

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13532

研究課題名(和文) 反応性プラズマを用いた原子層エッチング開発のためのイオン-固体表面反応機構の解明

研究課題名(英文) Surface reaction mechanisms for plasma enhanced atomic layer etching process by organic compounds

研究代表者

伊藤 智子 (Ito, Tomoko)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：10724784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、独自に開発したアトミックレイヤープロセス反応解析装置により、磁性材料表面におけるジケトン分子の吸着状態について詳細に評価を行った。その結果、ジケトン(ヘキサフルオロアセチルアセトンおよびアセチルアセトン)分子の吸着には、表面における酸素の存在が重要であることが判明し、さらに、基板加熱により、金属酸化層が選択的に除去されることが明らかとなった。また、ジケトン吸着表面に対する低エネルギー(10-50 eV)イオン照射では、吸着分子が分解することが明らかとなり、本条件ではイオン照射理による脱離促進効果が低いことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

デバイス構造の複雑化および高集積化の要請を受け、デバイスプロセスに求められる加工寸法は原子スケールにまで迫っている中、本研究で得られた研究結果は、反応性プラズマエッチングプロセスにおいて難エッチング材料として知られる遷移金属材料に対して、ハロゲンに代わる反応性ガスとしてジケトンガスを用いて原子層エッチング(ALE)反応が得られる可能性を示唆するものであり、ジケトンガスを用いた遷移金属材料に対する原子層エッチングプロセス開発の上で、非常に重要な価値があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, adsorption state of  $\beta$ -diketone molecules on magnetic metal surfaces were evaluated using the atomic layer etching process surface analysis system that we developed for this study. It was found that the presence of oxygen on the magnetic metal surfaces is important for the stable adsorption of  $\beta$ -diketone (hexafluoroacetylacetone and acetylacetone) molecules, and the metal oxide layer can be preferentially removed by heating the substrate. It was also found that even low-energy Ar<sup>+</sup> ion irradiation (10-50eV) of an adsorbed pre-oxidized Ni causes breakdown of hexafluoroacetylacetone molecules on the surface.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：アトミックレイヤーエッチング 遷移金属

### 1. 研究開始当初の背景

近年のデバイス構造の高集積化の要請を受け、デバイスの設計スケールは、原子スケールにまで達するのは、今や目前に迫っている。これまでデバイスの微細化を支えてきた反応性プラズマエッチング技術であっても、原子スケールでの超微細トレンチ加工となると、プラズマ中のイオン衝撃による数 nm 程度の表面ダメージでさえデバイスの性能に影響を与えるという課題を抱えている。特に、本研究の対象としている Fe, Co および Ni といった磁性材料は、「難エッチング材料」と呼ばれ、従来の半導体材料のエッチングのようにハロゲンプラズマを用いた場合、ハロゲン化物の揮発性が低いため、エッチング反応が起こりにくい。そのため、現在、磁性材料のエッチングは、高エネルギーのイオン衝撃を利用した Ar<sup>+</sup>イオンミリング法による微細加工が主流であるが、高エネルギーイオン入射による基板表面のダメージ層の生成が、デバイス特性の劣化を招く原因となっていることが問題視されている。また、イオンミリング法では、得られる形状は、垂直トレンチ形状ではなくテーパ形状となってしまうため、さらなる微細化が難しいという問題も直面している。これまでに国内外で磁性体に対する有効なエッチャントの探索は、活発に行われているが、未だに磁性材料の反応性プラズマエッチングに有効な反応性ガスは見つけられていないのが現状である。近年、反応性の有機ガスを用いて原子レベルで表面反応を制御し微細加工を行う、ALE(原子層エッチング)や ALD(原子層堆積)といった原子層プロセスが、国内外の産業界から注目を浴びている。特に、反応性の有機分子ガスを用いて、試料表面に揮発性の有機金属化合物を生成することで原子層を一層ずつのエッチング反応の制御を行う ALE 技術は、既存の反応性プラズマエッチング技術と組み合わせることで、原子レベルで制御可能な高い加工精度とともに、低ダメージを両立させるエッチングプロセスの構築し、微細化の壁を打破することが可能ではないかと期待されている。しかしながら、ALE 前駆体分子が金属表面に吸着した場合の表面の化学結合状態変化等の ALE 前駆体分子と金属表面との表面反応に関しては、ほとんど理解がなされていない。ALE プロセスの開発には、このような ALE 前駆体分子が吸着および脱離といった動的反応過程を明らかにしたうえで、ALE 反応の制御を組み立てていく必要がある。また、これまでに報告されている金属材料に対する ALE 反応では、等方性の形状が報告されており、微細化に必須である垂直トレンチ加工が実現されておらず、磁性材料のエッチングプロセス開発までは、至っていない。そのため、垂直トレンチ加工を実現するには、プラズマ中のイオンによる形状制御が有効であると考えられる。しかしながら、有機系ガス吸着した表面に対するイオンの及ぼす影響は、ほとんど調べられていない。イオンが吸着分子を壊すのか、表面を活性化して吸着分子と表面との反応を促進するのか、それとも、反応生成物の脱離を促す効果があるのか、イオンが有機分子吸着表面に与える影響を調べる必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、有機系ガスを吸着させた磁性材料表面に対し、プラズマ照射した場合の固体表面反応を実験的に明らかにし、得られた知見から反応性プラズマを用いた磁性材料における ALE プロセス開発の支援を行うことを目的とする。具体的には、磁性材料に対し、有機系ガスの吸着およびプラズマ中の活性種(イオン)の照射を行い、有機分子吸着表面の化学結合状態および表面から脱離する反応生成物に対するイオンの効果を明らかにし、磁性材料における反応性プラズマを用いた ALE 表面反応素過程を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究で、用いたアトミックレイヤープロセス装置は、ALP 前駆体ガス曝露を行う ALP 室、クラスタービーム照射室および ALP 前駆体吸着表面反応層を分析するための高分解 X 線光電子分光装置から構成されている(図 1)。ALP 室にて、ALP 前駆体分子ガスを曝露した後、大気曝露せず、高分解能 XPS 分析室に試料を搬送し、*in-situ* XPS 分析が可能である。ALP 前駆体分子ガス曝露の際は、パルスバルブにより曝露量を制御している。試料ホルダーの背面には、セラミックヒータおよび K タイプ熱電対が装着されており、また IR ランプによる加熱も可能であり、基板温度制御をしながら ALP 前駆体ガス曝露が可能となっている。また、本装置には、超音速分子線

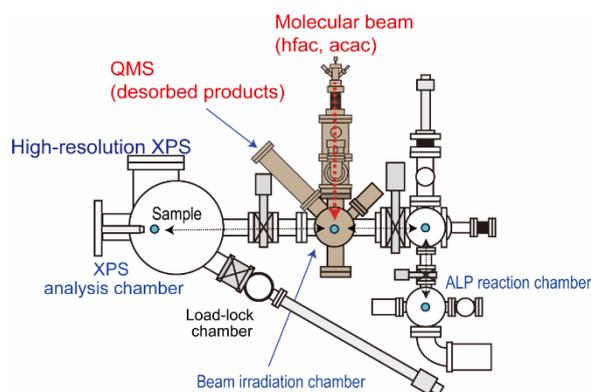


図 1 アトミックレイヤープロセス反応解析装置

生成装置およびイオン銃および四重極質量分析装置を搭載した、脱離過程反応解析室も設

けており、様々な ALE 前駆体分子の吸着した表面における活性種照射および熱励起にともなう脱離物(エッチング生成物)を測定することが可能となっている。このように高分解能 XPS によりヘキサフルオロアセチルアセトン分子の吸着状態を、QMS による脱離物測定により、が ALE 表面反応定量的な評価が可能となっている。

#### 4. 研究成果

##### ① 室温におけるヘキサフルオロアセチルアセトンの吸着状態

図 2 に室温で清浄 Ni および酸素吸着 Ni 表面に対してヘキサフルオロアセチルアセトンガスを曝露し、in-situ XPS による表面分析を行った結果を示す。C1s のスペクトル波形より、ヘキサフルオロアセチルアセトン分子由来の CF<sub>3</sub> および C=O の結合ピークが観測される。清浄 Ni 表面と比較して酸素吸着表面では、C=O の強度が高いことから、ヘキサフルオロアセチルアセトン分子が安定に吸着していることが判明した。酸素吸着表面においてヘキサフルオロアセチルアセトンが安定に吸着するという結果は、Ni のほかに Ni および Cu でも同様の結果が得られており、ヘキサフルオロアセチルアセトン分子の安定な吸着に表面における酸素の存在が重要であることを示唆する結果となった。

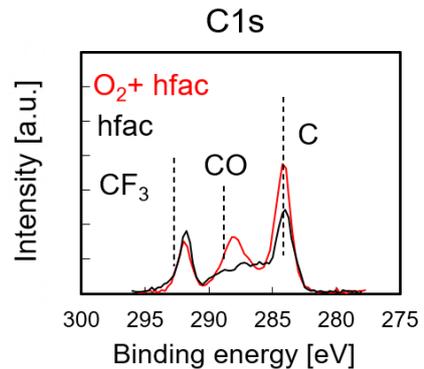


図 2 清浄 Co および酸素吸着 Co 試料にヘキサフルオロアセチルアセトンを室温で曝露した場合の XPS 分析結果

##### ② ヘキサフルオロアセチルアセトン吸着表面における低エネルギーイオンの効果

図 3 は、Ni 試料に酸素を曝露して酸化 Ni 生成した後、ヘキサフルオロアセチルアセトンを曝露した Ni 表面に対し 15 eV の低エネルギー Ar<sup>+</sup>イオン照射を行った場合の、Ni 表面の C1s の強度波形を表したものである。尚、酸素およびヘキサフルオロアセチルアセトン曝露および、Ar<sup>+</sup>イオン照射は、すべて室温で行っている。Ar<sup>+</sup>イオン照射とともに 298 eV 付近のヘキサフルオロアセチルアセトン分子由来の CF<sub>3</sub> のピークが減少している。研究結果①に示したように室温で、ヘキサフルオロアセトン分子は、酸素吸着 Ni 表面で、安定に吸着していることは明らかになっており、ヘキサフルオロアセチルアセトン分子が表面に安定に吸着している条件においても 10 eV の低エネルギーの Ar<sup>+</sup>イオン衝撃でさえも、Ni 表面に吸着している hfac 分子が壊れてしまうことが明らかとなった。

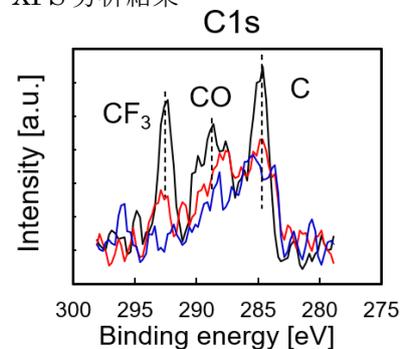


図 3 酸素吸着 Ni 試料にヘキサフルオロアセチルアセトンを曝露した(黒線)後、15 eV の Ar<sup>+</sup>イオンを照射した表面の XPS 分析結果

##### ③ 基板温度制御を行った場合の酸素吸着 Ni 表面におけるヘキサフルオロアセチルアセトンの吸着状態

図 4 は、試料温度を室温から 400°C に保持し、酸素を吸着させた Ni 表面に対してヘキサフルオロアセチルアセトンガスを曝露した場合 C1s および Ni2p の波形を示している。Ni2p 波形より、室温の場合は酸素吸着による NiO 由来のピークが観測されたが、基板温度が 300°C で、NiO のピークが消失しているため、ヘキサフルオロアセチルアセトンにより選択的に酸化 Ni 層が除去されたと考えられる。しかしながら、C1s のピーク波形より、基板温度が上昇するにつれて吸着分子の分解による炭素の蓄積することも明らかになった。

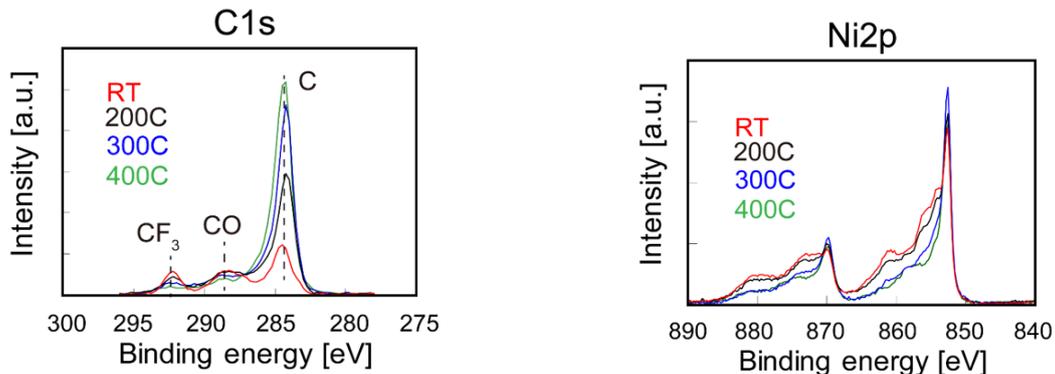


図 4 基板温度を室温から 400°C に制御して酸素吸着 Ni 試料にヘキサフルオロアセチルアセトンを曝露した場合の XPS 分析結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Basher Abdulrahman H., Krsti? Marjan, Fink Karin, Ito Tomoko, Karahashi Kazuhiro, Wenzel Wolfgang, Hamaguchi Satoshi	4. 巻 38
2. 論文標題 Formation and desorption of nickel hexafluoroacetylacetonate Ni(hfac) <sub>2</sub> on a nickel oxide surface in atomic layer etching processes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 052602 ~ 052602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1116/6.0000293	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 伊藤智子, 唐橋一浩, 浜口智志
2. 発表標題 原子層エッチングプロセスにおける表面反応解析
3. 学会等名 The 4th Atomic Layer Process (ALP) Workshop (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi
2. 発表標題 Analyses of Hexafluoroacetylacetonone (Hfac) Adsorbed on Transition Metal Surfaces
3. 学会等名 AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2019) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi,
2. 発表標題 XPS Study of Hexafluoroacetylacetonone(hHfac) Adsorbed on Cobalt Surfaces for Atomic layer etching (ALE)
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤智子, 唐橋一浩, 浜口智志
2. 発表標題 アセチルアセトンによる遷移金属表面におけるサーマルエッチング反応解析
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi
2. 発表標題 Reactions of Hexafluoroacetylacetone (hfac) and Metal Surfaces under Low-energy Ion Irradiation
3. 学会等名 AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2018) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi
2. 発表標題 (19) "Mechanisms for Atomic Layer Etching of Metal Films by the Formation of Beta-diketonate Metal Complexes
3. 学会等名 AVS 65th International Symposium & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Takuya Hirohash, Junichi Hashimoto, Mitsuhiro Omura, Hisataka Hayashi, Satoshi Hamaguchi
2. 発表標題 Etching reactions by polyatomic ion containing fluorine atoms
3. 学会等名 The 40th international symposium on dry process DPS2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志
2. 発表標題 金属原子層エッチングプロセスにおける錯体形成表面反応解析
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志
2. 発表標題 ヘキサフルオロアセチルアセトンによる遷移金属(Ni, Co)におけるサーマルエッチング反応解析
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関