

## 審査の結果の要旨

氏名 森川 泰宏

ULSI(超大規模集積回路)の高集積化、多層配線化が進む中、本プロセスの主要な役割を担うドライエッチング技術には、配線孔・溝の超微細・高アスペクト比化の形成のみならず、層間絶縁膜の低誘電率(Low- $k$ )化に伴うエッチング材料の多様化に応じた研究が必至となっている。ドライエッチングを一層発展させて行くには、反応性プラズマの生成と制御、及び表面反応を一括したエッチング機構の解明が不可欠である。本論文は、原子層デジタルエッチングを実現するためのフッ素(F)/Si表面反応の研究、及びそこで得られた定量的な表面観察法を駆使し、エッチング表面と気相イオン種との関係を基にした反応機構を考察することによりドライエッチング技術の研究を行ったものである。本論文は6章からなる。

第1章は緒言でありこれまでのドライエッチング技術、装置における課題について述べ、次世代ドライエッチングに要求される新技術の必要性を述べている。また、本研究の目的と学術的位置づけ、新規性と他研究に及ぼした影響について述べている。

第2章では、F原子・分子/水素終端 Si(111)表面反応の XPS(X線光電子分光)と FTIR(フーリエ変換赤外分光)-ATR(減衰全反射)結合システムを用いた「その場」観察の研究を行っている。F原子を Si 表面曝露した初期反応過程では、SiH( $2083.7\text{ cm}^{-1}$ :  $B_1$ )ピークの減少と同時に、新たに  $B_2$ :  $2087\text{ cm}^{-1}$ 、 $B_3$ :  $2090\text{ cm}^{-1}$  ピークが出現することを発見している。この  $B_2$  と  $B_3$  ピークは、F原子の影響を受けた Si-H 結合に起因することを明らかにし、XPS 定量分析により F原子が Si 表面に侵入し、Si と結合した F と未結合の F が  $F^-$  として 5 配位構造を持つモデルを提起した。しかし、高濃度 F 原子の曝露領域では自己停止反応が困難であり、低反応性の  $F_2$  分子の曝露を思い付いた。その結果、5% $F_2$ /He 曝露初期では F 曝露時と同様に  $B_2$ 、 $B_3$  ピークを検出し、 $F_2$  の反応も Si(111)の最表面で起こることを示した。更に、表面 Si-H 結合が消滅する  $10^5\sim 10^7$  L 領域において、最表面が Si-F のみの単分子層が形成される自己停止反応を発見した。また、低エネルギー  $Ar^+$  イオン照射による SiF 層除去の可能性を調べ、SiF 結合除去エネルギーの閾値下限が約 18 eV であることを明らかにしたが、完全な除去が難しいことも示し、Si-F 表面を純水浸漬し表面に薄い酸化膜を形成させ、その後 1.5%HF 溶液浸漬によって 2 原子層毎のデジタルエッチングを可能にした。

第3章では、塩素プラズマ中の負イオン検出と負イオンを用いたエッチング表面反応機構の研究について述べている。ICP 放電の下流領域における質量分析で、正イオンは主に  $Cl_2^+$  イオン、負イオンは主に  $Cl^-$  イオンで構成されており、正バイアス時で

の高速エッチング反応は電子流入で起こるのではなく、低エネルギー  $\text{Cl}^-$  照射下における Si 表面と Cl 原子の反応に起因する反応であり、 $\text{Cl}^-$  イオンの高反応性を明らかにしている。また、 $\text{Cl}^-$  のエッチングも基本的にイオン誘起反応であることを示した。XPS「その場」観察からは、正/負イオン照射で形成される反応層は Cl の打ち込まれた混合層であり、正バイアス時のほうが薄い反応層を形成することを実験値と計算から明らかにし、負イオンにおける低損傷エッチングを証明している。

第 4 章では、磁気中性線放電(NLD)プラズマを  $\text{SiO}_2$  高アスペクト比コンタクトホールエッチングへ応用する研究について述べている。NL を外磁場により制御して高い均一性を得る時空間制御法を見出した。また HFE-1216 への添加ガス種として HFC-152a を用いた結果、HFC-152a 添加率が約 44% の範囲でマイクロローディングの無い高選択比エッチングを達成している。表面分析の結果、その表面は H-C-F 構造であることを明らかにした。更に、ここで得られる順・逆マイクロローディング現象機構が独自の低圧 NLD エッチング機構に起因するものであると議論している。

第 5 章は、同じく NLD を次世代 Low- $k$  膜のエッチングに応用した研究である。 $\text{N}_2 + \text{H}_2$  プラズマにおける有機 Low- $k$  エッチングでは、 $\text{N}_2$  比率が高い時にマイクロローディングが少ない異方性形状が得られることを示し、異方性形状には  $\text{N}_2\text{H}^+$ 、 $\text{N}^+$ 、 $\text{N}_2^+$  のイオン種が重要な役割を持つことを示した。 $k=2.5$  以下のハイブリッド材料のエッチング研究では、 $\text{N}_2$  添加によりマイクロレンチが除去されることを見出した。 $k=2.0$  以下の多孔質材料のエッチング研究では、空孔と粒子との相互作用のため、 $\text{SiO}_2$  に比べガス種による影響を強く受けることを実験的に示し、多孔質材料は独特のエッチング機構を有することを明らかにした。また  $2\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  ガスを新規に検討している。負イオン測定の結果、 $\text{F}^-$  イオン強度は非常に弱い、 $\text{IF}_x^-$  イオン強度は強く検出され、選択比の高い  $2\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  は  $\text{C}_3\text{F}_8$  の代替ガスとして非常に有用なエッチングガスであることを示した。

第 6 章は総括である。

以上要するに、本論文は、F 原子・分子/水素終端 Si(111)の表面反応の定量的な研究に端を発し、本測定法を正・負イオン種の検出とその照射表面の反応層観察に応用することで高い精度の表面分析と解釈を可能にした。そして本測定法を駆使して、low- $k$  膜の超微細・高アスペクト比孔・溝の加工研究に適用し、気相と表面分析を基盤にプラズマとプロセス条件との相関関係を考察し、エッチングを高精度に制御するための先端ドライエッチング技術を提案、研究をしていることから、材料加工学への貢献が大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。