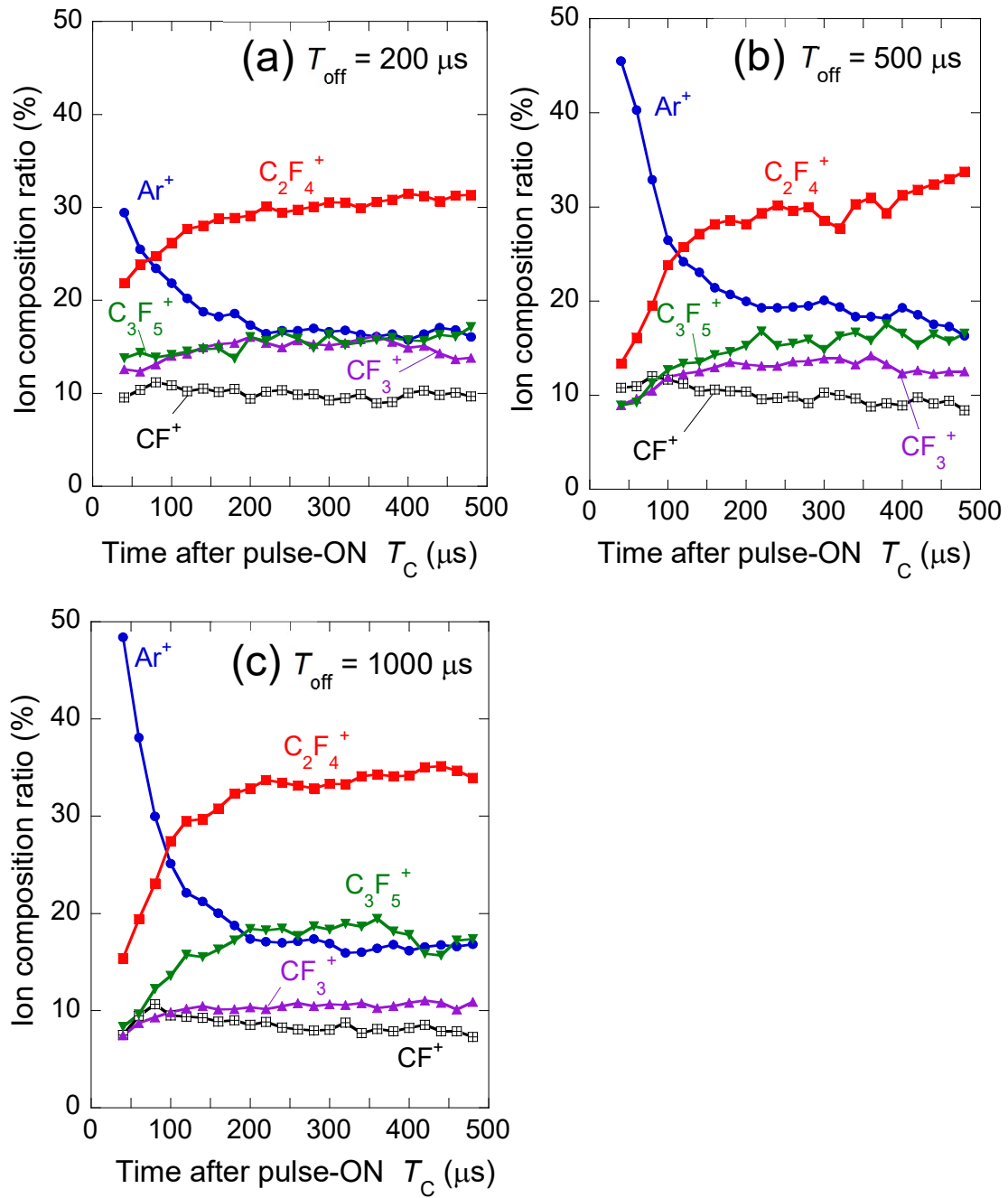


図 4.2-2 パルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP の  $T_{\text{off}} =$  (a)  $200 \mu\text{s}$ , (b)  $500 \mu\text{s}$ , (c)  $1000 \mu\text{s}$  におけるイオン組成比の時間依存性.



次にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の  $T_{\text{off}} = 200, 500, 1000 \mu\text{s}$  におけるパルス ON 時の  $T_e$  の挙動を把握するため、 $n_e$  と Ar 発光強度 ( $I_{\text{Ar}}$ ) がそれぞれ図 2.2.3-1(b) と図 2.2.4-2 の実験系を用いて時分解で計測され、 $T_e$  に強く依存する  $I_{\text{Ar}}$  と  $n_e$  の比である  $I_{\text{Ar}}/n_e$  の値が計算された。

図 4.2-3 にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の  $T_{\text{off}} = 200, 500, 1000 \mu\text{s}$  における  $I_{\text{Ar}}/n_e$  の時間依存性を示す。尚、 $I_{\text{Ar}}/n_e$  は  $T_e$  がほぼ定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  での値で規格化された。全ての  $T_{\text{off}}$  において、これまでの結果 (図 3.7-2) と同様にパルス ON 直後にスパイクのような急激な  $T_e$  の増加とその後の急激な減少が観測された。パルス ON 直後の  $I_{\text{Ar}}/n_e$  は  $T_{\text{off}} = 200 \mu\text{s}$  で最も小さく、 $T_{\text{off}} = 500, 1000 \mu\text{s}$  では  $T_{\text{off}} = 200 \mu\text{s}$  に比べて大きいとその差は小さかった。これは正負イオンの拡散減衰時定数が  $500 \mu\text{s}$  よりも短いためと考えられる。 $T_{\text{off}}$  に対する  $I_{\text{Ar}}/n_e$  の傾向は、図 4.2-2(a)–4.2-2(c) で確認されたパルス ON 直後の  $T_{\text{off}}$  に対する Ar<sup>+</sup> イオン組成の挙動と定性的に一致した。これより、パルス ON 直後におけるイオンの組成は、パルス ON 初期の  $T_e$  に依存して変化することが実験的に明らかになった。

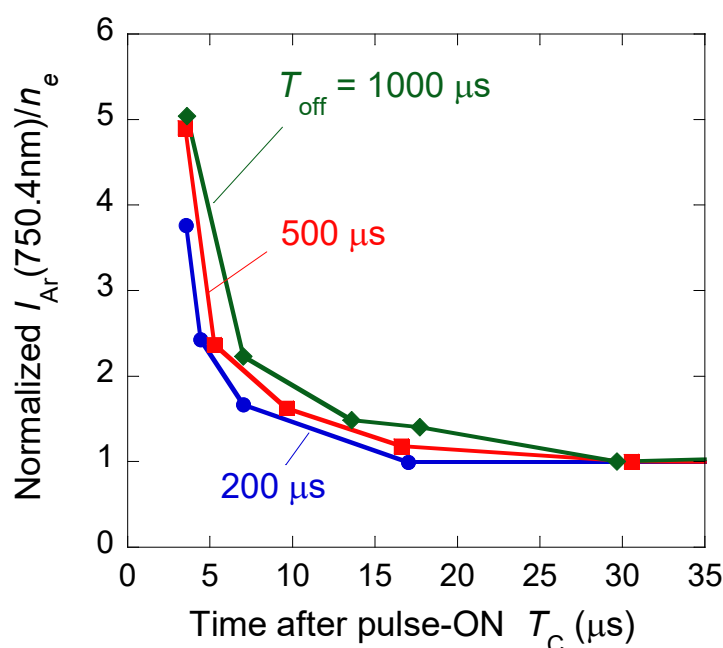


図 4.2-3 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の  $T_{\text{off}} = 200, 500, 1000 \mu\text{s}$  における  $I_{\text{Ar}}/n_e$  の時間依存性 ( $T_e$  が定常状態になった  $T_c = 30 \mu\text{s}$  での値で規格化)。

### 第 4.3 節 イオン組成時間変化の粒子バランス方程式に基づいた数値解析

パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP のパルス ON 初期におけるイオン組成は、パルス ON 時の  $T_e$  に依存した電離生成レートの違いに基づいて決定されることが前節で明らかになった。この違いは放電ガス密度およびイオン化断面積の違い、すなわち各イオンのイオン化断面積の閾値エネルギーと傾きの違いが本質的な要因であり、異なるガス種を用いたパルスプラズマでは普遍的に起こり得る現象であることが理解できる。次に  $n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降のイオン組成変化の機構を明らかにするため、パルス ON 中の各イオンの挙動がゼロ次元粒子バランスモデルに基づいて第 2 章の第 2.3.1 項で説明したルンゲ・クッタ法を用いた数値解析シミュレーションにより詳細に調べられた。さらにモデルの妥当性を検証するために、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成変化の HF 電力 ( $P_{\text{HF}}$ ) 依存性が計測された。

一般的にプラズマ中におけるイオン密度は、式(3.7-1)で示したように、生成と消滅のバランスによって決定付けられる。したがって、時間変化するパルス ON 中のイオン組成の挙動を把握するためには、式(3.7-3)で示した生成レートだけでなく壁への拡散や気相反応に起因した消滅レートも考慮する必要がある。プラズマ中におけるイオンの壁への拡散による消滅レートを評価する 1 つの方法として、パルス OFF 後のアフターグロープラズマ中のイオン強度を計測することが考えられるが、放電停止に伴う  $T_e$  の急激な減少 (減衰時定数は数  $\mu\text{s}$ ) のため、この方法は必ずしも正しい評価方法とは言えない。そこで、パルス ON 中の Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP のイオン消滅過程を理解するために、標準条件をもとにした電力変調のパルス駆動 Ar DF-CCP における Ar<sup>+</sup>イオン強度の時間変化が QMS で計測され、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における Ar<sup>+</sup>イオン強度の時間変化の挙動と比較された。電力変調のパルス駆動 Ar DF-CCP は LF 電力 ( $P_{\text{LF}}$ ) が 20 W に固定され、任意波形発生器にて  $T_c = 100 \mu\text{s}$  に HF 電力 ( $P_{\text{HF}}$ ) のみが 120 W から 100 W に変化されることで生成された。QMS を用いた時分解計測では、パルスプラズマのタイミング信号に同期してサンプリング周期とゲート幅がどちらも 20  $\mu\text{s}$  のゲーティング信号が生成された。図 4.3-1 に電力変調のパルス駆動 Ar DF-CCP における Ar<sup>+</sup>イオン強度の時間依存性を  $T_c = 51 \mu\text{s}$  の値で規格化して示す。パルス ON ( $T_c = 0 \mu\text{s}$ ) 直後に生成された Ar<sup>+</sup>イオンは、 $P_{\text{HF}}$  が減少した  $T_c = 100 \mu\text{s}$  後に数十  $\mu\text{s}$  の減衰時定数で減少した後定常状態になった。これは  $P_{\text{HF}}$  の減少により過剰に生成された Ar<sup>+</sup>イオンが壁への拡散で減少したためであり、この Ar<sup>+</sup>イオンの時間に対する挙動から、パルス駆動 Ar DF-CCP における Ar<sup>+</sup>イオンの壁への拡散による消滅時定数に関する情報を得ることができる。一方で、負性ガスを有するパルス Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-

CCP におけるイオンの壁への拡散時定数は後述するが、 $n_e$ と負イオン密度 ( $n_-$ ) の比である電気負性度 ( $\alpha = n_-/n_e$ )を考慮する必要がある。図 3.6-1(a)に示したパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の場合には、Ar<sup>+</sup>イオン強度は最初に電力変調パルス駆動 Ar プラズマに近い減衰時定数で急激に減少した後、 $T_c > 100 \mu\text{s}$  で非常に長い時間スケール ( $\sim 400 \mu\text{s}$ ) で緩やかに減少することが観測された。この結果からパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP では Ar<sup>+</sup>イオンの消滅過程において、壁への拡散消滅に加えて、より長い減衰時定数を有するプロセスが存在することを示している。

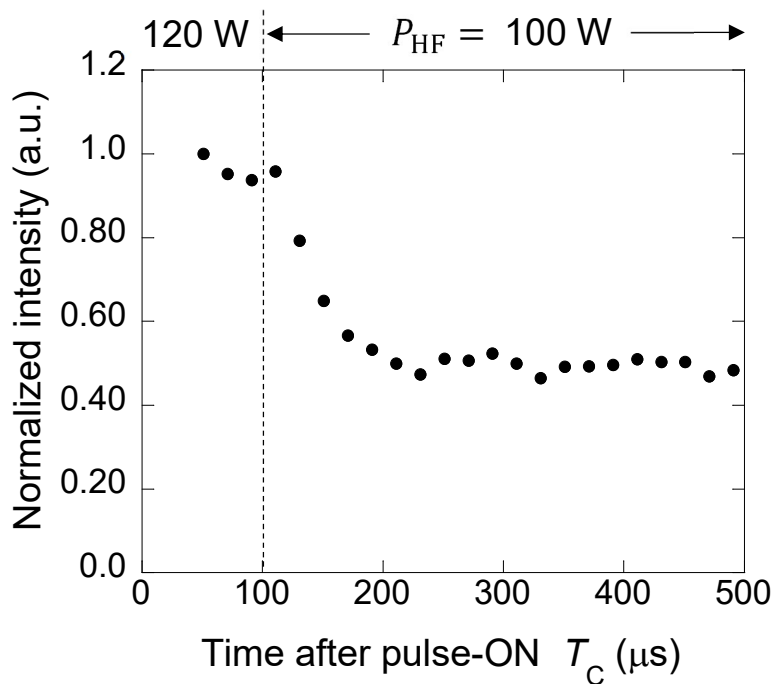


図 4.3-1 電力変調パルス駆動 Ar DF-CCP における Ar<sup>+</sup>イオン強度の時間依存性。

イオンの消滅過程として壁への拡散消滅の他にイオン-イオン再結合、イオン-分子反応の気相反応が考えられる。これらの消滅時定数は、それぞれイオン密度と再結合反応レート定数の積、ガス分子密度と分子反応レート定数の積の逆数で決定される。再結合および分子反応による消滅時定数は、それぞれ本研究における $n_e$ と同程度と仮定した場合のイオン密度 ( $\sim 3.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) と再結合反応レート定数 ( $\sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )[34]および C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガス分子密度 ( $6.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) と分子反応レート定数 ( $\sim 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )[34]から数百  $\mu\text{s}$  である。このことから、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオンの消滅過程では壁への拡散消滅に加え、それよりも長い減衰時定数を有するイオン-イオン再結合とイオ

ン-分子反応過程を考慮してイオン組成の時間変化を議論する必要がある。このことを踏まえて、次に $n_e$ と $T_e$ が定常状態になった $T_c \sim 30 \mu\text{s}$ 以降のパルス ON 中におけるイオン組成の時間変化の機構を明らかにするため、標準条件で生成されたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における各イオンの挙動が、ゼロ次元粒子バランスモデルに基づいてルンゲ・クッタ法を用いた数値解析にてシミュレーションされた。

表 4.3-1 に解析に用いたプラズマ中の主要な 5 つのイオン種 (Ar<sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>) の生成および消滅の反応レートモデルの概要を示す。このモデルでは、各イオンの電子衝突電離による生成過程に加え、壁への拡散消滅過程、気相反応による生成および消滅過程が考慮された。イオンの生成は主に電子衝突電離であり、生成レートは電離レート定数 ( $k_{iz}^i$ ; i: Ar<sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>), ガス密度 ( $n_g^j$ ; j: Ar, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>),  $n_e$  から式(3.7-3)を用いて計算された [表 4.3-1 の Reactions (1)–(5)]。ここで、 $k_{iz}^i$  の値はプラズマ中の電子エネルギー分布がマックスウェル型であり、イオン化断面積がある閾値エネルギーから電子エネルギーに対して線形に増加すると仮定され、式(3.7-8)に従って計算された。標準条件で生成されたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降における定常状態となった  $T_e$  の値は、数値解析により各イオン強度の時間依存性の実験結果をフィッティングすることで求められた。 $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降における定常状態となった  $n_e$  の値は、図 2.2.3-1(b)の実験系にて SW (Surface Wave) プローブを使用して計測された値である  $3.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  が用いられた。反応モデルにおいて、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスから解離生成される中性種は、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスの熱解離および多光子解離に関する過去の報告[22,23]から、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 分子のみが設定された [表 4.3-1 の Reactions (6)]。一方で、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスからの電子衝突解離種の質量分析測定では、CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub> の中性種が観察されているが、これらの解離断面積[24]は全解離断面積[25]よりも少なくとも一桁小さいためモデルには含まれなかった。さらに C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 中性粒子からの C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンなどの二次的なイオン生成は、過去の報告[26,27]での議論に基づいて考慮されなかった。パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において、解離性電子付着によって生成される負イオンは、主に C<sub>4</sub>F<sub>8</sub><sup>-</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, O<sup>-</sup> イオンである。本解析では、電子付着解離断面積の電子エネルギー依存性[9,28,29]と本研究と類似のガス組成比での CCP におけるレーザー光脱離による負イオン測定結果[18,30]に基づいて、表 4.3-1 の Reactions (7) によって生成される F<sup>-</sup> イオンが主要な負イオンとされ、その他の負イオンは考慮されなかった。反応モデルにおいて、正イオンの一部はプラズマ中央に閉じ込められた負イオンとの再結合によって、過去の報告例を参考にした反応経路と反応レート定数に従って消滅すると設定された [表 4.3-1 の Reactions (8)–(12)]。ここで、各正イオンと F<sup>-</sup> イオンとの他の反応経

路は, Reactions (8)–(12)で示した反応経路よりも反応レート係数が小さいためモデルでは考慮されなかった. Jiao ら[31]は Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス放電において, 正イオン (CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>) と C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>分子とのイオン–分子反応を報告している. しかしながら, 本研究におけるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP では, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンの組成がそれほど大きくないため, Ar<sup>+</sup>イオン (イオン化ポテンシャルエネルギー: 15.8 eV) と C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>分子 (解離閾値エネルギー: 11.5 eV) とのイオン–分子反応のみが考慮された[表 4.3-1 の Reactions (13)–(14)].

表 4.3-1 数値解析シミュレーションに用いた反応レートモデルの概要

| No   | Reactions   | Rate constant<br>(cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )   | References                 |
|------|---|---|----------------------------|
| (1)  | Ar + e → Ar <sup>+</sup> + 2e   | 9.15 × 10 <sup>-12</sup>  | Estimated from Eq. (3.7-8) |
| (2)  | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> + e → CF <sup>+</sup> + C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> + 2e  | 1.20 × 10 <sup>-12</sup>  | Estimated from Eq. (3.7-8) |
| (3)  | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> + e → CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> + 2e                             | 1.69 × 10 <sup>-12</sup>  | Estimated from Eq. (3.7-8) |
| (4)  | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> + e → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + 2e               | 7.81 × 10 <sup>-11</sup>  | Estimated from Eq. (3.7-8) |
| (5)  | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> + e → C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>3</sub> + 2e                             | 4.33 × 10 <sup>-11</sup>  | Estimated from Eq. (3.7-8) |
| (6)  | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> + e → 2(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) + e   | 1.36 × 10 <sup>-9</sup>   | [32]                       |
| (7)  | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> + e → F <sup>-</sup> + C <sub>4</sub> F <sub>7</sub>  | 7.77 × 10 <sup>-11</sup>  | [32]                       |
| (8)  | Ar <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> → Ar + F   | 5.0 × 10 <sup>-7</sup>  | [32]                       |
| (9)  | CF <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> → CF + F   | 9.8 × 10 <sup>-8</sup>  | [32,33–35]                 |
| (10) | CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> → CF <sub>2</sub> + F <sub>2</sub>  | 8.7 × 10 <sup>-8</sup>  | [32,33–35]                 |
| (11) | C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> → CF + CF <sub>2</sub> + F <sub>2</sub>                               | 8.2 × 10 <sup>-8</sup>  | [32,34,35]                 |
| (12) | C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + CF <sub>2</sub>                     | 8.0 × 10 <sup>-8</sup>  | [32,34,35]                 |
| (13) | Ar <sup>+</sup> + C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> → Ar + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> | 3.0 × 10 <sup>-10</sup>   | [34]                       |
| (14) | Ar <sup>+</sup> + C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> → Ar + C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>3</sub>               | 3.0 × 10 <sup>-10</sup>   | [34]                       |
| No   | Reactions   | Ambipolar diffusion time constant   |                            |
| (15) | Ar <sup>+</sup> + (wall) → loss   | τ <sub>loss</sub> <sup>Ar<sup>+</sup></sup> (Estimated by numerical analysis)                         |                            |
| (16) | CF <sup>+</sup> + (wall) → loss   | τ <sub>loss</sub> <sup>CF<sup>+</sup></sup> (Estimated by numerical analysis)                         |                            |
| (17) | CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + (wall) → loss  | τ <sub>loss</sub> <sup>CF<sub>3</sub><sup>+</sup></sup> (Estimated by numerical analysis)             |                            |
| (18) | C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + (wall) → loss  | τ <sub>loss</sub> <sup>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup></sup> (Estimated by numerical analysis) |                            |
| (19) | C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + (wall) → loss  | τ <sub>loss</sub> <sup>C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup></sup> (Estimated by numerical analysis) |                            |

表 4.3-1 において正イオンと  $C_2F_4$  分子との反応は、 $C_2F_4$  分子の密度が  $C_4F_8$  分子のそれよりも少なくとも一桁小さいため考慮されなかった。さらに負イオンと励起した中性粒子との衝突による電子の脱離反応は、本研究における圧力が比較的低いため省略された[13]。反応モデルにおいて、各正イオンはイオン種に依存した拡散消滅時定数 ( $\tau_{\text{loss}}^i$ ) に従って壁への両極性拡散によって消滅すると設定された [表 4.3-1 の Reactions (15)–(19)]。

表 4.3-1 に示した正イオンの生成および消滅の反応レートモデルに基づいて、正イオン密度 ( $n_+^i$ )、負イオン密度 ( $n_-$ )、 $C_4F_8$  ガス密度 ( $n_g^{C_4F_8}$ )、 $C_2F_4$  中性ラジカル密度 ( $n_{\text{rad}}^{C_2F_4}$ ) の連続方程式が以下のように記述された：

$$\frac{dn_+^{Ar^+}}{dt} = k_{\text{iz}}^{Ar^+} n_e n_g^{Ar} - k_{\text{rec}}^{Ar^+} n_- n_+^{Ar^+} - 2k_{\text{tra}}^{Ar^+} n_g^{C_4F_8} n_+^{Ar^+} - \frac{n_+^{Ar^+}}{\tau_{\text{loss}}^{Ar^+}}, \quad (4.3-1)$$

$$\frac{dn_+^{CF^+}}{dt} = k_{\text{iz}}^{CF^+} n_e n_g^{C_4F_8} - k_{\text{rec}}^{CF^+} n_- n_+^{CF^+} - \frac{n_+^{CF^+}}{\tau_{\text{loss}}^{CF^+}}, \quad (4.3-2)$$

$$\frac{dn_+^{CF_3^+}}{dt} = k_{\text{iz}}^{CF_3^+} n_e n_g^{C_4F_8} - k_{\text{rec}}^{CF_3^+} n_- n_+^{CF_3^+} - \frac{n_+^{CF_3^+}}{\tau_{\text{loss}}^{CF_3^+}}, \quad (4.3-3)$$

$$\frac{dn_+^{C_2F_4^+}}{dt} = k_{\text{iz}}^{C_2F_4^+} n_e n_g^{C_4F_8} + k_{\text{tra}}^{Ar^+} n_+^{Ar^+} n_g^{C_4F_8} - k_{\text{rec}}^{C_2F_4^+} n_- n_+^{C_2F_4^+} - \frac{n_+^{C_2F_4^+}}{\tau_{\text{loss}}^{C_2F_4^+}}, \quad (4.3-4)$$

$$\frac{dn_+^{C_3F_5^+}}{dt} = k_{\text{iz}}^{C_3F_5^+} n_e n_g^{C_4F_8} + k_{\text{tra}}^{Ar^+} n_+^{Ar^+} n_g^{C_4F_8} - k_{\text{rec}}^{C_3F_5^+} n_- n_+^{C_3F_5^+} - \frac{n_+^{C_3F_5^+}}{\tau_{\text{loss}}^{C_3F_5^+}}, \quad (4.3-5)$$

$$\frac{dn_-}{dt} = k_{\text{att}} n_e n_g^{C_4F_8} - (\sum_i k_{\text{rec}}^i n_+^i) n_-, \quad (4.3-6)$$

$$\frac{dn_g^{C_4F_8}}{dt} = Q_{\text{IN}C_4F_8} - (k_{\text{iz}}^{CF^+} + k_{\text{iz}}^{CF_3^+} + k_{\text{iz}}^{C_2F_4^+} + k_{\text{iz}}^{C_3F_5^+} + k_{\text{rad}}^{C_2F_4} +$$

$$k_{\text{att}}) n_e n_g^{C_4F_8} - 2k_{\text{tra}}^{Ar^+} n_+^{Ar^+} n_g^{C_4F_8} - \frac{n_g^{C_4F_8}}{\tau_{\text{Gloss}}}, \quad (4.3-7)$$

$$\frac{dn_{\text{rad}}^{\text{C}_2\text{F}_4}}{dt} = 2k_{\text{rad}}^{\text{C}_2\text{F}_4} n_e n_{\text{g}}^{\text{C}_4\text{F}_8} + k_{\text{iz}}^{\text{C}_2\text{F}_4^+} n_e n_{\text{g}}^{\text{C}_4\text{F}_8} + k_{\text{rec}}^{\text{C}_3\text{F}_5^+} n_- n_{\text{g}}^{\text{C}_3\text{F}_5^+} +$$

$$k_{\text{tra}}^{\text{Ar}^+} n_{\text{g}}^{\text{Ar}^+} n_{\text{g}}^{\text{C}_4\text{F}_8} - \frac{n_{\text{rad}}^{\text{C}_2\text{F}_4}}{\tau_{\text{Gloss}}}, \quad (4.3-8)$$

ここで、 $k_{\text{rec}}^i$ ,  $k_{\text{att}}$ ,  $k_{\text{rad}}^{\text{C}_2\text{F}_4}$ ,  $k_{\text{tra}}^{\text{Ar}^+}$ はそれぞれ各正イオンと F<sup>-</sup>イオンの再結合レート定数[32-35], C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>分子の解離性電子付着による F<sup>-</sup>イオンの生成レート定数, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>分子の電子衝突解離による C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>中性ラジカルの生成レート定数, Ar<sup>+</sup>イオンと C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>分子の衝突による C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>または C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>イオンの生成レート定数である.  $Q_{\text{IN}_{\text{C}_4\text{F}_8}}$ と $\tau_{\text{Gloss}}$ は, それぞれ C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス導入レート ( $1.79 \times 10^{18}$  molecules s<sup>-1</sup>) と流量・圧力から推定した排気速度と反応容器の容積から算出されたガス排気時定数 ( $1.3 \times 10^{-2}$  s) である. ここで, 数値解析シミュレーションでは, 各正イオンの $\tau_{\text{loss}}^i$ とプラズマ中の $T_e$ がフィッティングパラメータとして用いられた.

図 4.3-2 に標準条件で生成されたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の $T_c \sim 30$  μs 以降における Ar<sup>+</sup>イオンの最大強度で規格化された各イオン強度の時間依存性の実験値 (点) と実験結果を数値解析で最も一致するように計算された計算値 (実線) を示す. 尚, 数値解析では初期の各イオンの壁における相対的なフラックスが実験値に合わせられた. このため相対的な増減の傾向や時定数は議論できるがイオン密度の絶対値は議論できない. ルンゲ・クッタ法を用いた計算の時間間隔は計算が安定するように 0.1 μs に設定された. 図 4.3-2 より, 計算値結果は実験結果をよく再現しており, 数値解析の結果から電子のエネルギーにおいて 2.0 eV が得られた.

ここで, 各イオンにおける $\tau_{\text{loss}}^i$ はプラズマ有効勾配長 ( $\Lambda_{\text{eff}}$ ) とイオン種に依存する両極性拡散係数 ( $D_a^i$ ) を用いて以下のように表される[36]:

$$\tau_{\text{loss}}^i = \frac{\Lambda_{\text{eff}}^2}{D_a^i}, \quad (4.3-9)$$

プラズマが電気陰性である場合,  $D_a^i$ は正イオン種の自由拡散係数 ( $D_+^i$ ), 電気負性度 ( $\alpha = n_-/n_e$ ), 正イオン対電子温度比 ( $\gamma = T_e/T_i$ ) を用いて, 以下のように近似することができる[37]:

$$D_a^i \cong D_+^i \frac{1+\gamma+2\gamma}{1+\gamma\alpha}, \quad (4.3-10)$$

Sirse ら[18,30]は, 本研究と類似した Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>ガス流量比を用いて, 60 MHz または 100 MHz の RF 印加 CCP における $n_-$ と $n_e$ の印加電力依存性を評価した. 彼らの実験データか

ら類推するに、40 MHz を用いた本研究においては、 $\alpha$  は最大でもおよそ 1 と考えることができる。さらに、 $\gamma \alpha \gg 1$  より式(4.3-10)は次のように近似できる [37]:

$$D_a^i \cong \frac{D_+^i}{\alpha}, \quad (4.3-11)$$

式(4.3-9)–(4.3-11)と  $D_+^i = k_B T_i / m_i \nu_i$  の関係から、 $\tau_{\text{loss}}^i$  は以下のように書き換えることができる:

$$\tau_{\text{loss}}^i = \alpha \frac{m_i \nu_i}{k_B T_i} \Lambda_{\text{eff}}^2, \quad (4.3-12)$$

ここで、 $m_i$  は各イオンの質量、 $\nu_i$  は各イオンと中性粒子（ここでは導入ガス）との衝突周波数である。 $\Lambda_{\text{eff}}$  は平行平板電極間のシース幅を除いたグロー幅である  $H$  を用いて  $\Lambda_{\text{eff}} \approx H/\sqrt{12}$  と近似することができる [13,36]。 $\nu_i$  は  $(m_i)^{-0.5}$  に比例することから、 $\tau_{\text{loss}}^i$  はイオン質量数平方根 ( $\sqrt{m_i}$ ) に比例する。

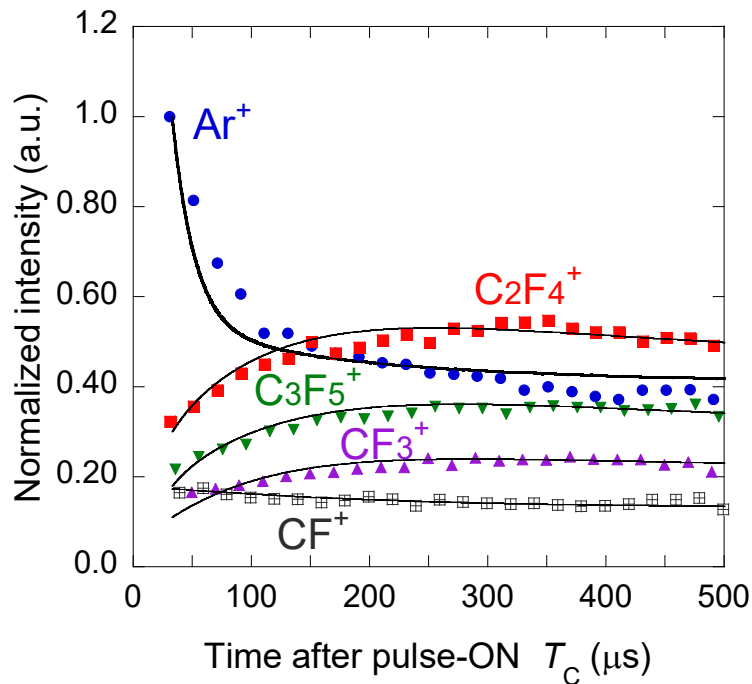


図 4.3-2 標準条件パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降の Ar<sup>+</sup> イオンの最大強度で規格化された各イオン強度の時間依存性の実験値 (点) と計算値 (実線)。



図 4.3-3 に数値解析によって得られた各イオンにおける $\tau_{\text{loss}}^i$ のイオン質量数平方根依存性を示す (図中の破線は原点を通るように線形近似した線). この結果から, 式(4.3-12)に従って各正イオンにおける $\tau_{\text{loss}}^i$ はイオン質量数平方根にほぼ比例することが確認された.  $T_i = 450 \text{ K}$ ,  $H = 0.025 \text{ m}$  と仮定した場合,  $\alpha$ は 0.8~0.9 であり妥当な結果を得た. これらの結果から, パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP の $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降, すなわち $n_e$ と $T_e$ が定常状態になってからのプラズマ中のイオン組成は, 電子衝突電離によるイオン生成レート,  $\alpha$ およびイオンの質量に依存した両極性拡散, イオン-イオン再結合, イオン-分子反応によるイオン消滅レートによって決定されることが示された.

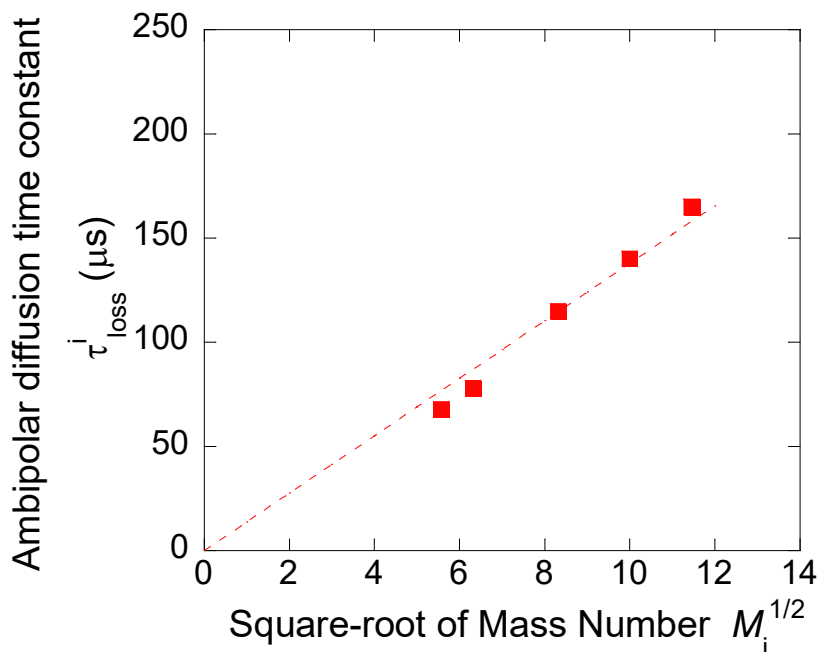


図 4.3-3 数値解析によって得られた各イオンにおける $\tau_{\text{loss}}^i$ のイオン質量数平方根依存性.

#### 第 4.4 節 イオン組成およびイオン拡散消滅時定数の HF 電力依存性

本研究のような電気負性パルスプラズマ中の正イオンの壁への拡散消滅時定数 ( $\tau_{\text{loss}}^i$ ) は, 式(4.3-12)から電気負性度 ( $\alpha$ ) の影響を受けることが予想される. すなわち時間変化するイオン組成の挙動は,  $\alpha$ に依存して変化すると考えられる. C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスを用いたプラズマにおいて, 放電電力の増加とともに $n_e$ が増加して C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスの解離が促進されることで C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスからの解離性電子付着による負イオン生成が抑制され, この結果 $\alpha$ が低下することが報告されている[35,38]. Sirse ら[18]は, パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> CCP において $n_e$ と負イオン密

度 ( $n_e$ ) の RF (100 MHz) 電力依存性を時分解にて測定した。彼らの実験データから、RF 電力の増加 (100 W → 200 W) によって  $\alpha$  が数十%減少することが確認できる。本研究ではパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の過渡時間に対する  $\alpha$  の影響を調べるために、HF 電力 ( $P_{HF}$ ) を変化させてイオン組成の時間依存性を調べた。評価では図 2.2.2-1 の実験系が用いられ、標準条件をもとにしたパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP が生成された。 $P_{HF}$  が 50–200 W の範囲で変化され、LF 電力 ( $P_{LF}$ ) が各  $P_{HF}$  における RF 電極に印加される peak to peak 電圧 ( $V_{pp}$ ) が一致するように非常に狭い範囲 (20–21 W) で調整された。QMS を用いた時分解計測では、パルスプラズマのタイミング信号に同期してサンプリング周期とゲート幅がどちらも 20  $\mu$ s のゲーティング信号が生成された。

図 4.4-1(a)–4.4-1(c) にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> プラズマのそれぞれ  $P_{HF} = 50, 100, 200$  W におけるパルス ON 中のイオン組成の時間依存性を示す。 $P_{HF}$  に関係なく、これまでの結果と同様にイオン組成の時間変化が観測された。パルス ON 初期の Ar<sup>+</sup> イオン組成は、 $P_{HF}$  に関係なく約 45% であり、初期のイオン組成が  $P_{HF}$  ではなく前述したパルス OFF 期間 ( $T_{off}$ ) つまり  $T_e$  に影響されるという結果を裏付けている。このことは、パルス ON 直後における  $T_e$  の  $P_{HF}$  に対する依存性が非常に小さいことを示しており、 $P_{HF}$  に対して  $T_e$  がほぼ変化しない過去の報告[39]とも一致する。イオン組成が定常状態に達する  $T_c > 400 \mu$ s において、Ar<sup>+</sup> イオンの組成は  $P_{HF}$  の増加とともに減少したが、対照的に C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンの組成は増加した。このことから、 $P_{HF}$  の増加によりイオン化と解離によって C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスがより多く消費されたことが理解できる。ここで注目すべき点は、 $P_{HF}$  の増加によってイオン組成の過渡時間が短くなったことである。そこで前節での数値解析手法を用いて  $P_{HF} = 50, 200$  W における  $\tau_{loss}^i$  が導出され、 $\tau_{loss}^i$  の  $P_{HF}$  依存性が調べられた。 $P_{HF} = 50, 200$  W における  $n_e$  の値は、図 2.2.3-1 の実験系にて SW プローブを使用して計測された実験値 ( $n_e = 2.3 \times 10^{16}, 6.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ) を用いた。 $P_{HF} = 50, 200$  W における  $T_e$  の値は、図 4.4-1(a)–4.4-1(c) よりパルス ON 直後の Ar<sup>+</sup> イオン組成が  $P_{HF}$  に関係なく一定であり、 $T_e$  は  $P_{HF}$  に対してほぼ変化しないことが示唆されたこと、一般的に  $n_e$  は  $T_e$  に対して指数関数的に増加するが  $T_e$  は  $P_{HF}$  の弱い関数であることから、 $P_{HF} = 100$  W 時の  $T_e$  の値 ( $k_B T_e / e = 2.0 \text{ eV}$ ) を用いた。

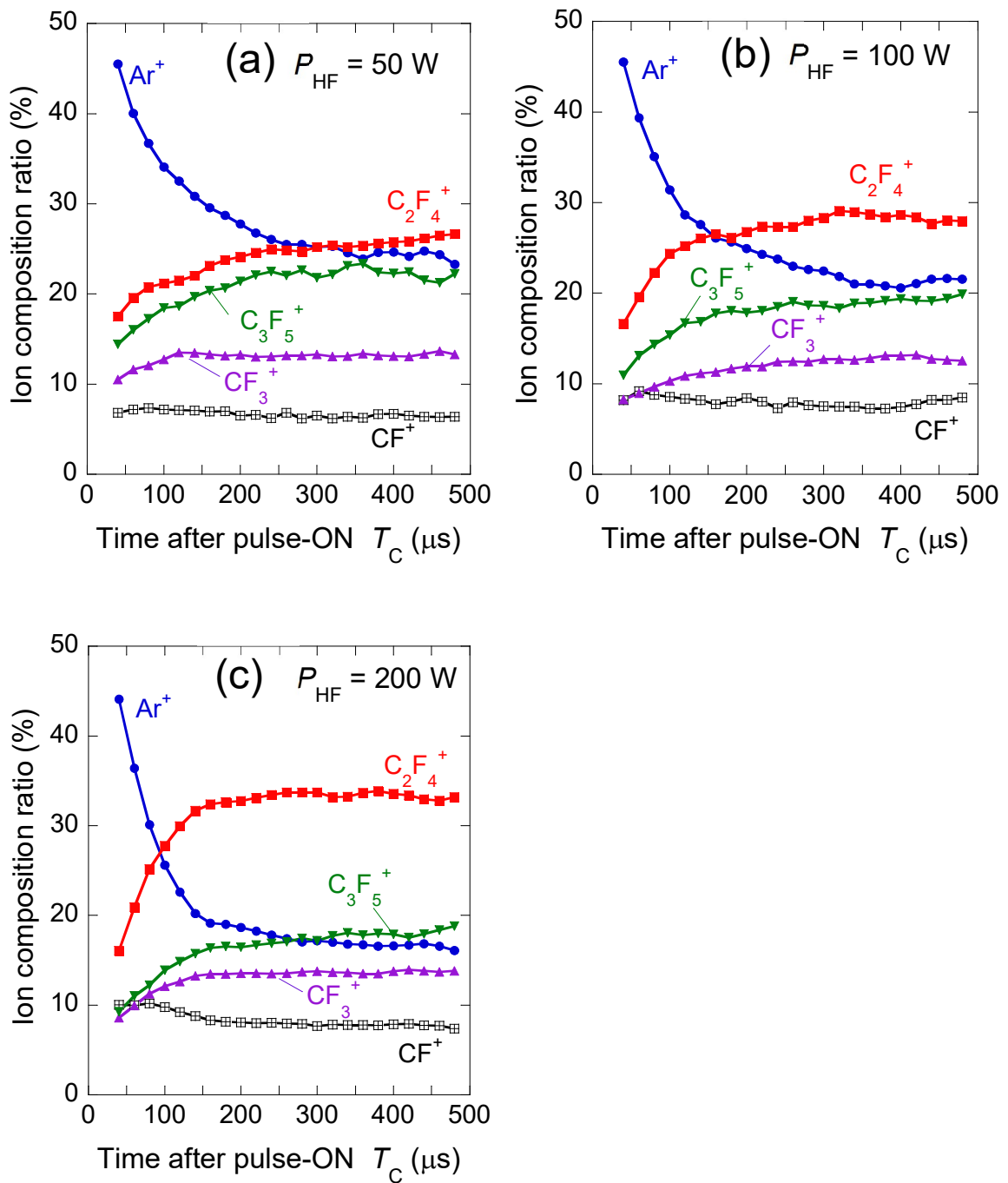


図 4.4-1 パルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP の  $P_{\text{HF}} =$  (a)50 W, (b)100 W, (a)200 W におけるパルス ON 中のイオン組成の時間依存性.

図 4.4-2 にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP のそれぞれ  $P_{\text{HF}} = 50, 100, 200 \text{ W}$  における数値解析結果から得られた  $\tau_{\text{loss}}^i$  のイオン質量数平方根依存性を示す (図中の破線はそれぞれ原点を通るように線形近似された線). 図中の破線は実験結果とよく一致しており,  $\tau_{\text{loss}}^i$  は  $P_{\text{HF}}$  の増加とともに減少した. これは  $P_{\text{HF}}$  の増加とともに電気負性度 ( $\alpha$ ) が減少し, それにより式(4.3-12)に従って拡散消滅時定数が減少したことを示している. これより本研究のような電気負性パルスプラズマでは, プラズマの電気負性度に依存して正イオンの壁への拡散消滅時定数が変化し, イオン組成の時間変化の挙動が変化することが実験的に明らかになった.

以上の結果から, パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP において, パルス ON 初期,  $n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降からイオン組成が定常状態になるまで ( $T_c \sim 400 \mu\text{s}$ ) の一連のイオン組成変化の機構が明らかになった[40]. これらの結果は, 時間的に変化するイオン組成に基づいてプロセス性能を最適化するための指針として用いることができる.

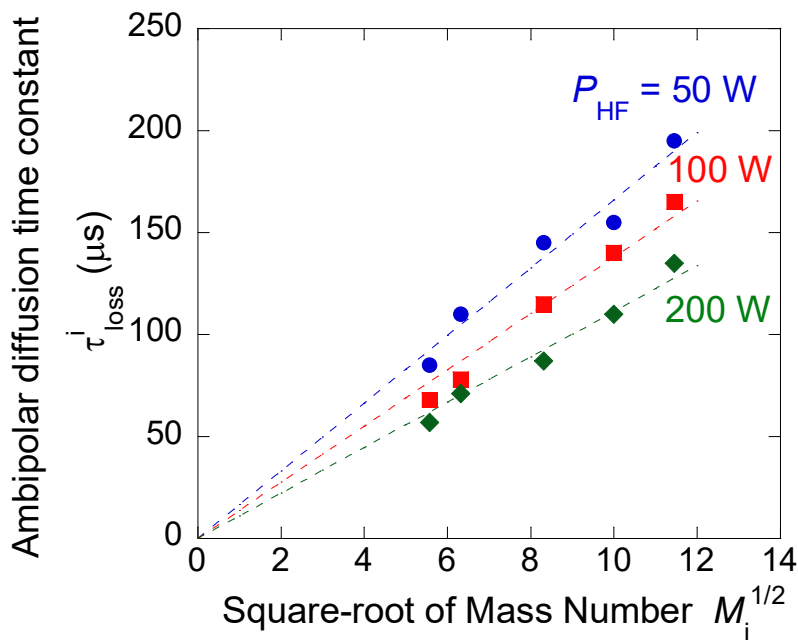


図 4.4-2 パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>DF-CCP の  $P_{\text{HF}} = 50, 100, 200 \text{ W}$  における数値解析結果から得られた  $\tau_{\text{loss}}^i$  のイオン質量数平方根依存性.

#### 第 4.5 節 イオン組成変化が HAR シリコン酸化膜加工に及ぼす影響

前節までで、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において、パルス ON 中のイオン組成が劇的に変化することが見出され、実験および数値解析シミュレーションによってその機構が明らかになった。一般的にプラズマ中の中性ラジカル種（本研究では C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスから生成されるフルオロカーボン系ラジカル種）は、ホールまたはトレンチ形状内への入射角が大きく、さらに表面反応・吸着の確率が高いために、それら形状の底面に到達しにくい。そのため、それら形状のアスペクト比（AR: Aspect Ratio）が高くなるにつれて、シース内で加速され直進性が高いイオンまたはそれが形状側壁表面で中和された高エネルギー中性粒子（ホットニュートラル）が、形状の底面における反応の前駆体となりエッチレート（ER: Etch Rate）を左右する重要な役割を果たすと考えられる[41,42]。このことから、パルス変調プラズマを用いた高アスペクト比（HAR: High Aspect Ratio）加工では、ホールやトレンチ底部の表面に到達するイオンの組成が強い時間依存性を持って変化し、それによって被加工膜の ER が変化すると考えられる。図 3.6-1(a)と 3.6-1(b)より、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP ではパルス ON 直後では Ar<sup>+</sup>イオンが支配的であり、その後は Ar<sup>+</sup>イオンは減少して対照的に C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンなどのフルオロカーボン系イオンが増加した。T<sub>c</sub>~150 μs 以降では、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの組成比が Ar<sup>+</sup>イオンのそれを上回った。つまり、パルス ON 初期段階では HAR 形状の底部に到達するイオンのフラックスは、フルオロカーボン系イオンよりも Ar<sup>+</sup>イオンが多くなることが予想される。例えば Ar<sup>+</sup>イオンが支配的な短いパルス ON 期間（~100 μs）での HAR 加工では、それよりも長いパルス ON 期間での加工に比べ、形状の底部に到達するフルオロカーボン系イオンのフラックスが少ないために、シリコン絶縁膜などの ER が低下することが予想される。このことを踏まえて、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の変化がシリコン酸化（SiO<sub>2</sub>）膜の HAR 加工に与える影響について、AR が異なる多数のホールが形成された鉛ガラス製のキャピラリープレート（CP: Capillary Plate）を用いて調べられた。評価では図 2.3.2-1 のプラズマ生成装置が用いられ、CP 評価条件（圧力: 4 Pa, HF/LF 電力: 200/450 W, Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> ガス流量: 34/4/2 sccm, f<sub>pulse</sub> = 1 kHz, DR = 50%, V<sub>pp</sub>: 4150 V）にてパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP が生成された。プラズマ中のイオン組成を変化させるため、図 4.4-1(c)の P<sub>HF</sub> = 200 W におけるイオン組成の時間依存性から、パルス OFF 期間（T<sub>off</sub>）が 500 μs に固定され、パルス ON 期間（T<sub>on</sub>）が 100, 300, 500 μs [それぞれのデューティ比（DR: Duty Ratio）は 16.6, 37.5, 50%] で変化された。T<sub>on</sub> に対する SiO<sub>2</sub> 膜の ER の AR 依存性を評価するため、図 2.3.2-2 の CP 評価系が用いられ、RF 電極上に SiO<sub>2</sub> 膜（800 nm）付 Si 基板とその上に CP（AR = 40, 100）

が設置された。各 $T_{on}$ における加工時間は、DR による ER 変化（一般的に同加工時間では DR が高いほどプラズマ照射時間が長くなるため ER は増加する）[43,44]を排除するため、パルス ON 時におけるトータルの加工時間つまり積算プラズマ照射時間が一致するように設定された。そのためここで注意したいことは、図 4.5-1(a)と 4.5-1(b)に一例としてそれぞれ DR が 16.6 および 50% の場合の RF 信号の時間依存性の概念図を示すように、本研究では積算プラズマ照射時間が一致するように設定していることから、DR が低い条件ほどパルス ON/OFF サイクル数が多くなることである。CP ホール底の  $\text{SiO}_2$  膜の ER は、エッチング量をパルス ON 積算時間で除して算出された。

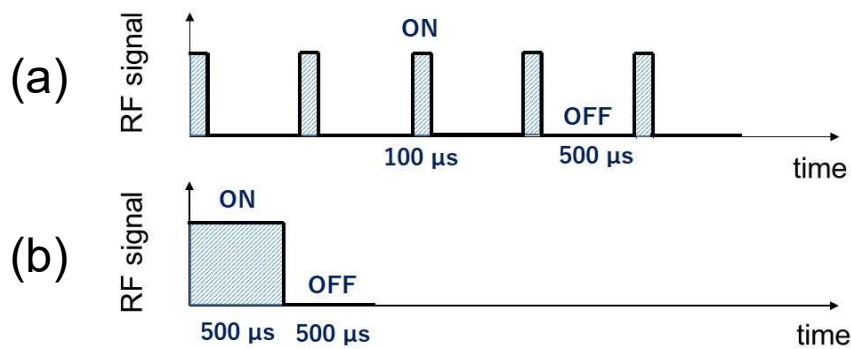


図 4.5-1 DR が(a)16.6 および(b)50%の場合の RF 信号の時間依存性の概念図.

図 4.5-2 に一例として  $AR = 100$  の CP を用いて  $T_{on} = 100 \mu\text{s}$  のパルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP で加工された  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) で観察した結果を示す。

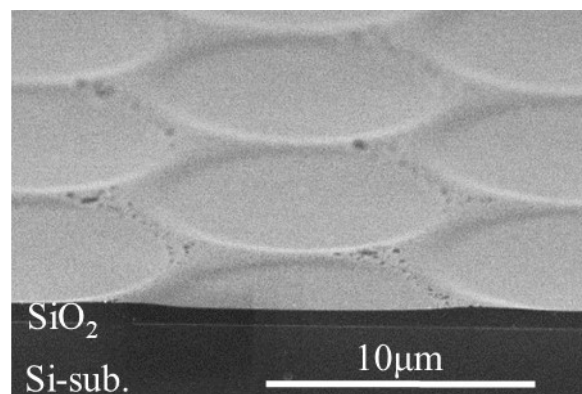


図 4.5-2  $AR = 100$  の CP を用いて  $T_{on} = 100 \mu\text{s}$  のパルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP で加工された  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板の断面 SEM 像.

図 4.5-2 の結果から、最も SiO<sub>2</sub>膜が加工されにくい条件と考えられる最も低い DR (=16%) つまり最も Ar<sup>+</sup>比率が高いかつ最も高い AR (=100) の CP において、SiO<sub>2</sub>膜が問題無く加工できていることが確認された。さらに SiO<sub>2</sub>膜の残膜厚の測定から、SiO<sub>2</sub>膜の ER = 7.8 nm/min が得られた。

図 4.5-3 にパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP と CP を用いて評価された AR (0, 40, 100) に対する SiO<sub>2</sub>膜の ER の DR 依存性を示す。ここで AR = 0 における ER は CP が無い状態 (ブランケットの SiO<sub>2</sub>膜) で取得された。AR = 0 における SiO<sub>2</sub>膜の ER は、DR の増加とともに減少した。AR = 40 における ER は AR = 0 と同様に低下し、その減少率は AR = 0 よりも大きかった。この結果とは対照的に AR = 100 での ER は DR の増加とともに増加した。

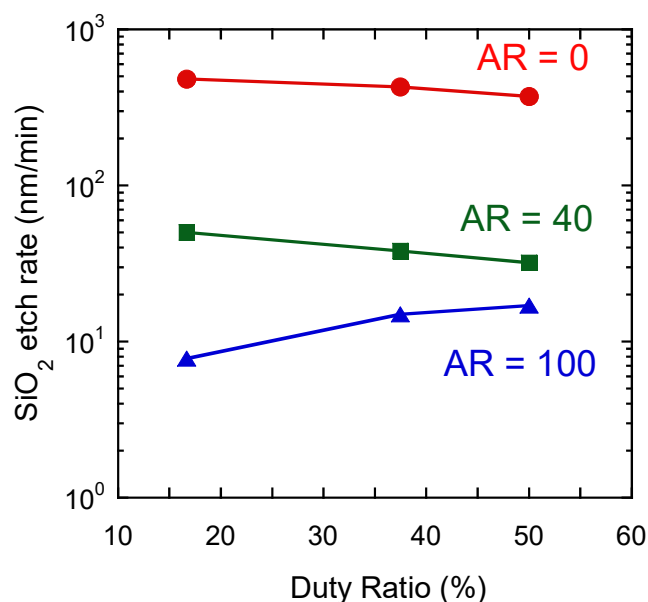


図 4.5-3 AR (0, 40, 100) に対する SiO<sub>2</sub>膜の ER の DR 依存性.

一般的に、フルオロカーボン系ガスを用いた SiO<sub>2</sub>膜の加工では、プラズマ中に生成された C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>中性ラジカルが SiO<sub>2</sub>表面に吸着し、最表面には単分子層程度のフルオロカーボン重合膜 (FC膜: Fluorocarbon膜) が堆積し、その下層に C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>イオンの衝撃とカスケード効果によって弱く結合した Si, C, F, O 元素からなる改質層が厚さ数 nm で形成される。この改質層から SiF<sub>x</sub> (x = 1-4), CO, CO<sub>2</sub>, COF<sub>2</sub>などの反応生成物が FC膜を抜けて脱離しエッチングが進行する [45,46]。C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>中性ラジカルが非常に多い場合やイオンのエネルギーが非常に低い場合、FC膜が厚く形成されてエッチングが阻害されたり、膜厚によってはエッ

チングがストップされたりする[47,48]. このことを踏まえて, 本研究では CP 有無で加工された SiO<sub>2</sub> 膜表面が X 線光電子分光分析 (XPS: X-ray Photoelectron. Spectroscopy) にて調べられたが, FC 膜に起因する  $\underline{\text{C}}\text{-CF}_x$  (286.4 eV),  $\underline{\text{C}}\text{-F}$  (287.8 eV),  $\underline{\text{C}}\text{-F}_2$  (291.1 eV),  $\underline{\text{C}}\text{-F}_3$  (293.1 eV),  $\underline{\text{F}}\text{-C}$  (689.0 eV) 結合を示すスペクトル[49]は観察されなかった. このことから, 本研究における SiO<sub>2</sub> 膜の加工では表面にほぼ FC 膜が形成されずにエッチングが進行するため, ER に対する FC 膜の影響は考慮しなくてもよい. このような環境における SiO<sub>2</sub> 膜の ER ( $ER_{\text{SiO}_2}$ ) は, 以下の式で表されると考えられる [50]:

$$ER_{\text{SiO}_2} = R_i + R_s, \quad (4.5-1)$$

ここで,  $R_i$  と  $R_s$  はそれぞれラジカル-イオンアシストと C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 系イオンが反応の前駆体となり化学反応を伴うイオンスパッタによるエッチレートであり, 以下の式で表される [50-52]:

$$R_i = \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \theta_{\text{rad}} \Gamma_i Y_i(E), \quad (4.5-2)$$

$$R_s = \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} (1 - \theta_{\text{rad}}) \Gamma_s Y_s(E), \quad (4.5-3)$$

ここで,  $\rho_{\text{SiO}_2}$  は SiO<sub>2</sub> 膜の密度,  $\theta_{\text{rad}}$  は SiO<sub>2</sub> 膜表面における中性ラジカルの被覆率である.  $\Gamma_i$  はイオンフラックスであり,  $Y_i(E)$  と  $Y_s(E)$  はそれぞれイオンアシストエッチイールドとイオンスパッタイールドである.  $Y_i(E)$ ,  $Y_s(E)$  はイオンのエネルギーに依存し [51], ER は中性ラジカルやイオンから供給される F 元素の量が多いほど速くなる [53,54]. 一般的に中性ラジカルが到達するような低 AR 領域では  $R_i \gg R_s$  であり, SiO<sub>2</sub> 膜の ER は  $R_i$  に依存する. 一方で中性ラジカルが到達しにくい高 AR 領域では ER は  $R_s$  に依存する (図 4.5-4 に概念図を示す). そのため, 低 AR 領域における ER は中性ラジカルの被覆率とイオンのフラックスでほぼ決定され, 一方で高 AR 領域ではイオンのフラックスとその組成によって決定されると考えられる.



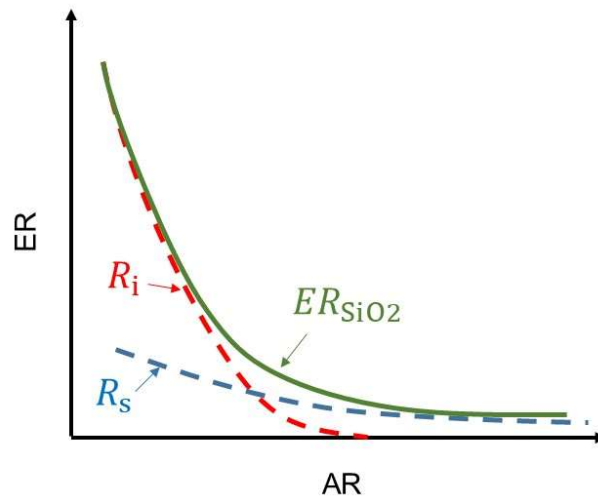


図 4.5-4  $R_i$ ,  $R_s$ ,  $ER_{SiO_2}$  の AR 依存性の概念図.

ここで、中性ラジカル種の表面における吸着サイトの面密度 ( $n'_{AS}$ ) の時間依存性 (脱離や多層吸着は考慮しない) は以下の式で表される [55]:

$$\frac{dn'_{AS}}{dt} = K_a n_{AS} n_0 (1 - \theta_{rad}), \quad (4.5-4)$$

この式において、 $n_{AS}$  と  $n_0$  はそれぞれ中性ラジカル種の表面における吸着サイトの面密度と気相密度であり、 $n'_{AS} = n_0 \theta_{rad}$  である。  $K_a$  は中性ラジカル種の吸着レート係数であり、以下の式で表される:

$$K_a = \frac{1}{4} s_0 \frac{\bar{v}}{n_0}, \quad (4.5-5)$$

ここで、 $s_0$  は  $\theta_{rad} = 0$  の場合の中性ラジカル種の付着係数である。  $\bar{v}$  は中性ラジカル粒子の平均速度であり、以下の式で表される:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T_{rad}}{\pi m_{rad}}}, \quad (4.5-6)$$

この式において、 $m_{rad}$  は中性ラジカル粒子の質量であり、 $T_{rad}$  は中性ラジカル粒子のガス温度である。これより吸着時定数 ( $\tau_\theta$ ) は以下の式で表される:

$$\tau_{\theta} = \frac{4n_0}{s_0 \bar{v} n_{AS}}, \quad (4.5-7)$$

ここで、 $n_0 \sim 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $n_{AS} \sim 5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  ( $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスから最も生成されやすい  $\text{C}_2\text{F}_4$  ラジカル密度),  $T_{\text{rad}} = 430 \text{ K}$ ,  $s_0 \sim 0.24$  (大きめの  $\text{CF}_x$  ラジカル吸着確率)[56]の値を用いて仮定すると、 $\tau_{\theta} \sim 1 \text{ ms}$  となる。  $\text{C}_2\text{F}_4$  ラジカルは  $\text{CF}_x$  ラジカルよりも分子量が大きく吸着確率がさらに大きいことも予想されるため、 $\tau_{\theta}$  は数百  $\mu\text{s}$  になる可能性が考えられる。つまり、 $\text{AR} = 0$  であるブランケット状の  $\text{SiO}_2$  膜上では、パルス ON 期間中に生成された寿命が長いフルオロカーボン系ラジカル (数 ms オーダー[57,58]) が、パルス OFF 期間 ( $T_{\text{off}} = 500 \mu\text{s}$ ) 中にある程度の被覆率にて表面に吸着することが考えられる。

これらのことを踏まえて、図 4.5-5 を用いて  $\text{AR}$  に対する  $\text{SiO}_2$  膜 ER の DR 依存性について説明する。図 4.5-5 では、一例として低 DR と高 DR のそれぞれにおける  $\text{AR} = 0$  と  $\text{AR} = 100$  での  $\text{SiO}_2$  膜のエッチングの様子を模式的に表現している。低 DR の  $\text{AR} = 0$  における  $\text{SiO}_2$  膜の加工では、イオンの照射がほぼ無いパルス OFF 期間中にフルオロカーボン系ラジカルが表面に吸着し、次のパルス ON した瞬間にイオンの照射にて式(4.5-2)で示したラジカル表面被覆率とイオンのフラックスとエネルギーに依存したラジカル-イオンアシスのエッチレート ( $R_i$ ) に従ってエッチングされる。高 DR の  $\text{AR} = 0$  における  $\text{SiO}_2$  膜の加工でも同様に  $R_i$  に従ってエッチングされるが、本評価では低 DR の方が高 DR よりもパルス ON/OFF サイクル数が多いため、 $\text{AR} = 0$  における  $\text{SiO}_2$  膜の ER は低 DR ほど速くなったと考えられる。一方で、 $\text{AR} = 100$  における  $\text{SiO}_2$  膜の加工では、フルオロカーボン系ラジカルはほぼホール底に到達できないと仮定すると、式(4.5-3)で示したイオンのフラックスとその組成に依存したイオン種を反応の前駆体としたイオンスパッタによるエッチレート ( $R_s$ ) に従ってエッチングされると考えられる。つまり、低 DR と高 DR で積算プラズマ照射時間は一定で HF/LF 電力は固定でイオンのフラックスはほぼ同等であるため、低 DR よりフルオロカーボン系イオンが多く生成されかつホール底に多く照射される高 DR では  $\text{SiO}_2$  膜の ER が速くなったと考えられる。この  $\text{AR}$  に依存した  $\text{SiO}_2$  膜の ER のモデルを考慮すると、 $\text{AR} = 40$  のホール底ではフルオロカーボン系ラジカルがホール底に到達しており、 $\text{AR} = 0$  における  $\text{SiO}_2$  膜の ER と同様に低 DR ほど速くなったと考えられる。Kubota ら[59]は  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスを用いた ICP において、石英製の CP を用いて  $\text{CF}$  および  $\text{CF}_2$  ラジカル密度の  $\text{AR}$  依存性を QMS にて計測し、少なくとも  $\text{AR} \sim 30$  まではそれらラジカルが拡散し QMS で検出されたことを報告している。この結果から  $\text{AR} = 40$  でも少なくともこれらフルオロカーボン系ラジカルがホール底に到達している可能性が考えられる。

AR = 40 では AR = 0 に比べホール底に到達するフルオロカーボン系ラジカル量は少なく、常時 SiO<sub>2</sub> 膜表面にそれらラジカルが供給される AR = 0 に比べ SiO<sub>2</sub> 膜の ER のラジカル量に対する依存性は大きくなる。そのために AR = 40 では DR に対する SiO<sub>2</sub> 膜の ER の差が AR = 0 に比べ大きくなり、DR に対する SiO<sub>2</sub> 膜の ER の減少率が AR = 0 よりも大きくなったと考えられる。

以上の結果から、図 4.5-3 に示した DR に依存した AR に対する SiO<sub>2</sub> 膜の ER の減少は、ホール底へ到達する（特にフルオロカーボン系の）中性ラジカルとイオンの AR 依存性の違い、つまり中性ラジカルはイオンに比べてホール内への入射角が大きいかつ表面吸着確率が高いためにホール底へ到達しにくいことと、ホール底へ到達するイオンの組成（特に含有 F 元素量）の違いによって理解できる。この結果によって、今後三次元 NAND 型フラッシュメモリで必要とされる AR ≥ 100 の HAR 加工におけるシリコン絶縁膜の ER は、HAR 形状の底面に到達するイオンの組成に強く影響されることが示された。これより一般的なパルス変調プラズマを用いた HAR 加工では、パルス変調プラズマにおける時間に依存したイオン組成の変化に注意してプロセスを構築することが重要である。

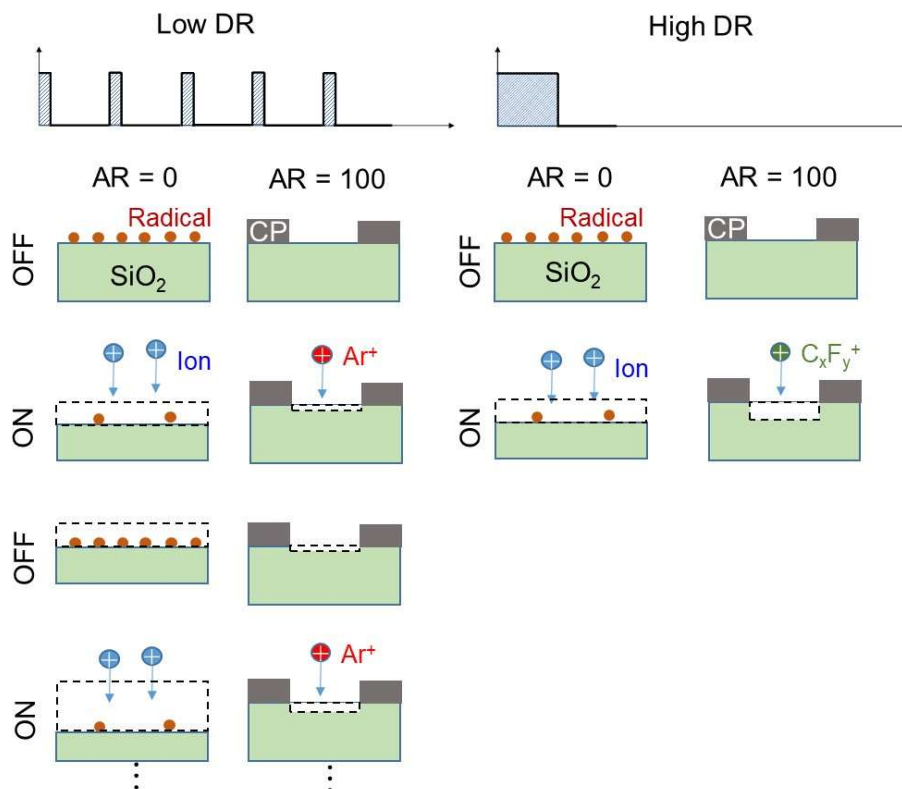


図 4.5-5 低 DR と高 DR のそれぞれにおける AR = 0 と AR = 100 での SiO<sub>2</sub> 膜のエッチングの様子を示した模式図。

## 第 4.6 節 まとめ

シリコン絶縁膜の HAR 加工に用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の時間変化について、パルス ON 初期のイオン組成がパルス ON 直後の  $T_e$  によって決定されるモデルの妥当性が評価された。評価ではパルス ON 直後の  $T_e$  がパルス OFF 期間 ( $T_{\text{off}}$ ) に残留した荷電粒子密度に依存して変化する (荷電粒子密度が小さいほど次のパルス ON 時に電極間にかかる電界が強くなり、より高  $T_e$  の電子が生成される) ことから、パルス OFF 中の正負イオンの消滅時定数に基づいて  $T_{\text{off}}$  を 200, 500, 1000  $\mu\text{s}$  で変化されてパルス ON 直後の  $T_e$  が変化され、 $T_e$  に依存したパルス ON 初期のイオン組成が計測された。またプラズマ中の  $n_e$  と Ar (750.4 nm) 発光強度 ( $I_{\text{Ar}}$ ) の時間依存性から、 $T_e$  に強く依存する  $I_{\text{Ar}}$  と  $n_e$  の比 ( $I_{\text{Ar}}/n_e$ ) を用いて  $T_e$  の時間依存性が定性的に評価された。その結果、 $T_{\text{off}}$  が長いほど、つまりパルス OFF 期間中に残留したイオン量が少ないほど、パルス ON 直後ではより高い  $T_e$  の電子が生成された。さらにパルス ON 直後の  $T_e$  が高いほど電子エネルギーに依存した各イオンの生成レートに基づいてパルス ON 初期では Ar<sup>+</sup> イオンの組成比が高くなり、 $T_{\text{off}}$  に対する  $T_e$  と Ar<sup>+</sup> イオン組成比の挙動が定性的に一致した。これよりパルス ON 初期におけるイオン組成は、パルス ON 直後の  $T_e$  に依存して変化することが実験的に明らかになった。さらにパルス ON 初期のイオン組成は、 $T_e$  つまり電離生成レートの違いに基づいて決定され、この違いは放電ガス密度およびイオン化断面積の違い、本質的には各イオンのイオン化断面積の閾値エネルギーと傾きの違いによるものであり、異なるガス種を用いたパルスプラズマにおいて普遍的に起こり得ることが明らかになった。

$n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降のイオン組成変化の機構を明らかにするため、パルス ON 中の 5 つの主要なイオン種 (Ar<sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>) の時間に依存した挙動が、ゼロ次元粒子バランスモデルに基づいたルンゲ・クッタ法を用いた数値解析シミュレーションにより詳細に調べられた。モデルではイオンの電子衝突電離による生成過程に加え、壁への拡散消滅過程、さらに気相反応による生成および消滅過程が考慮された。数値解析シミュレーションの結果、計算結果は実験結果を非常によく再現し、各イオンにおける拡散消滅時定数 ( $\tau_{\text{loss}}^i$ ) は、電気負性度 ( $\alpha = n_-/n_e$ ) を考慮した両極性拡散係数に基づいてイオン質量数平方根にほぼ比例して増加することが確認された。これよりパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> プラズマの  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降、すなわち  $T_e$  と  $n_e$  が定常状態になってからのプラズマ中のイオン組成は、電子衝突電離によるイオン生成レート、 $\alpha$  およびイオンの質量に依存した両極性拡散、イオン-イオン再結合、イオン-分子反応によるイオン消滅レートによって変化することが明らかになった。さらにイオン組成の時間変化に対する  $\alpha$  の影響が、HF 電力

( $P_{HF}$ ) の変化 (放電電力の増加で  $n_e$  は増加し,  $C_4F_8$  ガスの解離が促進されて解離性電子付着による負イオン生成が抑制され  $\alpha$  が低下する) によって調べられた. その結果,  $P_{HF}$  の増加によって生じた  $\alpha$  の低下と考えらる要因によって, イオンの  $\tau_{loss}^i$  の低下すなわちイオン組成の過渡時間の低下が観測された. これより本研究のような電気負性パルスプラズマ中の正イオンの  $\tau_{loss}^i$  は,  $\alpha$  に依存することが示唆された.

パルス変調 Ar/ $C_4F_8$ / $O_2$  DF-CCP を用いて, イオン組成の時間変化が  $SiO_2$  膜の HAR 加工に及ぼす影響について, AR が異なる多数のホールが形成された鉛ガラス製の CP を使用して調べられた. その結果, 低 AR (AR = 0, 40) では  $Ar^+$  イオン比率が高いほど ER が速く, 高 AR (AR = 100) ではフルオロカーボン系イオン比率が高いほど ER が速くなった. この AR に対する  $SiO_2$  膜の ER の挙動は, ホール底へ到達する (特にフルオロカーボン系) 中性ラジカルとイオンの AR 依存性の違い, すなわち中性ラジカルはイオンに比べてホール内への入射角が大きくかつ表面吸着確率が高いためにホール底へ到達しにくいことと, ホール底へ到達するイオンの組成が異なることによって理解され, AR  $\geq$  100 の HAR 加工における  $SiO_2$  膜の ER はイオンの組成 (特に F 元素の含有量) に強く依存することが明らかになった.

これまでの報告例から, 一般的にフルオロカーボンガスを用いた高バイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加下の RIE における  $SiO_2$  膜の ER は, 中性ラジカルの被覆率, イオンのフラックスおよびイオンのエネルギーに依存すると考えられるが, 本研究の結果から三次元 NAND フラッシュメモリの製造で使用されるようなシリコン絶縁膜 ( $SiO_2$  膜の単層や  $SiO_2/Si_3N_4$  膜の積層) のパルス変調プラズマを用いた HAR 加工 (少なくとも AR  $\geq$  100) においては, バルクプラズマ中のイオンの組成を把握し, パルス ON 時間に依存して変化する加工形状底のエッチング面に到達するイオンの組成に注意してプロセスを最適化することが非常に重要であることが改めて実験的に示された. 一方で,  $Si_3N_4$  膜の ER も中性ラジカルの被覆率, イオンのフラックスおよびイオンのエネルギーに依存すると考えられるが, 三次元 NAND 型フラッシュメモリの HAR 加工に用いられる Ar/ $CH_2F_2$ / $O_2$  ガスを用いた DF-CCP において, HAR 加工に要求される高バイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加下における  $Si_3N_4$  膜の表面反応機能は十分に調べられていない.

そこで次章では, Ar/ $CH_2F_2$ / $O_2$  ガスを用いた DF-CCP において, HAR 加工に要求されるような高いバイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加下における  $Si_3N_4$  膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構が, バイアス電圧に依存した  $Si_3N_4$  膜の ER と  $SiO_2$  膜のそれと比較および様々な表面分析手法を用いて詳細に調べた結果について述べる.

## 参考文献

- [1] S. Kuboi, H. Kato, Y. Seki, H. Suzuki, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SI1003 (2023).
- [2] S. Voronin, M. Alexander, and J. W. Bradley, *Meas. Sci. Technol.* **15**, 2375 (2004).
- [3] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, J. I. Colonell, and S. Samukawa, *J. Appl. Phys.* **86**, 4813 (1999).
- [4] M. Meyyappan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2122 (1996).
- [5] S. Ashida, C. Lee, and M. A. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2498 (1995).
- [6] A. Kono, M. Konishi, and K. Kato, *Thin Solid Films* **407**, 198 (2002).
- [7] S. Samukawa, H. Ohtake, and T. Mieno, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3049 (1996).
- [8] T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 139 (1996).
- [9] I. Sauer, L. G. Christophorou, and J. G. Carter, *J. Chem. Phys.* **71**, 3016 (1979).
- [10] D. J. Economou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 303001 (2014).
- [11] D. Smith, and M. J. Church, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **19**, 185 (1976).
- [12] S. Ashida, and M. A. Lieberman, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 854 (1997).
- [13] L. J. Puckett, and W. C. Lineberger, *Phys. Rev. A* **1**, 1635 (1970).
- [14] E. Stoffels, W. W. Stoffels, D. Vender, M. Kando, G. M. W. Kroesen, and F. J. de Hoog, *Phys. Rev. E* **51**, 2425 (1995).
- [15] T. M. Miller, J. F. Friedman, and A. A. Viggiano, *J. Chem. Phys.* **120**, 7024 (2004).
- [16] A. Kono, and K. Kato, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 495 (2000).
- [17] W. C. Lineberger, and L. J. Puckett, *Phys. Rev.* **186**, 116 (1969).
- [18] N. Sirse, T. Tsutsumi, M. Sekine, M. Hori, and A. R. Ellingboe, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 035025 (2020).
- [19] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, J. I. Colonell, and S. Samukawa, *J. Appl. Phys.* **86**, 4813 (1999).
- [20] A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier, and Ch. Hollenstein, *J. Appl. Phys.* **75**, 1340 (1994).
- [21] A. Agarwal, S. Rauf, and K. Collins, *J. Appl. Phys.* **112**, 033303 (2012).
- [22] S. H. Bauer, and S. Javanovic, *Int. J. Chem. Kinet.* **30**, 171 (1998).
- [23] A. Yokoyama, K. Yokoyama, and G. Fujisawa, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 106 (1995).
- [24] H. Toyoda, M. Iio, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3730 (1997).

- [25] G. I. Font, W. L. Morgan, and G. Mennenga, *J. Appl. Phys.* **91**, 3530 (2002).
- [26] H. Hayashi, S. Morishita, T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Noda, H. Nakagawa, S. Kobayashi, M. Inoue, and T. Hoshino, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2557 (1999).
- [27] M. T. Radtke, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1038 (2003).
- [28] S. Feil, T. D. Märk, A. Mauracher, P. Scheier, and C. A. Mayhew, *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 41 (2008).
- [29] M. M. Bibby, and G. Carter, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2455 (1963).
- [30] N. Sirse, T. Tsutsumi, M. Sekine, M. Hori, and A. R. Ellingboe, *J. Phys. D.* **50**, 335205 (2017).
- [31] C. Q. Jiao, A. Garscadden, and P. D. Haaland, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 121 (1998).
- [32] G. I. Font, W. L. Morgan, and G. Mennenga, *J. Appl. Phys.* **91**, 3530 (2002).
- [33] S. Rauf, and P. L. G. Ventzek, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 14 (2002).
- [34] A. V. Vasenkov, X. Li, G. S. Oehrlein, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 511 (2004).
- [35] G. Kokkoris, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 195211 (2008).
- [36] D. Vender, W. W. Stoffels, E. Stoffels, G. M. W. Kroesen, and F. J. de Hoog, *Phys. Rev. E* **51**, 2436 (1995).
- [37] A. J. Lichtenberg, V. Vahedi, M. A. Lieberman, and T. Rognlien, *J. Appl. Phys.* **75**, 2339 (1994).
- [38] A. Kono, and Y. Ohya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1365 (2000).
- [39] M. Moriyama, N. Nakahara, A. Mitsuya, H. Suzuki, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SJJB03 (2020).
- [40] S. Kuboi, H. Kato, Y. Akatsuka, H. Suzuki, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 016001 (2024).
- [41] S. Huang, C. Huard, S. Shim, S. K. Nam, I.-C. Song, S. Lu, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **37**, 031304 (2019).
- [42] G. Kokkoris, E. Gogolides, and A. G. Boudouvis, *J. Appl. Phys.* **91**, 2697 (2002).
- [43] M. H. Jeon, A. K. Mishra, S.-K. Kang, K. N. Kim, I. J. Kim, S. B. Lee, T. H. Sin, and G. Y. Yeom, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 1830 (2013).
- [44] N. H. Kim, M. H. Jeon, T. H. Kim, and G. Y. Yeom, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 8667

(2015).

- [45]堀池 靖浩, 電学論 A **117**, 999 (1997).
- [46]T. Shimada, T. Yagisawa, and T. Makabe, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8876 (2006).
- [47]D. Zhang, and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 524 (2001).
- [48]M. Schaepkens, and G. S. Oehrlein, J. Electrochem. Soc. **148**, C211 (2001).
- [49]G. H. Yang, S. W. Oh, E. T. Kang, and K. G. Neoh, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1955 (2002).
- [50]K. Nishikawa, H. Ootera, S. Tomohisa, and T. Oomori, Thin Solid Films **374**, 190 (2000).
- [51]A. L. Magna, and G. Garozzo, J. Electrochem. Soc. **150**, F178 (2003).
- [52]Y. Hikosaka, H. Hayashi, M. Sekine, H. Tsuboi, M. Endo, and N. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4465 (1999).
- [53]M. Sekine, Appl. Surf. Sci. **192**, 270 (2002).
- [54]K. Karahashi, K. Yanai, K. Ishikawa, H. Tsuboi, K. Kurihara, and M. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1166 (2004).
- [55]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).
- [56]H. Kokura, and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 2847 (2000).
- [57]C. Suzuki, K. Sasaki, and K. Kadota, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 5763 (1998).
- [58]B. A. Cruden, K. K. Gleason, and H. H. Sawin, J. Appl. Phys. **89**, 915 (2001).
- [59]K. Kubota, H. Matsumoto, H. Shindo, S. Shingubara, and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2119 (1995).



## 第 5 章 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構

### 第 5.1 節 はじめに

本章では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と SiO<sub>2</sub> 膜が交互に積層された三次元 NAND 型フラッシュメモリの高アスペクト比 (HAR: High Aspect Ratio) 加工に用いられる Ar, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> ガス [1,2] を使用した Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において、HAR 加工に必要な高バイアス電圧 (> 1000 V) 印加下での印加バイアス電圧に依存した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面反応機構が SiO<sub>2</sub> 膜とのエッチレート (ER: Etch Rate) との比較と様々な表面分析手法によって詳細に調べられた結果を述べる。HAR 加工において Ar, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ガスは、それぞれ重イオン照射、カーボン保護膜形成や水素 (H) を利用した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のエッチング [3]、過剰なカーボン堆積膜の堆積抑制に用いられている。第 5.2 節では Ar/O<sub>2</sub> または Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および SiO<sub>2</sub> 膜の ER の V<sub>pp</sub> (下部 RF 電極に印加される peak to peak 電圧) 依存性を評価した結果を述べる。第 5.3 節では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER の V<sub>pp</sub> に依存した挙動をもとに、Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面反応機構を明らかにするため、RIE 前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面における元素組成や元素結合状態、元素の深さ方向分布、改質層の膜厚がそれぞれ X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)、透過型電子顕微鏡法 (TEM: Transmission Electron Microscopy) によって計測された結果を述べる。第 5.4 節では V<sub>pp</sub> に依存した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の組成との関係から、Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いたエッチングプロセスにおける Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構を考察する。第 5.5 節では本章のまとめを述べる。

### 第 5.2 節 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜エッチレートのバイアス電圧依存性

評価では図 2.4.1-1 で示した DF-CCP 装置が用いられ、反応容器内に Ar/O<sub>2</sub> または Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスがそれぞれ 94/20 または 94/39/20 sccm で導入された。どちらのガス条件においても容器内圧力は 2.4 Pa に保持され、反応容器の接地された上部電極と側壁と RF が印加された下部 RF 電極の温度は、装置に内蔵されたヒーターと循環チラーによってそれぞれ 100, 70, 20 °C に保持された。本装置では HF (100 MHz) 電力と LF (3.2 MHz) 電力が二周波重畳にて装置内に設置された下部 RF 電極に供給されてプラズマが生成された。本

研究で用いた DF-CCP 装置では、プラズマ中のイオンと電子のプラズマ周波数の違い（第 1 章の第 1.3.2 項）から、HF と LF の印加電力によってそれぞれプラズマ密度（電子密度）と基板に入射するイオンのエネルギー（下部 RF 電極の自己バイアス電圧）を独立に制御することが可能である[4]。そこで本研究でのエッチング評価においては、プラズマ生成のための HF 電力が 300 W に固定され、基板へ入射するイオンのエネルギーを左右する LF 電力の変化によって下部 RF 電極に印加される peak to peak 電圧 ( $V_{pp}$ ) が 710–4890 V の範囲で変化された。

評価に用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  のブランケット膜は、直径 300 mm の Si ウエハ上にそれぞれ低圧化学気相成長 (LP-CVD: Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) とプラズマ励起化学気相成長 (PE-CVD: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) によって膜厚がそれぞれ 200 nm と 800 nm で成膜され、加工評価はすべてこれら膜が成膜された 300 mm の Si ウエハを用いて、処理時間 30 s で実施された。各膜の時間平均の ER は、RIE 前後の 300 mm Si ウエハの中央付近の膜厚が第 2 章の第 2.4.2 項で示した分光エリプソメトリー (SE: Spectroscopic Ellipsometry) によって計測され、処理時間から算出された。ここでウエハ面内における ER の均一性は数%程度であり、ER に及ぼす ER の面内ばらつきの影響は非常に小さいことが事前に確認された。

図 5.2-1(a)と 5.2-1(b)にそれぞれ  $\text{Ar}/\text{O}_2$  または  $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  ガスを用いた RIE における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  膜の ER の  $V_{pp}$  依存性を示す。図 5.2-1(a)より、 $\text{Ar}/\text{O}_2$  ガスを用いた RIE における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  膜の ER は、 $V_{pp}$  の増加すなわちイオンのエネルギーの増加にほぼ比例して増加した。これはシリコンと化学的に反応しやすいハロゲン系の元素が導入されていないため、主にスパッタリングによって引き起こされると考えられる。したがって、 $\text{Ar}/\text{O}_2$  ガスにおける  $V_{pp}$  の増加に伴う ER の増加は、イオンエネルギーの増加に伴うスパッタ収率の増加に起因する。図 5.2-1(b)より、 $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  ガスを用いた  $\text{SiO}_2$  膜の ER は、図 5.2-1(a)で  $\text{Ar}/\text{O}_2$  ガスを用いた場合に観察された ER の挙動や  $V_{pp}$  の増加に伴って  $\text{SiO}_2$  膜の ER が増加する過去の報告例[5–7]と同様に  $V_{pp}$  に対してほぼ線形に増加した。一方、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER は  $V_{pp}$  の増加とともに減少し、その後  $V_{pp} \geq 3630$  V では  $\text{SiO}_2$  膜とほぼ同等の ER で増加した。これまでの  $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{O}_2$  ガスを用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜エッチングの研究は、本研究よりも低い  $V_{pp}$  における結果であり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER は  $V_{pp}$  の増加とともに増加することが報告されている [8,9]。したがって、本研究で観察されたこのような  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER の挙動を示す報告例は筆者が知る限り無い。図 5.2-1(b)に示すように、低  $V_{pp}$  の領域では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER は  $\text{SiO}_2$  膜のそれよりも速かった。これは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜では  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ガスに含まれる H 元素によって、 $\text{NH}_x$  や  $\text{HCN}$  な

どの揮発性が高い反応生成物が形成されるためである[10,11].

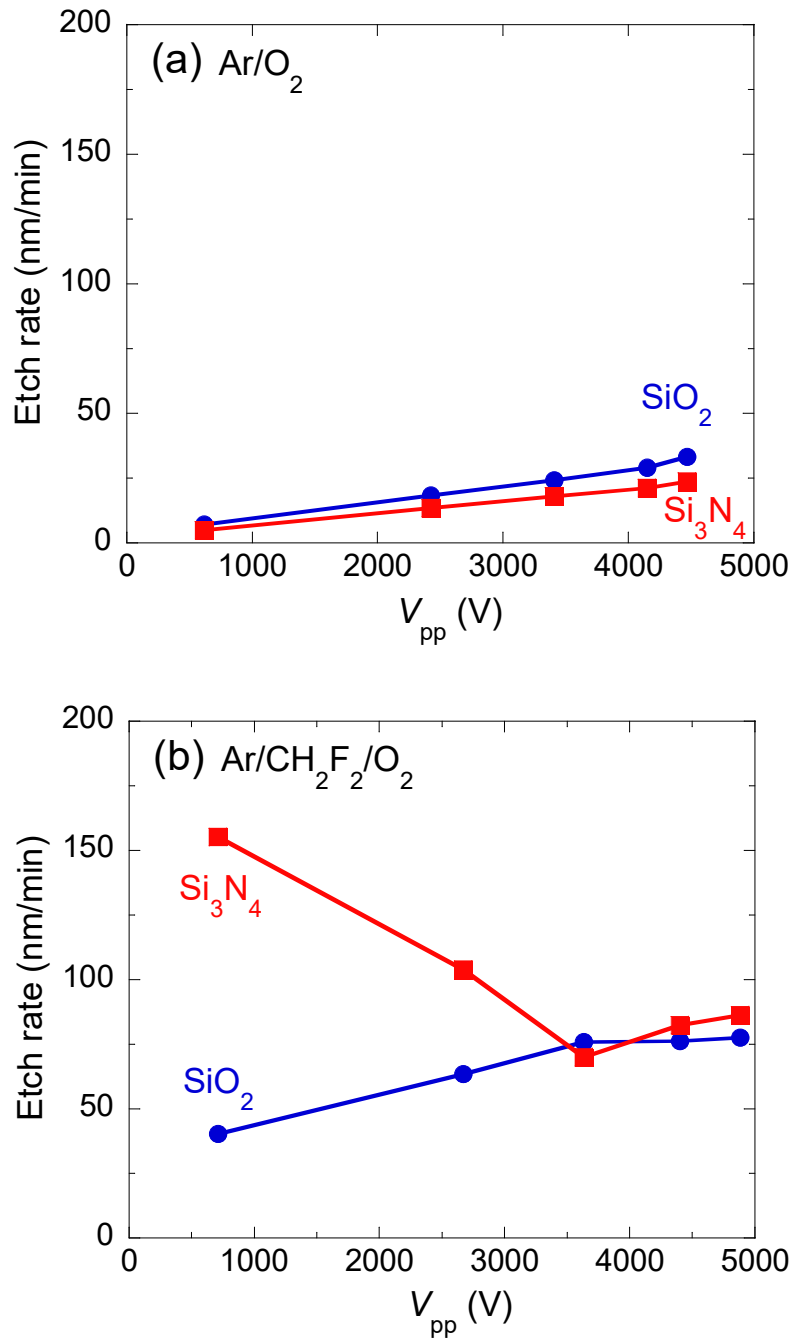


図 5.2-1 (a)Ar/ $O_2$ または(b)Ar/ $CH_2F_2/O_2$ ガスを用いた RIE における  $Si_3N_4$  と  $SiO_2$  膜の ER の  $V_{pp}$  依存性.

### 第 5.3 節 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における RIE 後のシリコン窒化膜の表面分析

図 5.2-1(b)で観察された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の ER 低下の要因として、一般的に C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> や CHF<sub>x</sub> ガスを用いた RIE において Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面に形成されるフルオロカーボン系 (FC: Fluorocarbon) 膜[6,12,13]やアンモニウム塩層[14-16]によってエッチングが阻害された可能性が考えられる。そこで、RIE 前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面を構成している元素の組成と結合状態が、第 2 章の第 2.4.3 項で説明した XPS にて計測された。

図 5.3-1(a)–5.3-1(d)に Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE 前後における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の XPS で計測されたそれぞれ C 1s, N 1s, Si 2p のナロースペクトルおよび元素組成比の V<sub>pp</sub> 依存性を示す。尚、図 5.3-1(d)において RIE 前のイニシャルの Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の元素組成比は Y 軸上にプロットされている。図 5.3-1(a)と 5.3-1(b)より、FC 膜およびアンモニウム塩層に関連する C–F<sub>x</sub> 結合[17]および N–H 結合[14]に起因するスペクトルは観測されなかった。このことから V<sub>pp</sub> の増加に伴う Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER の減少は、FC 膜やアンモニウム塩層のようなエッチング阻害層に起因するものではないことが理解できる。図 5.3-1(c)より、V<sub>pp</sub> の増加とともに Si–N 結合[18,19]に起因するスペクトル強度は減少し、Si–O 結合[18,19]に起因するスペクトル強度は増加した。このことは V<sub>pp</sub> の増加とともに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中の Si–N 結合量が減少し Si–O 結合量が増加、つまり Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中の窒素 (N) 元素が除去されかつ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面が酸素 (O) 元素によって酸化されたことを示している。図 5.3-1(d)の RIE 前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面における元素組成比の V<sub>pp</sub> 依存性から、V<sub>pp</sub> の増加とともに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中のケイ素 (Si) と N 元素が減少し、それらの元素とは対照的に O、炭素 (C)、フッ素 (F) 元素は増加した。これら XPS 分析の結果から、Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE では V<sub>pp</sub> つまりイオンエネルギーの増加に従って RIE 中に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面から N 元素が除去され、RIE 中に酸素系のイオン、ラジカルまたはガスによって、あるいは RIE 後の大気暴露によって表面が酸化された改質層が形成されることが示された。ここで Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RIE 中または RIE 後の酸化については、次に示す RIE 後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中の元素分布の深さ方向依存性と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と SiO<sub>2</sub> 膜との ER の関係から議論する。

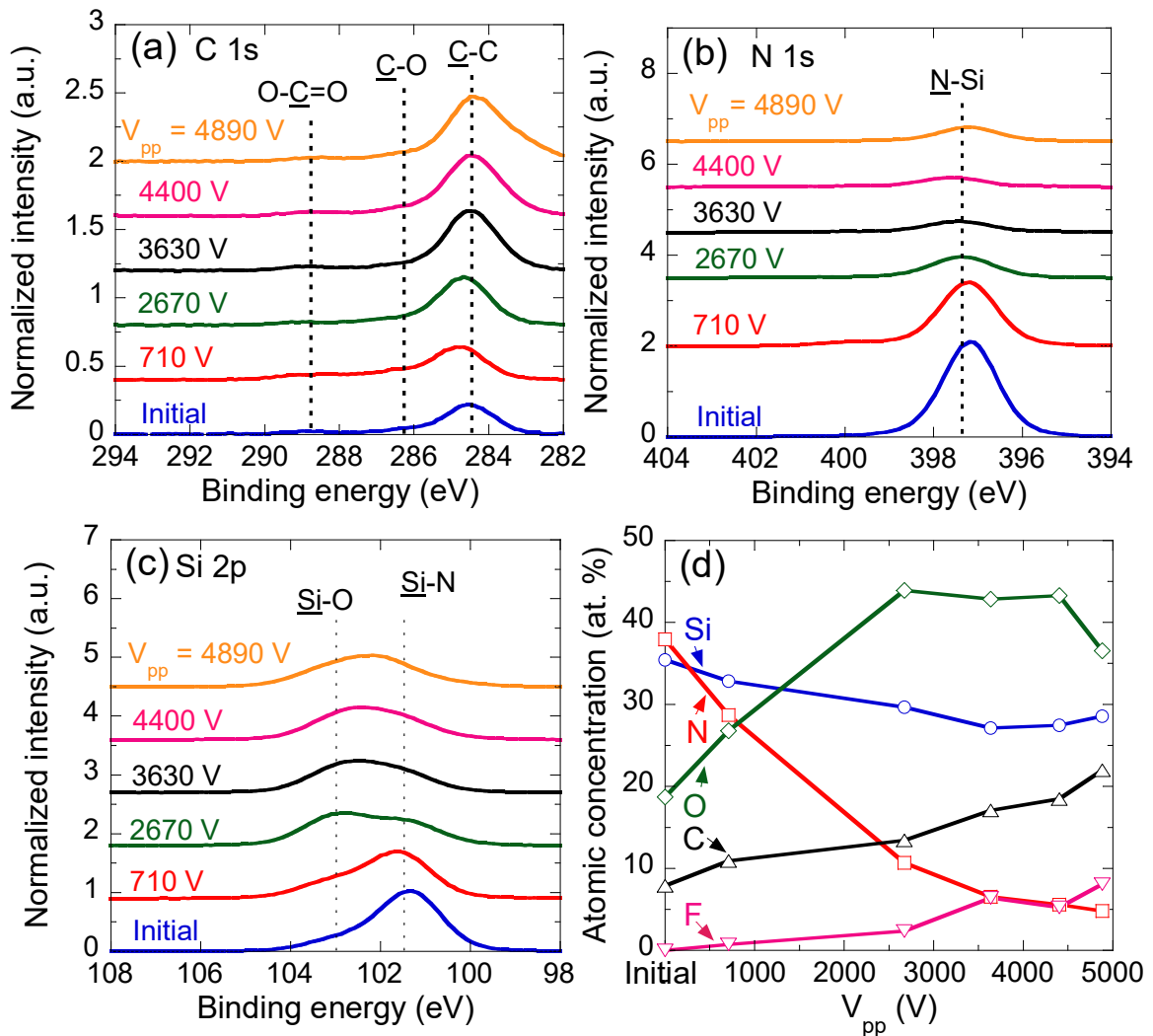


図 5.3-1 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE 前後における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の XPS で計測されたそれぞれ(a)C 1s, (b)N 1s, (c)Si 2p ナROWSPEKTRUおよび(d)元素組成比の $V_{pp}$ 依存性。

次に Ar/O<sub>2</sub> または Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いて  $V_{pp}$  が 3500 V 付近の条件でエッチングされた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中における N および O 元素分布の深さ方向依存性が、ToF-SIMS によって計測された。ToF-SIMS 計測では、試料表面に表面スパッタリングのための Cs<sup>+</sup> イオン (加速電圧: 0.5 kV, イオン電流: 50 nA) 照射と試料表面から 2 次イオン放出のための 1 次 Bi<sub>3</sub><sup>2+</sup> イオン (加速電圧: 30 kV, イオン電流: 0.35 pA) 照射を交互に行いながら、試料表面から放出される Si<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup> の 2 次イオン検出強度を計測した。さらに表面に形成される改質層の  $V_{pp}$  に対する厚さが、TEM にて観察された。

図 5.3-2(a)–5.3-2(c) に ToF-SIMS で測定された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中におけるそれぞれ N, O, C 元素に関連する Si<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup> の 2 次イオン検出強度の深さ依存性を示す。図 5.3-2(a)–5.3-

2(c)から Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE 後では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面近傍で N 元素濃度が低下して O と C 元素濃度が増加しており、この結果は図 5.3-1(a)–5.3-1(d)の XPS 計測した結果から推察された RIE 後の表面近傍に改質層が形成されることを裏付けている。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面に形成される改質層の厚さを N 元素が減少した深さと定義し、図 5.3-2(a)から Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE 後に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面に形成される改質層の厚さは約 6 nm であった。この改質層の厚さは、SRIM/TRIM プログラムを用いて計算された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 (膜密度: 3.1 g/cm<sup>3</sup>) に垂直入射する 3.6 keV の Ar<sup>+</sup> イオンの侵入深さとほぼ同等であり、これによってこの改質層の厚さの妥当性が確認された。Ar/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE 後の改質層の厚さは約 18 nm であり、Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスの場合よりも厚く、最表面 (< 12.5nm) の N 濃度は検出下限以下であった。これはハロゲン系元素を含まない Ar/O<sub>2</sub> ガスでは Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスに対し ER が非常に遅いために、プラズマからのイオン照射に晒される時間が長く、このため多くの N 元素が除去されたと考えられる。これにより Ar/O<sub>2</sub> ガスでは Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスに対し最表面に N 元素濃度が非常に低く膜密度が低い層が形成され、プラズマから照射されたイオンがより深く注入されることで、改質層が Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスに対して厚く形成されたと考えられる。図 5.3-2(c)より、C 元素を含まない Ar/O<sub>2</sub> ガスでは Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中において C 元素の顕著な増加は観測されなかった。このことから、Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスでは CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ガスから生成された C 含有イオン (CHF<sub>2</sub><sup>+</sup> や CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> イオン [20]) からの C が RIE 中に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中に注入され、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の深さ約 25 nm に渡って混入されたと考えるのが妥当であり、RIE 後の大気暴露によって大気中に含まれる C 元素がこの深さまで侵入したとは考えにくい。このことと、図 5.2-1(b)の Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE では V<sub>pp</sub> ≥ 3630 V において Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が SiO<sub>2</sub> 膜のそれとほぼ同等になったことから、O 元素も RIE 中に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中に混入され、それによって Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面が酸化されたと考えるのが妥当である。図 5.2-1(a)の Ar/O<sub>2</sub> ガスにおいても Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面が酸化されることで、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が SiO<sub>2</sub> 膜のそれとほぼ同等で増加したと考えられる。Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE において、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の N 元素は、プラズマ中の Ar, C, O, H 元素を含むイオンが注入されることにより、N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の反応生成物として深さ数 nm に渡って除去されたと考えられる [21]。

図 5.3-2(d)に Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いて V<sub>pp</sub> が 3630 V でエッチングされた後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の断面 TEM 観察像を示す。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面においてバルク Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜に比べてコントラストの明るい層が観察され、その厚さは ToF-SIMS で測定された N 元素が減少した改質層の厚さとほぼ同等であった。このことから TEM 観察によって Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面に形成される改質層の厚さが同定可能なことが理解できる。ここで、改質層は N 元素が除去され膜密度が低

下したために、TEM 観察において周囲のバルク  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜に比べて改質層では計測用の電子線が膜中を透過しやすくなるために明るく観察されたと考えられる。

これまでの結果から  $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  ガスを用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の RIE では、RIE 中に  $V_{pp}$  の増加に依存して  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜表面の N 元素がより多く除去され、プラズマ中の酸素種によってより多く酸化された改質層が形成されることが示された。この改質層の形成によって図 5.2-1(b) で示された  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER が決定されることが予想できる。次にこの改質層の厚さや組成に対する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER の関係を調べ、このエッチングプロセスにおける  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の印加バイアス電圧に対する表面反応機構を明らかにする。

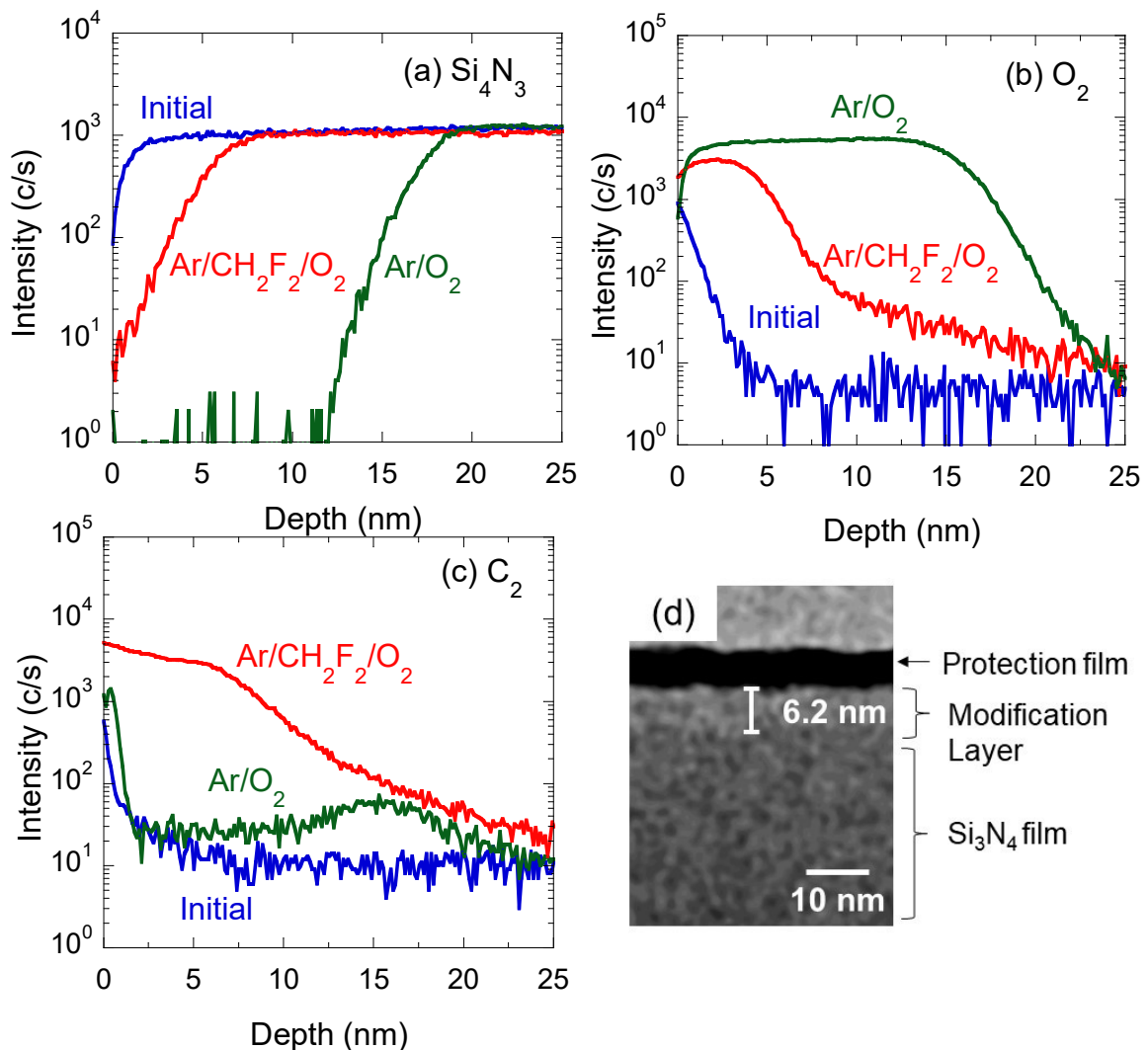


図 5.3-2  $\text{Ar}/\text{O}_2$  または  $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  ガスを用いて  $V_{pp}$  が 3500 V 付近でエッチング後の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜中における ToF-SIMS で測定されたそれぞれ N, O, C 元素に関連した (a)  $\text{Si}_4\text{N}_3$ , (b)  $\text{O}_2$ , (c)  $\text{C}_2$  の 2 次イオン検出強度の深さ依存性, (d)  $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  ガスを用いた  $V_{pp}$  が 3630 V で RIE 後の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜表面の断面 TEM 像。

## 第 5.4 節 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構

図 5.4-1(a)と 5.4-1(b)に Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RIE 後において, TEM で観察された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面に形成される改質層の厚さの  $V_{pp}$  依存性と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER の XPS で計測された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の O と N の元素組成比  $[O/(O+N)]$  で表した酸化率依存性を示す. 尚,  $O/(O+N)$  の値は図 5.3-1(d)で示した XPS で計測された値を用いて導出された. 図 5.4-1(a)より, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面に形成される改質層の厚さは  $V_{pp}$  の増加に伴い  $V_{pp}$  が 3630 V まで増加し, その後  $V_{pp} \geq 3630$  V で減少した.  $V_{pp}$  が 3630 V までは  $V_{pp}$  の増加つまりイオンエネルギーの増加に伴って Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中へ侵入するイオンの深さが増加したためと考えられる.  $V_{pp} \geq 3630$  V ではさらにイオンのエネルギーが増加し, これによって改質層の ER が増加したことで改質層の膜厚が減少したと考えられる. この結果から図 5.2-1(b)で観察された Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた RIE の  $V_{pp} \geq 3630$  V において, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が増加したのはイオンのエネルギーの増加によって改質層の ER が増加したためと考えられる. 図 5.4-1(b)より  $V_{pp}$  が 3630 V までは Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の酸化率が大きく増加し, それに従って Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER も大きく低下した. さらに  $V_{pp} \geq 3630$  V では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面の酸化率と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER の大きな変化は観察されなかった. これらの結果と, 図 5.2-1(b)において  $V_{pp} \geq 3630$  V の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が SiO<sub>2</sub> 膜の ER とほぼ同等の値で増加したことから, Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RIE では  $V_{pp}$  つまりイオンエネルギーの増加に伴って RIE 中に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の N 元素が除去され酸化率が徐々に高くなり, 改質層の組成が SiO<sub>2</sub> 膜の組成に徐々に近づくことで Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が低下したと考えられる.  $V_{pp} \geq 3630$  V では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面はほぼ SiO<sub>2</sub> 膜に近い組成に変化し, 通常の  $V_{pp}$  に依存して増加する SiO<sub>2</sub> 膜の ER に従って Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が増加したと考えられる. ここで注意したいのは, 本来, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER は  $V_{pp}$  の増加に伴って増加すると考えられるが, Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスのような特に O<sub>2</sub> ガスを有しかつ高バイアス印加のエッチングプロセスでは, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER は表面の組成変化つまり酸化率に強く影響されるということである. すなわち Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER はイオンやラジカルのフラックスやイオンのエネルギーだけでなく,  $V_{pp}$  に依存した表面の組成変化を考慮して議論する必要がある. 次にこのモデルの妥当性を検証するために, 次に  $V_{pp}$  に依存した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER と表面組成との関係を考察する.



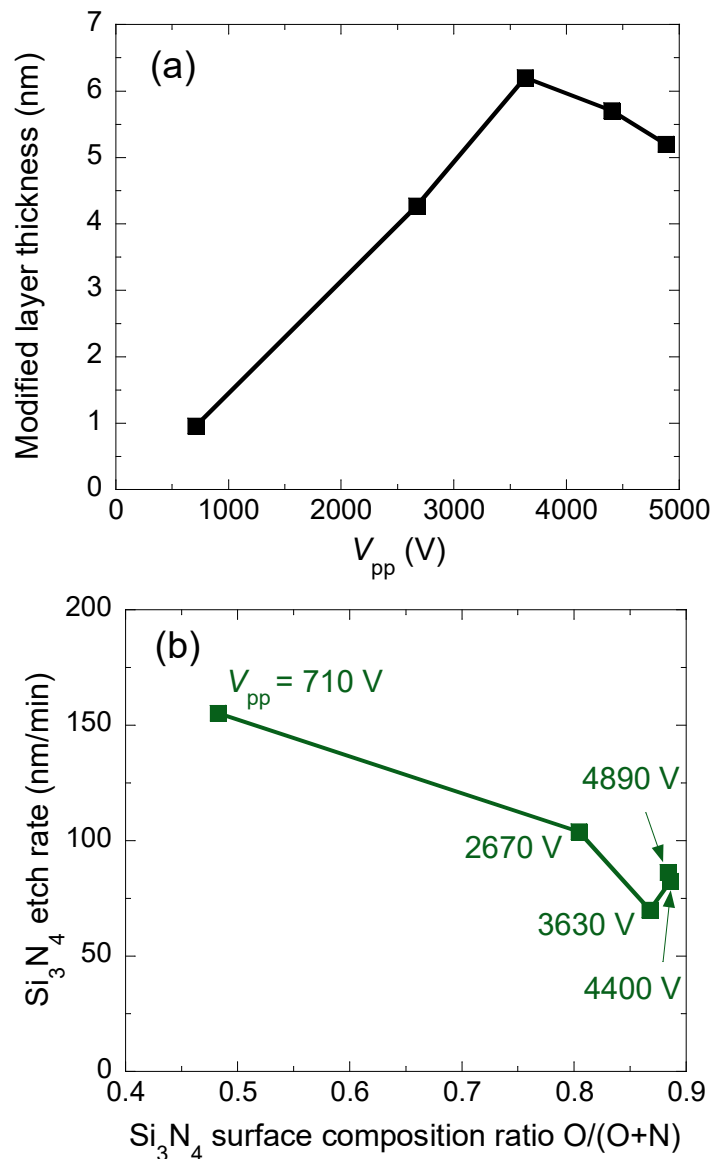


図 5.4-1 Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RIE における

- (a) TEM で観察された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面に形成される改質層の厚さの  $V_{pp}$  依存性,  
 (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER の XPS で計測された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面組成 [O/(O+N)] 依存性.

一般的に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER ( $ER_{Si_3N_4}$ ) はイオンのフラックス ( $I_i$ ), 中性ラジカル種のようなエッチャントの被覆率 ( $\theta_e$ ) および化学的なスパッタによるエッチングイールド ( $Y_i$ ) に比例し[22], 以下のように表される:

$$ER_{Si_3N_4} \propto I_i \theta_e Y_i, \quad (5.4-1)$$

ここで,  $Y_i$  はイオンのエネルギーの平方根 ( $\sqrt{E_i}$ ) に比例し[22], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面の組成つまり

表面に形成される改質層の組成に依存すると考えられる。  $\sqrt{E_i}$  は下部 RF 電極に印加される自己バイアス電圧 ( $\sqrt{V_{DC}}$ ) の平方根に比例しかつ  $V_{DC} \cong V_{pp}/2$  [23,24] の関係から、  $V_{pp}$  の関数として表される。本研究では図 5.4-1(b) より  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER が XPS で計測された O と N の元素組成比である  $O/(O+N)$  値に依存して減少した実験的な事実から、  $Y_1$  は  $[1 - O/(O+N)]$  に比例すると考えられる。さらに HF 電力は一定のためイオン種やプラズマ密度および中性ラジカル密度は LF 電力に対してほぼ一定であり  $\Gamma_i$  と  $\theta_e$  は一定であると仮定すると、  $ER_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  は以下のように再表現される：

$$ER_{\text{Si}_3\text{N}_4} \propto \left(1 - \frac{O}{O+N}\right) \sqrt{\frac{V_{pp}}{2}}, \quad (5.4-2)$$

ここで、  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面がほぼ  $\text{SiO}_2$  膜の組成つまり  $O/(O+N) \sim 1$  になった場合、  $ER_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  は  $\text{SiO}_2$  膜の ER にほぼ一致する。式(5.4-2)より  $ER_{\text{Si}_3\text{N}_4} / \sqrt{V_{pp}/2}$  の値は  $[1 - O/(O+N)]$  に比例する。図 5.4-2 に  $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  ガスを用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の RIE において  $ER_{\text{Si}_3\text{N}_4} / \sqrt{V_{pp}/2}$  の  $O/(O+N)$  依存性を示す。尚、図中の破線は実験データを線形近似した線である。  $ER_{\text{Si}_3\text{N}_4} / \sqrt{V_{pp}/2}$  は  $O/(O+N)$  に依存して線形で減少した。さらに  $V_{pp} \geq 3630$  V における実験値は図 5.4-1 において近接して集中しており、これは  $V_{pp} \geq 3630$  V では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の表面組成がほぼ同等であり、  $V_{pp}$  に依存してほぼ線形に ER が増加することを意味している。これらの結果から、酸素含有フルオロカーボン混合ガスプラズマを用いた高バイアス電圧条件下における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の RIE では、  $\text{SiO}_2$  膜の組成に類似した表面改質層の形成により、バイアス電圧増加とともに  $\text{SiO}_2$  膜と同様のエッチング機構でエッチングされることが明らかになった。

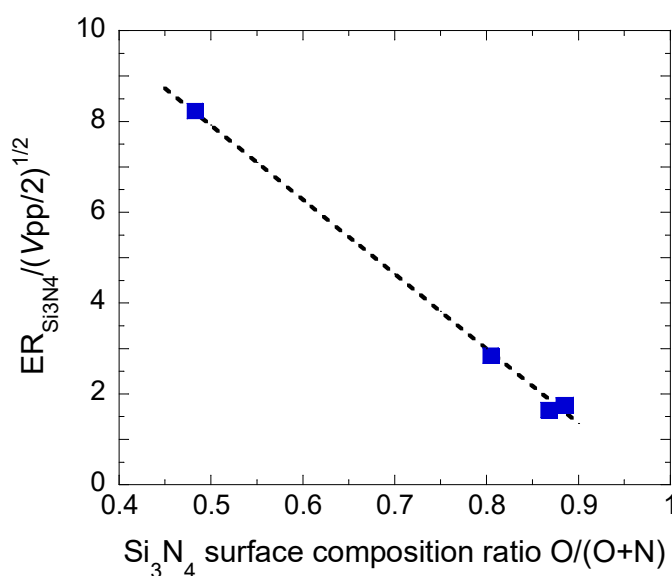


図 5.4-2  $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  RIE における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の  $ER_{\text{Si}_3\text{N}_4} / \sqrt{V_{pp}/2}$  の  $O/(O+N)$  依存性。

## 第 5.5 節 まとめ

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と SiO<sub>2</sub> 膜が交互に積層された三次元 NAND 型フラッシュメモリの HAR 加工に用いられるガス系 (Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) を用いた Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において, HAR 加工に要求される過去の報告例と比較しても高いバイアス電圧 ( $V_{pp}$ : 710–4890 V) 印加下における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の  $V_{pp}$  に依存した表面反応機構が, SiO<sub>2</sub> 膜の ER との比較や様々な表面分析手法によって詳細に調べられた. その結果, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER は SiO<sub>2</sub> 膜の ER で観察されるような  $V_{pp}$  の増加に伴って増加する傾向とは異なり,  $V_{pp}$  の増加とともに減少し,  $V_{pp} \geq 3630$  V では SiO<sub>2</sub> 膜とほぼ同等の ER で増加する挙動を示した. XPS, ToF-SIMS および TEM を用いた表面分析から,  $V_{pp}$  すなわちイオンエネルギーの増加に伴い, RIE 中に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面から N 元素が多く除去され, プラズマ中の酸素種によって表面がより酸化された改質層が形成されることが確認された. このことから, 低い  $V_{pp}$  (710 V) において SiO<sub>2</sub> 膜の ER よりも高かった Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER は,  $V_{pp}$  の増加に伴い表面が徐々に酸化され SiO<sub>2</sub> 膜の組成に近づくことで低下したと結論付けられた.  $V_{pp} \geq 3630$  V では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER は SiO<sub>2</sub> 膜のそれとほぼ同等の値を示したことから,  $V_{pp} \geq 3630$  V では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面が SiO<sub>2</sub> 膜にほぼ近い組成に変化したことが示された. さらに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面に形成される改質層の厚さの  $V_{pp}$  依存性を TEM で観察した結果,  $V_{pp} \geq 3630$  V では改質層の厚さが減少することが確認された. これは高エネルギーイオンの照射によって改質層がエッチングされたためと考えられ,  $V_{pp} \geq 3630$  V では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面が SiO<sub>2</sub> 膜にほぼ近い組成に変化し, 通常の SiO<sub>2</sub> 膜の ER に従って Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が増加したと結論付けられた. これらの議論をもとに過去の報告例から本来 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER は  $V_{pp}$  の増加に伴って増加すると仮定し,  $V_{pp}$  に依存した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER と表面酸化率 [O/(O+N)元素組成比] との関係が詳細に調べられ, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER が  $V_{pp}$  に応じた表面酸化率に強く依存して変化する表面反応機構の妥当性が示された. 以上の結果から, Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ガスを用いた HAR 加工に使用される高バイアス電圧印加下における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RIE では,  $V_{pp}$  つまり基板に照射されるイオンのエネルギーに依存して Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜表面が SiO<sub>2</sub> 膜に類似した組成に改質し, その改質層の組成に応じた ER にてエッチングが進行することが明らかになった. これまでの第 1 章の第 1.4 節で示した C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> や C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ガスの単ガスやそれらと Ar ガスとの混合ガス系を用いた本研究よりも比較的低い  $V_{pp}$  (< 1000 V) における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の ER の挙動 (ER は  $V_{pp}$  の増加とともに増加) と本研究における挙動 (ER は  $V_{pp}$  の増加とともに減少) が異なった要因は, 本研究では高エネルギーイオンの照射により Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜から N 元素が脱離し, さらに O<sub>2</sub> ガスが添加された系であるために, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面組成が深さ数 nm に渡り ( $V_{pp} \geq 3630$  V では SiO<sub>2</sub> 膜にほぼ近い組成に) 変化したためであ

る。すなわちシリコン絶縁膜の HAR 加工に用いられるフルオロカーボンやハイドロフルオロカーボンガスに加え、 $O_2$  ガスを添加した高バイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加の  $Si_3N_4$  膜のエッチングにおいて一般的に起こり得る現象である。また  $Si_3N_4/SiO_2$  膜が等膜厚で積層された HAR 加工を仮定した場合、図 5.2-1(b)に示したそれぞれの膜の ER の  $V_{pp}$  依存性から、 $V_{pp}$  が高いほどトータルのエッチング時間は短くなる。そのため  $Si_3N_4/SiO_2$  積層膜における HAR 加工ではバイアス電圧を増加させることは有効である。

本研究ではブランケット膜で得られた知見ではあるが、前章までの結果から中性ラジカルが到達するようなアスペクト比 (AR: Aspect Ratio)  $AR = 40$  までの HAR 加工においては、同様の機構で  $Si_3N_4$  膜のエッチングが進行すると考えられる。さらに AR が高くなり  $Si_3N_4$  膜の ER のイオン組成依存性が高くなる  $AR \geq 100$  では、前章のプラズマ中の酸素イオンが他の  $C_xF_y$  系イオンに比べ少ない結果を考慮すると、 $Si_3N_4$  膜は高エネルギーイオンの照射により N 元素は脱離するが表面の酸化は起こらずエッチングが進行する可能性が考えられる。一方でプラズマ中のイオン組成はガス流量比にも依存するため、三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造におけるようなフルオロカーボン系ガスと  $O_2$  ガスを用いた高バイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加での  $Si_3N_4$  膜の HAR 加工では、酸素イオンを含めたバルクプラズマ中のイオンの組成比に着目してプロセスを最適化することが重要である。また  $AR \geq 100$  においても酸素ガスによってエッチング面が酸化される可能性が考えられるため、酸素ガスを有しない放電ガス系での RIE 評価またはイオン照射と酸素ガス供給を独立して交互に行うような評価に *In-situ* の表面分析を組み合わせた評価などにより、 $AR \geq 100$  における  $Si_3N_4$  膜のエッチング機構がより詳細にモデル化されると考えられる。

## 参考文献

- [1] Y. Ye, Z.-L. Xia, L.-P. Liu, and Z.-L. Huo, International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT) p1-3 (2018).
- [2] Z. Yang, Y.-A. Chung, S.-Y. Chang, H.-J. Lee, N.-T. Lian, T. Yang, K.-C. Chen, and C. Y. Lu, Annu. SEMI Adv. Semicond. Manuf. Conf. p358-360 (2016).
- [3] M. Fukasawa, A. Kawashima, N. Kuboi, H. Takagi, Y. Tanaka, H. Sakayori, K. Oshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 08HC01 (2009).
- [4] A. Kojima, H. Hayashi, I. Sakai, J. Nishiwaki, A. Takase, M. Ohmura, T. Matsushita, E. Shinomiya, T. Ohiwa, J. Yashiro, S. Himori, and K. Nagaseki, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 6241 (2005).
- [5] K. Yanai, K. Karahashi, K. Ishikawa, and M. Nakamura, J. Appl. Phys. **97**, 053302 (2005).
- [6] M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 26 (1999).
- [7] T. Ito, and K. Karahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **29**, 050601 (2011).
- [8] C. Gatzert, A. W. Blakers, P. N. K. Deenapanray, D. Macdonald, and F. D. Auret, J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 1857 (2006).
- [9] M. Morimoto, M. Matsui, N. Ikeda, K. Koga, and M. Shiratani, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SN1001 (2023).
- [10] N. Kuboi, T. Tatsumi, T. Kinoshita, T. Shigetoshi, M. Fukasawa, J. Komachi, and H. Ansai, J. Vac. Sci. Technol. A **33**, 061308 (2015).
- [11] L. Chen, L. Xu, D. Li, and B. Lin, Microelectron. Eng. **86**, 2354 (2009).
- [12] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 53 (2004).
- [13] V. Kuo, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1702 (1990).
- [14] M. Saito, H. Eto, N. Makino, K. Omiya, T. Homma, and T. Nagatomo, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 5271 (2001).
- [15] J. A. Brewer, and G. W. Miller, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 932 (1983).
- [16] W. R. Knolle, and R. D. Huttemann, J. Electrochem. Soc. **135**, 2574 (1988).
- [17] G. H. Yang, S. W. Oh, E. T. Kang, and K. G. Neoh, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1955 (2002).
- [18] V. A. Gritsenko, S. N. Svitashva, I. P. Petrenko, Yu. N. Novikov, Y. N. Morokov, H.

- Wong, R. W. M. Kwok, and R. W. M. Chan, *Microelectron. Reliab.* **38**, 745 (1998).
- [19] Z. Gan, C. Wang, and Z. Chen, *Surfaces* **1**, 59 (2018).
- [20] Y. Kondo, Y. Miyawaki, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 045202 (2015)
- [21] A. Hirata, M. Fukasawa, J. U. Tercero, K. Kugimiya, Y. Hagimoto, K. Karahashi, S. Hamaguchi, and H. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 066002 (2022).
- [22] A. L. Magna, and G. Garozzo, *J. Electrochem. Soc.* **150**, F178 (2003).
- [23] L. Couédel, and V. Nosenko, *Phys. Rev. E* **105**, 015210 (2022).
- [24] Y. P. Song, D. Field, and D. F. Klemperer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 673 (1990).

## 第 6 章 結論

### 第 6.1 節 本論文の総括と結論

#### 第 6.1.1 項 総括

本論文は三次元 NAND 型フラッシュメモリのような半導体デバイス製造に用いられる高アスペクト比 (HAR: High Aspect Ratio) 加工において、非常に重要なプロセスであるフルオロカーボン系ガスと二周波重畳容量結合型プラズマ (DF-CCP: Dual Frequency Capacitively Coupled Plasma) 装置を用いたシリコン絶縁膜の RIE (Reactive Ion Etching) プロセスに焦点を当て、パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における正イオン (以下、イオンと表記する) 組成の時間に依存した挙動とイオン組成がシリコン酸化 (SiO<sub>2</sub>) 膜の HAR 加工に及ぼす影響、また Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるシリコン窒化 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構についてまとめたものである。

本研究によってシリコン絶縁膜の HAR 加工に使用されるパルス変調プラズマ中におけるイオンの挙動を時分解で計測する手法が確立され、イオンの組成が電離生成レートに基づいて劇的に時間変化しかつ HAR 加工における SiO<sub>2</sub> 膜のエッチレート (ER: Etch Rate) がイオンの組成に強く依存することが明らかになった。また HAR 加工に使用される高バイアス電圧印加下の Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP を用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の RIE において、基板に照射されるイオンのエネルギーに依存して表面が SiO<sub>2</sub> 膜ライクに改質され、その改質層の組成に応じた ER にてエッチングが進行することが明らかになった。以下に各章の総括を述べる。

第 1 章：デジタルトランスフォーメーション (DX: Digital Transformation) が急速に進められている現代社会において、半導体デバイスはあらゆる産業分野に必要不可欠な存在であり、世界各国において最重要戦略物質として注目されている。それにより今後世界における半導体デバイスの需要はますます加速すると予想される。半導体デバイスの中でも三次元 NAND 型フラッシュメモリは、大容量で不揮発性の記憶用半導体デバイスとして人々の生活に活用されている。近年では世界で使用されるデータ量の爆発的な増加に伴い、シリコン絶縁膜である SiO<sub>2</sub>/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の積層構造を用いる本デバイスでは、積層数の増大によりメモリ容量の大容量化が進められている。しかしながら、積層構造中に形成されるホールまたはトレンチ形状のアスペクト比 (AR: Aspect Ratio) はますます高くなり、形状形成に必要とする加工時間の増加による製造コストの増大が大きな課題となっている。一般的にシリコン絶縁膜の HAR 加工にはプラズマを用いた RIE プロセスが用いられる。このため、シ

リコン絶縁膜の加工スピードつまり ER は、ホールまたはトレンチ形状の底におけるエッチング面に供給されるプラズマ中のイオンや中性ラジカルのフラックス・組成，入射イオンのエネルギー，さらに被加工膜の表面状態（膜密度や組成など）に大きく依存する．そのためシリコン絶縁膜の HAR 加工においては，プラズマ中の荷電粒子および中性粒子の挙動さらに被加工膜のエッチング中の表面状態を詳細に計測および理解し，エッチングプロセスを最適化することが望まれている．

本研究では，シリコン絶縁膜の HAR 加工に広く用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において，加工形状の底におけるエッチング面へ供給され反応の前駆体となるイオンに着目し，イオン組成の時間に依存した挙動とイオン組成が HAR の SiO<sub>2</sub> 膜加工に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．さらに SiO<sub>2</sub>/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 積層膜の HAR 加工に用いられるハイドロフルオロカーボンガスと O<sub>2</sub> ガスを使用した Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構を明らかにすることを目的とした．

第 2 章：パルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP におけるイオン組成の挙動解析では，二周波 (HF: 40 MHz, LF: 2 MHz) を用いた DF-CCP 装置が用いられた．プラズマは周波数 1 kHz かつデューティ比 50% で ON/OFF にてパルス変調され，パルス ON 期間におけるプラズマ中のイオン組成が静電エネルギーアナライザ付き四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) を用いて時分解で計測された．計測ではイオン種に対する QMS 検出感度や QMS 内検出遅延時間が正確に較正され，各時刻におけるイオンエネルギー分布 (IED: Ion Energy Distribution) 強度がエネルギー積分されてイオンのフラックスに依存した信号強度が正確に計測された．またプラズマ中のイオンの組成や挙動を決定する重要なパラメータである電子密度 ( $n_e$ ) が，SW (Surface Wave) プローブを用いて時分解で定量的に計測され，同様にプラズマ生成に重要なパラメータである電子温度 ( $T_e$ ) が，発光分光器にて時分解で計測された Ar (波長: 750.4 nm) 発光強度 ( $I_{Ar}$ ) と  $n_e$  の比 ( $I_{Ar}/n_e$ :  $T_e$  に強く依存する) から定性的に評価された．またパルス ON 中のイオン組成の動的過程を詳細に理解するために，イオン組成の時間に依存した挙動が粒子バランス方程式に基づいたルンゲ・クッタ法を用いた数値解析シミュレーションで解析された．さらにイオンの組成が SiO<sub>2</sub> 膜の HAR 加工に及ぼす影響が鉛ガラス製のキャピラリープレート (CP: Capillary Plate) を用いて評価され，加工後の SiO<sub>2</sub> 膜の断面が，走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) で観察され，ホール下の SiO<sub>2</sub> 膜の ER が算出された．

Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の印加バイアス電圧に依存した表面反応機構の



明確化では、(HF: 100 MHz, LF: 3.2 MHz) の DF-CCP 装置が用いられた。評価では HF 電力が 300 W に固定され、LF 電力にて下部 RF 電極に印加される peak to peak 電圧 ( $V_{pp}$ ) が 710–4890 V の範囲で変化された。RIE 前後の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の膜厚が分光エリプソメトリー (SE: Spectroscopic Ellipsometry) で計測され、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の ER が  $\text{SiO}_2$  膜のそれと比較された。また RIE 前後の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜表面の元素の組成および結合状態が、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) にて計測され、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜中の元素濃度分布の深さ方向依存性が飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) にて計測された。さらに RIE 後の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の表面近傍における断面が透過型電子顕微鏡法 (TEM: Transmission Electron Microscopy) で観察された。

第 3 章：イオンの質量に依存した QMS におけるイオン検出感度と検出遅延時間が厳密に較正され、各時刻におけるイオンのフラックスに依存したイオン信号強度が IED のエネルギー積分により計測された。これらの手法を用いてパルス変調  $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  DF-CCP におけるイオン組成が時分解で計測され、イオン組成が長い期間 ( $T_c \sim 400 \mu\text{s}$ ) をかけて劇的に変化することが明らかになった。具体的には、パルス ON 初期では  $\text{Ar}^+$  イオンが支配的に生成され、その後の  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降では時間経過とともに  $\text{Ar}^+$  イオンは減少し、高分子イオン ( $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4^+$ ,  $\text{C}_3\text{F}_5^+$ ,  $\text{C}_4\text{F}_7^+$  イオン) は増加し、低分子イオン ( $\text{CF}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ) は減少した。このイオン組成の時間変化機構を明らかにするために、プラズマ中の  $n_e$  が時分解で定量的に計測され、 $T_e$  が  $T_e$  に強く依存する  $I_{\text{Ar}}/n_e$  値から時分解で定性的に評価された。その結果、パルス ON 初期において  $T_e$  はスパイクのように急激に増加しその後急激に低下し、 $n_e$  と  $T_e$  は  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  でほぼ定常状態になることが確認された。 $\text{Ar}^+$  イオンと  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスから最も生成されやすい  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンの生成レートの電子エネルギー依存性が計算され、高い電子エネルギー ( $k_B T_e / e > 2 \text{ eV}$ ) では  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンよりも  $\text{Ar}^+$  イオンの生成レートが高く、それよりも低い電子エネルギーでは両イオンの生成レートが逆転することが確認された。これよりパルス ON 初期では非常に高い  $T_e$  の電子が生成され、電子エネルギーに依存した生成レートに基づいて  $\text{Ar}^+$  イオンが優先的に生成され、その後  $T_e$  の低下により各イオンの生成レートが変化し、イオン組成の挙動が時間的に変化したと結論付けた。しかしながら、プラズマ中の  $n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった後もイオン組成の変化は長い期間 ( $T_c \sim 400 \mu\text{s}$ ) 継続しており、 $n_e$  と  $T_e$  の時間変化よりも時間スケールが長いプロセスを考慮してさらに詳細に議論する必要があることが示唆された。

第4章：第3章でパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP においてパルス ON 期間中にイオン組成の組成が長い期間 ( $T_c \sim 400 \mu\text{s}$ ) をかけて劇的に変化することが明らかになり、パルス ON 初期のイオン組成はパルス ON 直後の  $T_e$  に従って決定されると結論付けられた。そこでパルス ON 初期におけるイオン組成のパルス ON 直後の  $T_e$  依存性が、パルス OFF 期間 ( $T_{\text{off}}$ ) を変化させることで、つまりパルス OFF 期間中に次のパルス ON 時に残留する荷電粒子密度を変化させ意図的に  $T_e$  を変化させることによって評価された。また  $T_{\text{off}}$  は電子および正負イオンの消滅時定数に基づいて 200, 500, 1000  $\mu\text{s}$  で変化された。評価の結果、 $T_{\text{off}}$  が長いほど次のパルス ON 時の残留荷電粒子の密度が小さくなるために電極間にかかる電界が強くなることで、より高い  $T_e$  の電子が生成されることを確認した。またパルス ON 初期では  $T_{\text{off}}$  に依存して  $T_{\text{off}}$  が長いほど、つまり  $T_e$  が高いほどパルス ON 初期では Ar<sup>+</sup> イオンの割合が高くなることを確認した。これよりパルス ON 初期におけるイオン組成は、パルス ON 直後の  $T_e$  に依存した各イオンの電離生成レートに基づいて決定されることが実験的にも明らかになった。

$n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降のイオン組成変化の機構が、ゼロ次元粒子バランスモデルに基づいたルンゲ・クッタ法を用いた数値解析シミュレーションにより詳細に調べられた。モデルではイオンの電子衝突電離による生成過程に加え、壁への拡散消滅過程および気相反応による生成および消滅過程が考慮された。解析の結果、計算結果は実験結果を非常によく再現し、各イオンの拡散消滅時定数 ( $\tau_{\text{loss}}^i$ ) は、電気負性度 ( $\alpha = n_-/n_e$ ) を考慮した両極性拡散係数に基づいてイオン質量数平方根にほぼ比例して増加することが確認された。これより  $n_e$  と  $T_e$  が定常状態になった  $T_c \sim 30 \mu\text{s}$  以降のイオン組成は、電子衝突電離によるイオン生成レート、 $\alpha$  およびイオンの質量に依存した両極性拡散、イオン-イオン再結合、イオン-分子反応によるイオン消滅レートによって変化することが明らかになった。

イオン組成の時間変化の SiO<sub>2</sub> 膜の HAR 加工へ与える影響が、AR が異なる CP を用いて調べられた。その結果、低 AR (AR = 0, 40) では Ar<sup>+</sup> イオンの比率が高いほど ER が速く、高 AR (AR = 100) ではフルオロカーボン系イオンの比率が高いほど ER が速くなった。この AR に対する SiO<sub>2</sub> 膜の ER の挙動は、ホール形状底のエッチング面に到達する中性ラジカルとイオンの AR 依存性の違い、つまり中性ラジカルはイオンに比べてホール内への入射角が大きくかつ表面吸着確率が高いためホール形状の底へ到達しにくいことと、ホール形状底へ到達するイオンの組成の違いによって説明でき、少なくとも AR = 40 まではイオン組成よりも中性ラジカルの寄与が大きい。AR  $\geq$  100 の SiO<sub>2</sub> 膜の HAR 加工ではイオンの組成 (特に F 元素含有量) に強く依存することが明らかになり、イオンの組成に注意

してプロセスを最適化することが非常に重要であることが改めて実験的に示された。

第5章：Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP を用いて HAR 加工に要求される高いバイアス電圧（RF 電極の peak to peak 電圧,  $V_{pp}$ : 710–4890 V）印加下における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構が SiO<sub>2</sub>膜との ER との比較と様々な表面分析手法によって詳細に調べられた。その結果、バイアス電圧に依存して増加する SiO<sub>2</sub>膜の ER とは異なり、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の ER はバイアス電圧に依存して低下した後、 $V_{pp} \geq 3630$  V では SiO<sub>2</sub>膜とほぼ同等の ER で増加した。これは筆者の知る限りこれまでに報告例が無い特異な挙動であり、このエッチング機構が XPS, ToF-SIMS および TEM を用いた表面分析で詳細に調べられた。その結果、 $V_{pp}$ つまりイオンエネルギーの増加に伴い、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜表面から N 元素が多く除去され、プラズマ中の酸素種によって表面がより酸化された改質層が深さ数 nm で形成されることが確認された。このことから、低 $V_{pp}$  (710 V) では SiO<sub>2</sub>膜よりも高かった Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の ER は、 $V_{pp}$ の増加に伴い表面が徐々に酸化されて SiO<sub>2</sub>膜の組成に近づくことで低下し、 $V_{pp} \geq 3630$  V では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜表面がほぼ SiO<sub>2</sub>膜に近い組成に変化するため通常の SiO<sub>2</sub>膜と同様に $V_{pp}$ に従って増加したと結論付けられた。これらの議論をもとに過去の報告例から本来 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の ER は $V_{pp}$ の増加に伴って増加すると仮定し、 $V_{pp}$ に依存した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の ER と表面酸化率 [O/(O+N)元素組成比] との関係が詳細に調べられ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の ER が $V_{pp}$ に応じた表面酸化率に強く依存して変化する表面反応機構の妥当性が示され、Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP における高バイアス ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加下の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜のバイアス電圧に依存した表面反応機構が明らかになった。本研究における結論を以下に述べる。

### 第 6.1.1 項 結論

本研究では三次元 NAND 型フラッシュメモリのような半導体デバイス製造において、シリコン絶縁膜（SiO<sub>2</sub>膜単層や SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の積層膜）の HAR 加工に用いられるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP 中ではイオンの組成が劇的に時間変化し、HAR 加工における SiO<sub>2</sub>膜の ER がイオンの組成に強く依存することを明らかにした。また同様に HAR 加工に用いられる Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP において、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜は印加バイアス電圧に依存して表面の酸化状態に依存した ER でエッチングが進行することを明らかにした。

前者の結果は、パルスプラズマ中におけるイオン組成が電離生成レートを決定付ける放電ガス密度、イオン化断面積、さらに本質的には各イオンのイオン化断面積の閾値エネルギーと傾きの違いに基づいて決定されることを意味しており、異なるガス種を用いたパルス

プラズマでは普遍的に起こり得る現象である。さらに少なくとも  $AR = 40$  まではシリコン絶縁膜の ER はイオン組成よりも中性ラジカルの寄与が大きい、 $AR \geq 100$  ではイオン組成の寄与が大きいことが明らかになった。この結果から、三次元 NAND 型フラッシュメモリに用いられるパルス変調プラズマを利用したシリコン絶縁膜の HAR 加工 (少なくとも  $AR \geq 100$ ) では、パルス変調プラズマにおける時間に依存したイオン組成の変化に注意してプロセスを最適化することが重要である。この知見から、HAR 加工におけるシリコン絶縁膜の ER の向上には、F 元素を多く有する高分子ガスを用いて Si と反応性が高い F 元素を多く有する高エネルギーのイオンを生成し、さらに加工形状底のエッチング面にそのイオンをより供給するために、パルスのデューティ比などで加工形状内のチャージを制御することが有効であると結論付けられる。

後者の結果は、フルオロカーボンやハイドロフルオロカーボンガスに加え、 $O_2$  ガスを添加した高バイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加下の  $Si_3N_4$  膜のエッチングで一般的に起こり得る現象である。本研究ではブランケット膜で得られた知見ではあるが、前者の結果から中性ラジカルが到達する  $AR = 40$  までの HAR 加工では、同様の機構で  $Si_3N_4$  膜のエッチングが進行すると考えられる。そのため  $Si_3N_4$  膜の HAR 加工の ER 向上の観点では、F 元素を多く含有するイオンを供給する、 $O_2$  ガスを有する高バイアス印加では  $Si_3N_4$  膜も  $SiO_2$  膜と同様のエッチング機構でエッチングされるため、例えば  $Si_3N_4/SiO_2$  積層膜の HAR 加工ではトータルのエッチング時間の観点から、印加バイアス電圧を高くして高エネルギーのイオンをホールまたはトレンチ形状の底に照射することが有効であると結論付けられる。しかしながら、 $AR$  が高くなり  $Si_3N_4$  膜の ER のイオン組成依存性が高くなる  $AR \geq 100$  では、前章の結果からプラズマ中の酸素イオン組成比つまり酸素ガス流量比によって表面反応機構が変化し、例えば酸素イオン組成比が小さいプロセスでは  $Si_3N_4$  膜は高エネルギーイオンの照射により N 元素は脱離するが表面の酸化は起こらずにエッチングが進行する可能性が考えられる。一方で、 $AR \geq 100$  においても加工形状の底におけるエッチング面に供給される酸素ガスによって  $Si_3N_4$  膜表面が酸化される可能性も考えられる。これらの考察から、三次元 NAND 型フラッシュメモリの製造におけるようなフルオロカーボン系ガスと  $O_2$  ガスを用いた高バイアス電圧 ( $V_{pp} > 1000$  V) 印加での  $Si_3N_4$  膜の HAR 加工では、酸素イオンを含めたバルクプラズマ中のイオンの組成比に注目してプロセスを最適化することが重要であり、さらにイオン照射と酸素ガス供給を独立して行いながら *In-situ* の表面分析を組み合わせた評価などにより、フルオロカーボン系ガスと  $O_2$  ガスを用いた RIE での  $AR \geq 100$  における  $Si_3N_4$  膜のエッチング機構がよりさらに詳細にモデル化されると結論付けられる。

## 第 6.2 節 今後の課題と展望

今後あらゆる分野で社会のデジタル化が広く進むことで、取り扱われるデータ量が爆発的に増加し、半導体デバイスの需要は益々増加していく。このような中で半導体デバイスの 1 つである大容量記憶素子の三次元 NAND 型フラッシュメモリは急速な大容量化が求められるようになり、製造難易度や製造コストの増大を打破するための技術革新が必要不可欠になる。三次元 NAND 型フラッシュメモリのような三次元デバイス製造において、それら課題を左右する重要な技術が HAR 形状の形成プロセスに用いられるプラズマを利用した RIE 技術である。そのためプラズマ状態やエッチング反応機構を定量的に詳細に把握し、そのデータをもとに実験・分析さらにシミュレーションを組み合わせながら、原理原則に基づいてエッチングプロセスを理解・最適化し、課題解決ための策を導いていくことが重要である。

本研究では三次元 NAND 型フラッシュメモリのような半導体デバイス製造においてシリコン絶縁膜の HAR 加工に使用されるパルス変調 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP を用いて、プラズマ中のイオンの挙動を時分解で計測する手法を確立し、イオンの組成が電離生成レートに基づいて劇的に時間変化しかつ HAR 加工における SiO<sub>2</sub> 膜の ER がイオンの組成に強く依存することを明らかにした。この計測手法は実験室に限らず量産現場などのあらゆる場所で活用でき、昨今のスピーディーな製品の場市が求められるデバイス開発・製造において、プラズマ状態を迅速に把握しプロセスへフィードバックできる有用な手法である。さらにパルス変調プラズマ中のイオン組成の時間的な変化は、異なるガス種を用いたパルス変調プラズマでは普遍的に起こり得る現象であることが発現された。これはシリコン絶縁膜の HAR 加工に使用される多様なガスを用いたパルス変調プラズマでは、時間に依存したイオン組成の変化に十分考慮してプロセスを最適化することが重要であり、今後 HAR 加工のプラズマ・形状シミュレーションへ展開可能な知見である考えられる。加えて Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> DF-CCP を用いた HAR 加工に要求される高バイアス電圧印加下における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の表面反応機構が調べられ、膜表面組成に依存した反応機構を十分理解しプロセスを構築することが重要であることが結論付けられた。今後 C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> よりも C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> のようなより複雑な三元系ガスを用いたパルス変調プラズマにおけるイオン組成の変化およびそれらがシリコン絶縁膜の HAR 加工に及ぼす影響を調べることで、さらに *In-situ* の表面分析を組み合わせた評価をすることにより SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜が積層されたシリコン絶縁膜の HAR 加工の機構がさらに詳細に理解できると考えられる。今回の結果は SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の積層構造を用いる三次元 NAND 型フラッシュメモリでの HAR 加工において、ガス種やイオンエネルギーなどのプロセスを設計する上で有益な情報であり、これら得られた表面反応機構の知見も表面反応

を取り入れた形状シミュレーションなどに活用できると考えられる。

本論文で述べたこれらの研究結果はプロセスの最適化だけでなく、高精度かつ安定したプラズマ生成・制御技術、プラズマ・表面反応・形状シミュレーションなどに活用でき、結果として今後の HAR 加工の技術革新すなわち三次元半導体デバイス製造プロセスの発展に繋がることを期待できる。

## 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、名古屋大学大学院工学研究科 豊田浩孝教授に心から感謝を申し上げます。また本研究を進めるにあたり、細部に渡り貴重なご意見とご指導を賜り副査を務めていただきました名古屋大学低温プラズマ科学研究センター 石川健治教授、北海道大学大学院工学研究院 佐々木浩一教授に心から感謝を申し上げます。また本研究の遂行にあたりご指導とご助言を賜ると同時に副査を務めていただきました、名古屋大学大学院工学研究科 鈴木陽香講師に心から感謝を申し上げます。

本研究の遂行にあたり多大なるご協力をいただき、多くの貴重な議論をさせていただきました、名古屋大学豊田研究室 修士課程 関悠斗氏（現 株式会社アイシン）、加藤閣人氏、赤塚勇大氏に深く感謝を申し上げます。

大学院博士後期課程への入学の機会を与えてくださり快くご承諾をいただきました、キオクシア株式会社 メモリ技術研究所 プロセス技術研究開発センター プロセス技術開発第三部 プロセス技術第四担当 前グループ長（現 同社 デジタルトランスフォーメーション技術研究開発センター）鈴木啓之博士、プロセス技術第四担当 福水裕之博士（現 プロセス技術第四担当 グループ長）に心から感謝を申し上げます。

本研究の遂行並びに内容をまとめるにあたり、多くのご指導と数々の貴重な議論をさせていただきました、キオクシア株式会社 メモリ技術研究所 プロセス技術第四担当 栗原一彰博士、飯野大輝博士、片岡淳司博士、谷田知史氏（現 Rapidus 株式会社 現職出向）、先端メモリ開発センター 先端メモリプロセス開発部 アドバンス・ユニット技術研究第二担当 佐々木俊行博士に心から感謝を申し上げます。

入社以来、プラズマを使ったドライエッチング技術・薄膜分析技術に携われる機会を与えて下さったこれまでの多くの上司・先輩の方々には暖かいご指導をいただき、また多くの同期・後輩の方々には色々な場面で手助けをいただきましたこと、心から感謝を申し上げます。

最後に、ここに至るまで応援をしてくれた友人と、常に私を理解し日常生活を支えてくれた家族に心から感謝をいたします。

2024年1月 久保井宗一

## 研究業績

| 論文題目  | 公表の方法及び時  | 著者   |
|---|---|--|
| <b>I. 学会誌等</b>  |   |  |
| (1) Mass spectroscopic measurement of time-varying ion composition in a pulse-modulated Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> dual-frequency capacitively coupled plasma | Jpn. J. Appl. Phys.<br><b>62</b> , SI1003 (2023).                                       | <u>S. Kuboi</u> ,<br>H. Kato,<br>Y. Seki,<br>H. Suzuki,<br>H. Toyoda                 |
| (2) Time-varying mechanism of ion composition in a pulse-modulated Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> dual-frequency capacitively coupled plasma                      | Jpn. J. Appl. Phys.<br><b>63</b> , 016001 (2024).                                       | <u>S. Kuboi</u> ,<br>H. Kato,<br>Y. Akatsuka,<br>H. Suzuki,<br>H. Toyoda             |
| <b>II. 国際会議</b>   |   |  |
| (1) Time-resolved measurement of Ionic composition change in Pulse-modulated Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP  | 43 <sup>rd</sup> Int. Symp.<br>Dry Process, Osaka<br>(Japan), A-5 (2022).               | <u>S. Kuboi</u> ,<br>H. Kato,<br>Y. Seki,<br>H. Suzuki,<br>H. Toyoda                 |
| (2) Influence of pulse-off time on time-varying ion composition in a pulse-operated Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> dual-frequency capacitively coupled plasma     | 25 <sup>th</sup> Int. Symp.<br>Plasma Chemistry,<br>Kyoto (Japan),<br>POS-7-109 (2023). | <u>S. Kuboi</u> ,<br>H. Kato,<br>Y. Seki,<br>Y. Akatsuka,<br>H. Suzuki,<br>H. Toyoda |
| (3) Influence of Ion Composition on High Aspect Ratio Etching in Pulse-operated Ar/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> DF-CCP   | 44 <sup>th</sup> Int. Symp.<br>Dry Process,<br>Nagoya (Japan),<br>A-5 (2023).           | <u>S. Kuboi</u> ,<br>Y. Akatsuka,<br>H. Kato,<br>H. Suzuki,<br>H. Toyoda             |