

報告番号	甲 第 12767 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目    **Study on Etched Profile Control and the Surface Reaction for Organic Material Plasma Etching**  
(有機物のプラズマエッチングにおけるエッチング形状制御とその表面反応に関する研究)

氏 名    福永 裕介

## 論 文 内 容 の 要 旨

Fin-FET (field effect transistor) や GAA-FET (gate all around) に代表される次世代の複雑な半導体デバイスは、これまでの半導体デバイスの発展と同様に、プラズマプロセスの発達によって達成されると考えられる。しかし、従来のプラズマプロセスでは基板温度がプラズマからの熱流入により場合によっては 100°C 以上も上昇するという問題を抱えている。基板温度はガス分子の基板表面への吸着や反応確率などプラズマプロセス中の多くの現象に影響する。そのため、基板温度の上昇は表面反応の制御や反応素過程の理解を困難にしている。特に有機物のプロセスにおいては基板温度がプロセス結果に大きく影響することが報告されており、プロセス中の基板温度の上昇は深刻な問題であり、プラズマプロセス中に計測および制御することが必要であると考えられる。

本研究では、実際にリアルタイム基板温度計測に基づいた自律型プラズマ制御システムを構築し、有機物の L/S (line and space) パターンのエッチングやトリミングプロセスに適用してその表面反応を考察した。加えて、単純化した有機物の表面モデルを用いた計算的手法により有機物上の基礎的な表面反応が議論できることを示した。

### Chapter 1. Introduction

半導体デバイスと有機物のためのプラズマプロセスの歴史を研究背景として紹介した。プラズマプロセスの基本的な原理や複雑さ、有機物のプラズマプロセスにおける基板

温度の影響などを議論し、有機物パターンの原子スケール制御に対する要求を示した。

特に有機物の原子スケールの超高精度プラズマプロセスを達成するためには、基板のバイアス電圧、使用するガス種とその分子構造、ガスの混合比率、基板温度などを始めとする様々なパラメータを表面反応素過程に基づいて選択、設定し、デザインする必要があると考えている。そのためには、まずプラズマプロセス中の多くの現象に影響する基板温度をプロセス中に測定、制御して基板温度が反応素過程に及ぼす影響を理解することが第一歩である。特に基板温度がプロセス結果に大きく影響する有機物のエッチングでは、エッチング形状の精密な制御のために、パターン側壁上での反応素過程を理解した上でプラズマプロセス中の基板温度を高精度に制御する必要がある。

## Chapter 2. Experimental setups and measurement theories

本研究で用いた装置と有機物表面（パターン側壁表面および平坦膜表面）の評価技術を理論から議論した。リアルタイム基板温度計測に基づくプラズマ制御方法についても議論した。

## Chapter 3. Temperature dependence of protection layer formation on organic trench sidewall in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> plasma etching with control of substrate temperature

リアルタイム基板温度計測に基づいた自律型プラズマ制御システムによって制御された H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマにより有機物 L/S パターンのエッチングを行った。まず、走査型電子顕微鏡（SEM）によって有機物パターンの断面形状の経時変化を評価した。垂直方向のエッチングが進行するメインエッチングでは側壁方向のエッチングが抑制され、トレンチ底面が Si 基板に到達した後のオーバーエッチングでは特に基板温度が 60, 100°C の場合には側壁方向にエッチングが進行することがわかった。最終的なトレンチ幅は基板温度の高精度な制御により原子スケールの精度で制御できる可能性を示した。

パターン側壁形状の経時変化の観察に加えて、パターン側壁表面および PAPE (pallet for plasma evaluation) 法によって中性活性種に暴露した有機物平坦膜表面の X 線光電子分光法 (XPS) による化学結合状態の解析結果などから、基板温度が有機物パターン側壁形状や反応素過程に与える影響を考察した。基板温度が上昇することによりエッチング反応生成物の有機物側壁表面への吸着確率の低下およびエッチング反応確率の上昇が引き起こされることが示唆された。一方、基板温度が 20 ~ 100°C のとき、中性活性種と有機物表面の化学反応では sp<sup>2</sup>-C=N 結合が主に形成されることが明らかとなった。

以上の結果から、基板温度の制御によって生成物等の表面への吸着確率や活性種の反応確率が主に制御されると結論づけた。

#### Chapter 4. Narrow free-standing features fabricated by top-down self-limited trimming of organic materials using precisely temperature-controlled plasma etching system

有機物パターンがオーバーエッチング中に側壁方向にエッチングされる現象に着目し、形成した有機物パターンに更に長時間の  $H_2/N_2$  プラズマ処理（トリミングプロセス）を施すことで有機物の微細パターンの形成を試みた。その結果、基板温度を  $100^\circ C$  に制御したトリミングプロセスによりパターン線幅  $10nm$ 、アスペクト比（高さ/線幅）12 程度のアスペクト比の有機物パターンが自己停止的な反応により形成されることが明らかとなった。

この自己停止的な反応に関して、今回はリモートプラズマとプラズマ制御システムの類似性を議論した上で、リモートプラズマに暴露した有機物平坦膜表面を *in-situ* XPS により評価した。リモートプラズマに暴露した有機物表面の化学結合状態の経時変化を観察した結果、初め緩やかに変化していた改質層の化学結合状態が、膜厚  $5nm$  程度となったとき、特に  $N 1s/C 1s$  比率および  $C-C$  結合/ $C 1s$  比率が急激に変化することがわかった。最終的に  $N 1s/C 1s$  比率が 2 程度、 $C-C$  結合/ $C 1s$  比率が 0.05 程度、膜厚  $5nm$  以下の改質層が形成された。基板表面からすべての有機物が除去されると推定される時間を過ぎても  $C 1s$  のシグナルが XPS で観察されたことから、この平坦膜を用いた実験でも膜厚に対して自己停止的に改質層が形成されることが確認された。

膜厚が  $5nm$  程度となったときに化学結合状態が一気に変化したことから、バルクの有機物層と改質層の窒化反応、エッチング反応にバランスがあると考えた。すなわち、改質層の下側にバルクの有機物が存在している間は窒素ラジカルによる表面の窒化（改質層の形成）、水素ラジカルによるバルク有機物のエッチングおよび改質層のエッチング、バルク有機物のエッチング反応生成物の改質層への拡散・吸着がある程度バランスするため改質層の化学結合状態は緩やかにしか変化しない。一方で、バルク有機物が全てエッチングされたときには、上記のバランスが崩れ、 $CN$  結合が豊富に含まれるエッチング耐性の高い改質層が一気に形成されたと考えた。

以上から、トリミングにより形成された有機物の微細パターンはバルク有機物の存在しない  $CN$  結合リッチなエッチング耐性の高い改質層のみで形成されていると考えられる。基板温度の高精度な制御により、反応生成物の吸着確率などのバランスが保たれることで、高アスペクト比の有機物微細パターンが自己停止的に形成されたと結論づけた。

#### Chapter 5. Interaction of oxygen radicals with polystyrene and polyethylene polymer films: a mechanistic study

これまで議論した有機物上の表面反応の詳細を理解するために計算的手法である密度汎関数法（DFT）や *ab-initio* 分子動力学法（AIMD）を導入した。DFT や AIMD で実際の有機物の表面を取り扱うことは、構造の複雑さから非常に困難である。そこでまず、単

純化した有機物表面のモデルを作成した。このモデルを評価するために比較的単純な構造を持つポリスチレンと酸素原子の反応を実験的に観察し、計算結果との比較を行った。

実験では酸素プラズマ中の中性粒子のみを有機物平坦膜に照射できる装置を用いた。酸素プラズマ中の中性粒子に暴露した有機物表面の化学結合状態は *in-situ* XPS により観察した。その結果、有機物と酸素プラズマ中の中性粒子の反応では、まず CO 単結合 (C-O) が形成され、続いて CO 二重結合 (C=O)、O-C=O などのより酸化が進行した構造が形成されることがわかった。一方、ベンゼン環に由来する信号に大きな変化が見られなかった。これは酸素プラズマ中の中性粒子の照射ではポリスチレン中のベンゼン環が壊されないことを示唆している。

以上の結果から計算的手法では簡単のためポリスチレンの骨格であるポリエチレンのモデルを採用した。酸素プラズマ中には酸素原子と励起状態の酸素分子が中性活性種として主に存在することをプラズマの計算により確認した。そのため今回はポリエチレンの単一のポリマー鎖を単純化した表面モデルとして採用し、特に酸素原子との反応を DFT および AIMD により観察した。単一の酸素原子が表面に入射した場合には OH 基がポリエチレン上に直ちに形成された。酸素原子が OH 基と反応した場合には OH フリーラジカルが形成され、ポリエチレン上には酸素のダングリングボンドが形成された。二つの酸素のダングリングボンドが形成された場合には、主鎖の切断や CO<sub>2</sub>、C=O、O-C=O の形成を含む大きな構造変化が誘起される結果となった。

実験結果と比較すると、まず C-O が形成された後に C=O を含む構造が誘起される点でよく一致した。したがって、単純化されたモデルを用いた場合でも実際の有機物の表面反応を十分に表現できることが示された。

## Chapter 6. Conclusions

本研究では基板温度を高精度に制御できるプラズマ制御システムの構築、構築したシステムを用いた有機物パターンのエッチングおよびトリミング、表面反応素過程の詳細を議論するための計算的手法の導入と単純化されたモデルの評価を行った。ますます微細で複雑な構造のデバイスが要求されている現在、今回示した有機物パターンの側壁制御技術や自己停止的な反応による有機物微細パターンの形成技術は非常に重要である。今回評価した単純化された有機物表面モデルを水素原子や窒素原子との反応などに適応することで、実験結果の理解がさらに深まることが期待できる。実験的手法と計算的手法の両方から得られた基礎的な知見に基づいたプラズマプロセスのデザインにより、今後半導体デバイスに要求される複雑な構造を実現できると確信している。