

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286080

研究課題名(和文) プラズマ微細加工におけるナノ揺らぎ制御に係わるプラズマ科学の創成

研究課題名(英文) Plasma science for nano-scale fabrication of fragile materials

研究代表者

関根 誠 (Sekine, Makoto)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80437087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：人類の持続性繁栄・社会の利便性向上に欠かせない集積回路・センサ・アクチュエータをはじめ、数々の電子情報ナノシステムの構築には微細加工・プラズマエッチングをインテグレーションする方法論の確立が要求されていた。課題は、プラズマ加工における反応プロセス「揺らぎ」が微細加工限界を決定づける寸法レベル、サブナノに達している点であった。すなわち、サブナノ微細加工技術での(1)材料高選択性、(2)平滑化、(3)無損傷化実現するエンジニアリングを達成した。プラズマからのイオン・ラジカル・光を独立に制御して試料に照射して、表面プローブ顕微鏡によってポリマー表面の凹凸形状に与える影響を体系化することができた。

研究成果の概要(英文)：By the fabrication with the nano-scaled integrations, systems and devices such as integrated electrical circuits, sensors and actuators, etc. have been realized and is an indispensable for the modern human life. However, in the utilization of plasma-etching technologies, the process-fluctuations had been issued on the control at the sub-nanometer scale. The points are the selectivity of materials, smoothness, and damageless. We focus on the control of polymer structure at nano-scale length during plasma process. The HBr plasma cure has been introduced to suppress deformation of photoresist during plasma etching processes in the era of ArF photolithographic pattern transfer. A detailed suppression-mechanism on the HBr plasma cure was revealed by the plasma-beam experiments in this study. Therefore, the scientific and technological information will contribute to the control of the high critical dimensions during plasma etching processes.

研究分野：プラズマエッチング

キーワード：プラズマ化学 プラズマエッチング

1. 研究開始当初の背景

人類の持続性繁栄・社会の利便性向上に欠かせない集積回路・センサ・アクチュエータをはじめ、数々の電子情報ナノシステムの構築には微細加工・プラズマエッチングが基盤技術として欠かせなくなっている。この微細加工プロセスをインテグレーションする方法論の確立が要求されていた。課題は、プラズマ加工における反応プロセス「揺らぎ」が微細加工限界を決定づける寸法レベル、サブナノに達している点であった。すなわち、サブナノ微細加工技術での(1)材料高選択性、(2)平滑化、(3)無損傷化を実現するエンジニアリングが必要である。

2. 研究の目的

サブナノ微細加工における反応プロセス「揺らぎ」の原理解明に向けての学問的取り扱いには皆無に近い。本研究では、この「揺らぎ」制御法についてプラズマ加工のナノスケールエンジニアリングの称する学問体系化を目指してきた。プラズマと表面の相互作用に係わる化学反応と材料損傷の解析を通して、加工限界を決定づける物理化学パラメータを究明する。

3. 研究の方法

サブナノ微細加工の化学反応と材料損傷の解析には、反応性プラズマビーム装置を利用する。この装置に真空下で試料を表面プローブ顕微鏡観察できる装置に搬送する機構を取り付けた。試料のステージにはウェハ状のサンプルを取り付け、そのステージをバッテリー駆動式の真空ケースに入れて搬送した。試料作製を真空下の搬送により、大気暴露の影響を排除した。

ビームの照射にともない微視的な凹凸が形成されている過程が観測された。この凹凸形成過程を生じる要因議論されるべきである。考えられる要因には、微視的な化学変化

によるものなのか、ビーム照射による機械的な応力緩和なのか、が推定された。そのため、化学構造変性と微視的な機械応力の相関関係について調べる必要があった。

ポリマー表面ではプラズマ照射の影響によって、脱水素反応によりグラファイト化の進展とポリマー鎖の重合(クロスリンキング)を生じる。この現象は、ポリマー鎖の一部で生じ、微視的に化学構造変化が、ポリマーの凹凸を形成すると考える説がある。一方、マクロにみてポリマー全体の機械的な特性、歪みを導入し、応力発生による変化という説もある。この結果、応力緩和するために表面は凹凸を形成するという考えである。微視的な化学変化により引き起こされるのか、物理的な応力といった材料特性の違いを微視的に観察し、その変性の凹凸形成に与える影響を解明した。

ポリマーの変質の起きる原因についても明らかにする必要がある。プラズマから入射されるイオン・ラジカル・光の個々の影響と相乗効果について調べる必要がある。そのため、イオン/ラジカル組成について質量分析器(MS)による分析した。

4. 研究成果

プラズマ微細加工におけるナノ揺らぎ制御に係わるプラズマ化学の創成を目指してきて、プラズマからのイオン・ラジカル・光のナノ揺らぎ発生に与える効果を解明してきた。これらイオン・ラジカル・光を独立に制御して試料に照射できる反応性プラズマビーム装置(Fig. 1)を使った研究から、表面プローブ顕微鏡によってポリマー表面の凹凸形状の変化を観察してきた。さらに、ポリマーの化学変化について、X線光電子分光や赤外分光による解析から凹凸形状の変化の過程を体系化した。

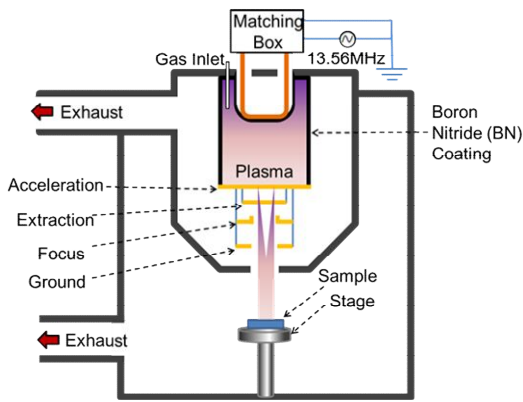


Fig. 1 A schematic diagram of the experimental setup.

プラズマを発生させるガスを塩素や臭化水素にした場合，ポリマーの凹凸影響を凹凸周期に関してパワースペクトル密度解析して，数 10nm レベル以下の凹凸発生の原因はイオン照射を元にしており，一方 100nm レベル以上の凹凸は光照射や熱などに起因する，機械的な応力発生を元凹凸形成していることがわかった．Figs. 2-4 に表面凹凸観察結果とパワースペクトル密度の解析結果、赤外分光スペクトルを示す．

プラズマ発光では，臭化水素のプラズマでは真空紫外域の光ドーズにして 10 の 18 乗から 19 乗のレベルが照射されるとポリマーの化学構造が変化して凹凸発生の原因であることがわかった．

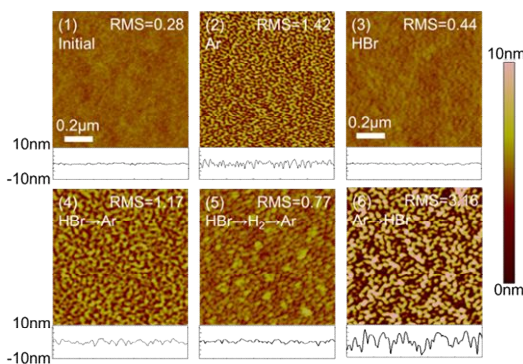


Fig. 2 AFM images for surface morphologies of the polymer samples.

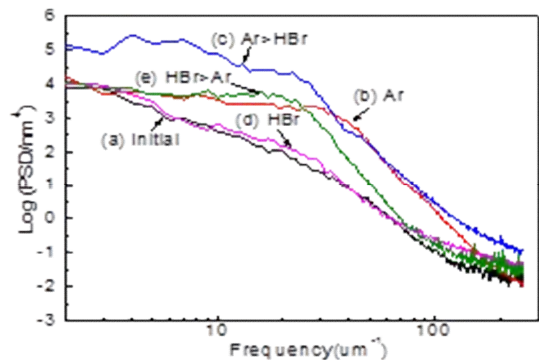


Fig. 3 Power spectral densities (PSDs) of the surface roughness for each sample calculated from the Atomic Force Microscope (AFM).

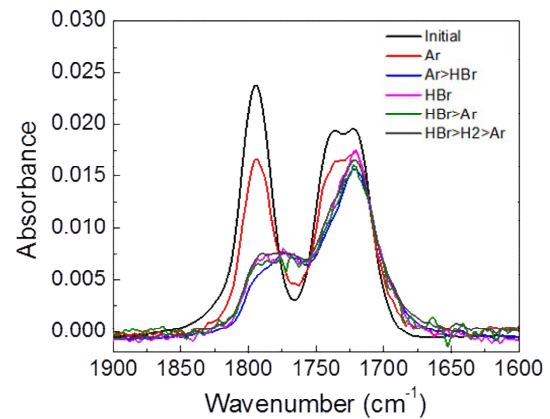


Fig. 4 A series of IR spectra of the photoresist after each process for C=O region between 1900 cm⁻¹ and 1600 cm⁻¹.

ガスの解離過程についての研究を進めて，SiN エッチングで使用される CH₂F₂ ガスの電子衝突解離に関する素過程を考察した．Ar と Kr の希ガス希釈したプラズマでは CH₂F₂ に共鳴的にエネルギー転化，ペニングイオン化が CH₂F₂ の解離によって生成する CHF₂ や CH₂F, H 原子, F 原子の生成比率に影響することが分かってきた．

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Y. Kondo, Y. Miyawaki, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, J. Phys. D: Appl. Phys. 48, (2015) 045202, DOI:

10.1088/0022-3727/48/4/045202

Y. Kondo, Y. Miyawaki, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, Japan. J. Appl. Phys. 54, (2015) 040301, DOI:

10.7567/JJAP.54.040301

Y. Kondo, Y. Miyawaki, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, Japan. J. Appl. Phys. 54, (2015) 040303, DOI:

10.7567/JJAP.54.040303

T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, Japan. J. Appl. Phys. 54, (2015) 06GA03, DOI:

10.7567/JJAP.54.06GA03

Z. Liu, J. Pan, T. Kako, K. Ishikawa, O. Oda, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, Japan. J. Appl. Phys. 54, (2015) 06GB04, DOI:

10.7567/JJAP.54.06GB04

T. Tsutsumi, Y. Fukunaga, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, and M. Hori, IEEE Trans.

Semicond. Manufact. 28 (2015)

pp.515-520, DOI:

10.1109/TSM.2015.2470554

T. Tsutsumi, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, and M. Hori, Japan. J. Appl. Phys. 55,

01AB04 (2016) DOI:

10.7567/JJAP.55.01AB04

[学会発表](計 9 件)

Y. Zhang, T. Takeuchi, H. Nagano, K.

Ishikawa, M. Sekine, K. Takeda, H. Kondo, and M. Hori, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 16 日 ~ 20 日 立命館大学, 京都

T. Takeuchi, Y. Zhang, K. Ishikawa, M. Sekine, Y. Setsuhara, K. Takeda, H. Kondo, and M. Hori, American vacuum society 60th international symposium, 2013 年 10 月 27 日 ~ 11 月 2 日 Long Beach, USA

M. Sekine, Y. Zhang, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, and M. Hori, the 9th

EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (招待講演) 2014 年 1 月 19 日

~ 23 日 Bohinj Park ECO hotel,

Bohinjska Bistrica, Slovenia

K. Ishikawa, T. Takeuchi, Y. Zhang, Y. Setsuhara, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, 18th Korea-Japan

workshop on advanced plasma processes and diagnostics (招待講演) 2014 年 2

月 7 日 ~ 8 日 九州大学, 福岡

Y. Zhang, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, 18th

Korea-Japan workshop on advanced plasma processes and diagnostics, 2014 年 7 月

1 日 ~ 2 日, Gunsan, Korea

M. Sekine, Y. Zhang, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, and M. Hori, Gaseous

Electric Conference (GEC), 2014 年 11

月 3 日 ~ 7 日, Raleigh, USA

Y. Zhang, M. Sekine, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, and M. Hori, American

vacuum society 61st international

symposium, 2014 年 11 月 10 日 ~ 15 日,

Baltimore, USA

M. Sekine, International Workshop on Bio&Medical Applications of plasma

science (招待講演), 2015 年 9 月 29 日, Josef Stefan Institute, Slovenia

M. Sekine, American vacuum society 62nd
international symposium (招待講演),
2015年10月21日, San Jose, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関根 誠 (SEKINE, Makoto)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80437087

(3) 連携研究者

竹田 圭吾 (TAKEDA, Keigo)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00377863

近藤 博基 (KONDO, Hiroki)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50345930

林 俊雄 (HAYASHI, Toshio)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30519591

石川 健治 (ISHIKAWA, Kenji)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60417384