

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14453

研究課題名(和文)原子層エッチングにおけるプラズマ誘起欠陥生成機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of plasma-induced defect generation mechanism during atomic layer etching

研究代表者

堤 隆嘉 (Tsutsumi, Takayoshi)

名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・助教

研究者番号：50756137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原子層エッチングの反応場に生じるプラズマ誘起欠陥を、各種in-situ分析システムを駆使することで、イオン衝突とラジカル吸着特性の関係やダングリングボンド吸着特性を解析できるシステムの構築とメカニズムを明らかにした。さらに、原子層エッチングにおけるラジカルの不純物としての残留や選択的脱離による元素組成比の偏りなどの挙動とイオン照射によって生じるダングリングボンドやそのエネルギー依存性を定量的に解析し明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

このイオン誘起ダメージとラジカル吸着の関係性を明らかにしたことにより原子層エッチングに要求されている材料選択性のみならず形状選択性をもつ新規プロセスの開発にも有効である。また、本研究の成果として、イオン誘起ダメージの抑制には限界があることが確かめられ、イオンを用いない新規原子層エッチングプロセスの研究へと発展した。また、今回得られた知見はプラズマプロセスの代表的である反応性イオンエッチングやプラズマ化学気相堆積においても重要なものであり、原子層エッチングのみならず今後研究開発されるあらゆるダメージレス半導体プラズマプロセスへ資する科学的基盤となる。

研究成果の概要(英文)：This research investigated plasma-induced defects generated in the reaction field for ALE (Atomic Layer Etching) by constructing atomic resolution surface analysis method using various In-situ surface observation systems. The surface analysis method clarified the relationship between ion bombardment to a surface and radical adsorption, and dangling bond distribution generated by the ion bombardment. In addition, we quantitatively analyzed the behavior of the element composition ratio due to residual radicals as impurities and selective desorption during radical irradiation and ion bombardment for ALE.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：プラズマエッチング イオン誘起ダメージ 原子層エッチング 半導体プロセス

1. 研究開始当初の背景

これまでの半導体デバイスの発展を支えてきた技術の 1 つに微細加工技術があり、その中でもプラズマエッチングプロセスである反応性イオンエッチングの貢献度は大きい。半導体デバイスの進化とともに究極の加工精度をもつ原子層エッチング (ALE: Atomic Layer Etching) の研究が世界で盛んに行われている。ALE は吸着プロセスと脱離プロセスを交互に繰り返すことで原子スケールでのエッチングが行われる。原子スケール加工技術に加え、飽和吸着と飽和脱離という特徴から高い制御性を有しており、次世代半導体デバイスのための製造プロセスとして注目されている。

各種半導体材料に対する ALE 研究が進む中で、プロセス後の数原子層分の反応場で欠陥が生じることがわかっている。ここでいう欠陥は、イオン衝突により形成されるダングリングボンドや吸着種の不純物としての残留、選択的脱離による元素組成比の偏りなどである。

次世代半導体デバイスの実用化のため ALE 研究の盛り上がりは必然であり、様々な半導体材料に適用するために新規 ALE に関する研究報告が数多くされているが、吸着プロセス時間および脱離プロセス時間をパラメータとしエッチング速度のみを評価するにとどまっているケースが多数見受けられる。これは *In-situ* 表面解析装置およびプラズマプロセス装置の関係により、ALE の表面反応メカニズムおよび反応場での欠陥の解析が非常に困難であるためである。ALE での表面反応モデルの解明をシミュレーションにより試みている研究者があり、プラズマ - 表面反応のような複雑な反応場において実験的解析の有益性は非常に高い。各種 *In-situ* 表面分析装置およびイオンエネルギー計測装置などを用いることで、原子層反応場の欠陥を実験で定量解析することが重要である。ALE の応用範囲は、ナノワイヤやグラフェン、量子ドット構造等の次世代半導体デバイスの製造プロセス等が挙げられるが、数原子層のダメージ層は次世代半導体デバイス実現において大きな障壁になる。ALE におけるダメージ層の低減に向けて「原子層反応場のプラズマ誘起欠陥生成機構」を複数の *In-situ* 表面分析装置を用いて解明することが原子スケール次世代半導体デバイスの早期実用化にも貢献する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、プラズマ ALE においてイオン衝突により誘起される原子数層の反応場内の欠陥を定量解析することで表面反応モデルに資する科学的基盤を構築することである。ALE は吸着プロセスと脱離プロセスを交互に繰り返し行うことで究極の加工精度である原子スケールのエッチングを目指している。ALE には、脱離プロセスでイオンを材料表面に衝突させることで、吸着プロセスで形成した改質層を揮発脱離させるプロセスがある。しかし、反応場内ではイオン衝突による欠陥密度の増加や不純物 (吸着ガスの一部) の残留、生成物の揮発性の違いによる元素組成比の偏りといった欠陥が形成されることがわかっている。これら原子層の反応場の欠陥を、各プロセス後の表面を大気曝露の影響を与えずに定量解析することで、次世代原子スケール半導体デバイスのためのダメージレス ALE の実現に寄与する。

3. 研究の方法

ALE の脱離プロセスでのイオン衝撃による原子層反応場の欠陥生成機構の解明を行い、同時に欠陥と吸着プロセス中の吸着特性との関係を調べる。具体的には、ラジカル吸着後の表面をイオン照射することで形成される反応場の元素組成比の深さ方向分布の計測方法を確立することである。角度分解能 X 線高電子分光法 (ARXPS: Angle Resolved X-ray photoelectron spectroscopy) と最大エントロピー法 (MEM) を組み合わせることで深さ方向分布解析システムを構築し、プラズマ照射表面の原子層レベルでの組成分析をおこなった。これにより、原子スケール反応場での吸着種の不純物としての残留、選択的脱離による元素組成比の偏りといった欠陥の実験的解明の実現を可能にする。さらにダングリングボンド (DB) 密度とラジカル吸着との関係性を明らかにするために電子スピン共鳴法を用いてイオン照射により生じる DB の定量計測とラジカル吸着後の DB の変化を計測した。

4. 研究成果

Si 系材料の ALE の代表的なプロセスとして吸着ステップであるフルオロカーボン (FC: Fluorocarbon) 膜の堆積プロセスと脱離ステップであるイオン照射プロセスを用いられる。吸着ステップでは CF_x 系プラズマを用いて FC 膜の堆積が行われるが、その際にもプラズマ中のイオンが FC 膜と材料表面との界面に混合層といわれる欠陥を形成することが予想される。本研究では、この混合層の組成分布を ARXPS と MEM を組み合わせた解析システムを構築し分析することに成功した。図 1 に示す結果は、SiN 表面上に FC 膜を堆積させた際の組成比の深さ方向分布となる。0°C と 40°C の 2 つの基板温度で堆積した FC 膜は表面近傍では F/C 比に違いがみられるものの深さ 0.5nm 付近の F/C 比は 2.4 程度で温度依存性は見られなかった。表面近傍にみられる F/C 比の差や F の低下は大気中の水分と反応することで生じているものと考えられる。後述する結果からも、本解析システムは *In-situ* XPS を用いなくとも反応場である混合層の解析に有

効であることが証明された。FC 膜厚は 0°C と 40°C でそれぞれ 3.5 nm と 2.1 nm であり、温度依存性を持つことが結果からもわかる。これは C₂ や CF 系ラジカルの物理吸着係数の温度依存性に起因するものと考えられる。一方で FC 膜と SiN 表面で形成された混合層の厚さはどちらも 2.6 nm と温度依存性はみられず、本条件下では混合層の膜厚はイオンエネルギーに強く依存することが実験的に解明された。さらに N と Si の割合は Bulk SiN 中では N>Si であるのに対し混合層内では N≤Si と大小関係が逆転している領域があることがわかる。これは ALE プロセス中の選択的脱離が生じていることを示す証拠である。FC 膜厚が温度依存性を有する以外は混合層厚さや混合層内の組成比はイオンエネルギーが大きな役割を果たすことが本研究から明らかになった。脱離プロセスであるイオン照射後のエッチング膜厚を比較するとともに 1.0 nm/cycle と違いはなかった。つまり、脱離プロセスのエッチングに堆積した FC 膜の全てが寄与しているわけではなく、混合層がエッチングに重要な役割を果たしている。また、混合層の全てがイオン照射により取り除かれていないことがわかり、その混合層は欠陥として残留することも本研究により観測された。この混合層の組成比を制御することで SiO₂ 材料といった他材料との高い選択性エッチングを実現可能であることも確立した本解析システムで明らかにした。

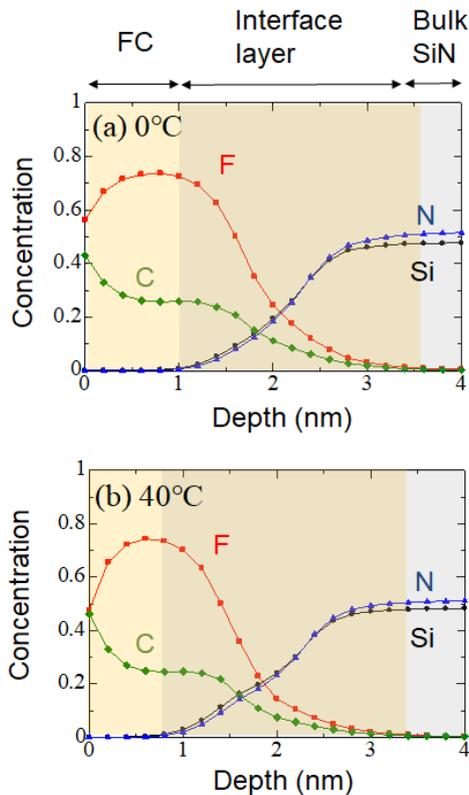


図 1 FC 膜堆積プラズマプロセス後の SiN 表面に形成される混合層の基板温度依存性 (a) 0 (b) 40 .

GaN のような化合物半導体材料の ALE プロセスでは、吸着プロセスにおいて Cl₂ プラズマ中の Cl 原子が GaN 膜の再表面の原子に飽和吸着することで改質層が形成され、脱離プロセスでは Ar イオンにより改質層にエネルギーを与え、揮発性の高い GaCl_x や NCl_x を生成することで飽和脱離される。吸着プロセスでは再表面の原子のみに Cl ラジカルが結合することはなく、ラジカルはイオン衝突によって生成した DB の深さ分布とラジカル吸着分布の関係性およびそのイオンエネルギー依存性を解明した。DB に起因する Ga-Ga 結合は Ar イオンエネルギー依存しており、Ga-Ga/Ga-N 比はイオンエネルギー 116 eV から 213 eV に増加した際に 0.57 から 1.30 と増加した。この DB の増加は塩素の吸着挙動にも大きく影響を与え、Ga-Cl_x/Ga-N 比も 0.91 から 1.74 に増加しており、塩素吸着量が脱離プロセスで形成されるダングリングボンドに依存していることがわかる。さらに、吸着プロセス中には Cl ラジカルの吸着のみならず Ga の揮発脱離を誘発していることも *In-situ* XPS 解析により観察された。深さ方向解析より ALE プロセスによるエッチング厚さと Cl 原子が残存する欠陥層厚さのイオンエネルギー依存性の定量分析を初めておこなった。その結果、イオンエネルギー 47.6 eV から 86.8 eV の範囲では欠陥層を形成するのみでエッチングはイオン照射では起こらないことが明らかになった。エッチングには 86.8 eV 以上のエネルギーが必要となるが同時に欠陥層の厚さも増加する。本結果は Ga と N の生成物の揮発性の違いによるところが大きく、窒素の優先的揮発脱離を抑制することが重要となることを示した。そこで、欠

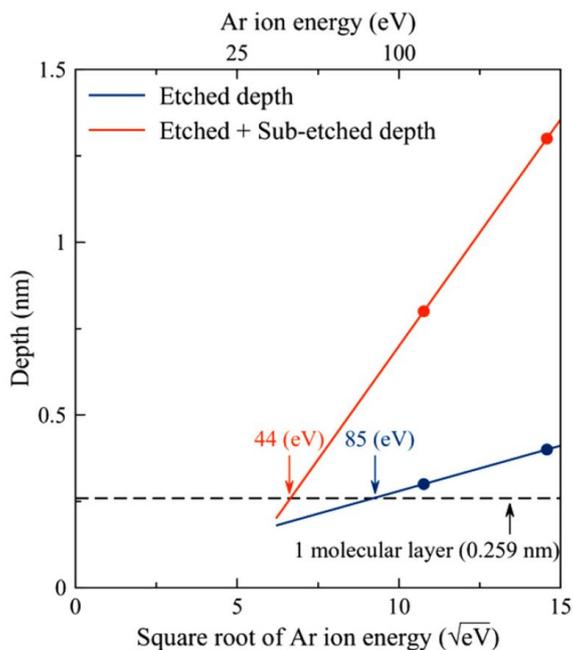


図 2 エッチング膜厚と欠陥層のイオンエネルギー依存性.

陥層抑制のための高温 ALE プロセスの有効性を調べた。基板温度を増加させることで Ga および N のそれぞれの生成物の揮発性を近づけ、N/Ga 比を解析したところ、N/Ga 比はプロセス前と同程度に保つことが可能となった。このように反応生成物の揮発性を考慮しプロセス設計することでダメージレス ALE を実現できる可能性を示唆した。

前述したようにイオン照射により生成された DB がラジカル吸着に寄与することが XPS を用いた化学結合分析から明らかにした。この DB の定量計測のために ESR 測定を本研究に応用した。ESR による SiO 膜内の DB 密度の Ar プラズマ照射時間依存性を調べた。プラズマ照射とともに DB 由来の ESR 信号が増加していることが観察できた。Ar イオン照射無しとイオン照射有りの 2 つの表面に CF 系ラジカルを供給した際の ESR 信号の変化を観察した結果、イオン照射無しの試料表面では CF ラジカルを供給した場合にも信号強度と形状に変化が見られなかったことに対して、イオン照射 + CF ラジカルでは、Si 由来の DB の信号強度がイオン照射のみに比べ減少しており、さらに新たな DB 由来の信号が現れていることが観察できた。つまり、Ar イオンによって生成された SiO 表面の DB は CF ラジカルによる終端され、さらに CF ラジカル由来の DB が表面に形成されたことが観察できた。

本研究の成果として、イオン誘起ダメージとラジカル吸着の関係性を実験的に解明したことにより、イオン誘起ダメージの抑制には限界があることが確かめられ、イオンを用いない新規原子層エッチングプロセスの研究へと今後も発展していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hsiao Shih Nan, Britun Nikolay, Nguyen Thi Thuy Nga, Tsutsumi Takayoshi, Ishikawa Kenji, Sekine Makoto, Hori Masaru	4. 巻 18
2. 論文標題 Effects of hydrogen content in films on the etching of LPCVD and PECVD SiN films using CF ₄ /H ₂ plasma at different substrate temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Plasma Processes and Polymers	6. 最初と最後の頁 2100078 ~ 2100078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ppap.202100078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 堤 隆嘉、石川 健治、近藤 博基、関根 誠、堀 勝	4. 巻 97
2. 論文標題 窒化物半導体プラズマエッチングにおける原子層反応制御と低ダメージプロセス	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 プラズマ・核融合学会誌	6. 最初と最後の頁 517 ~ 521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sugiura Hirotsugu, Kondo Hiroki, Higuchi Kimitaka, Arai Shigeo, Hamaji Ryo, Tsutsumi Takayoshi, Ishikawa Kenji, Hori Masaru	4. 巻 170
2. 論文標題 Reaction science of layer-by-layer thinning of graphene with oxygen neutrals at room temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 93 ~ 99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.07.052	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hasegawa Masaki, Tsutsumi Takayoshi, Tanide Atsushi, Nakamura Shohei, Kondo Hiroki, Ishikawa Kenji, Sekine Makoto, Hori Masaru	4. 巻 38
2. 論文標題 In situ surface analysis of an ion-energy-dependent chlorination layer on GaN during cyclic etching using Ar ⁺ ions and Cl radicals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 042602 ~ 042602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/6.0000124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Shih-Nan Hsiao, Nicolay Britun, Thi-Thuy-Nga Nguyen, Takayoshi Tsutsumi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, and Masaru Hori
2. 発表標題 Manipulation of etch selectivity of silicon nitride over silicon dioxide by controlling substrate temperature with a CF ₄ /H ₂ plasma
3. 学会等名 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 15th International Conference on Plasma Nanotechnology and Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keigo Takeda, Takayoshi Tsutsumi, Mineo Hiramatsu, Masaru Hori
2. 発表標題 Behavior of Hydrogen Atom in Atmospheric Pressure Micro-Hollow Cathode Discharge
3. 学会等名 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Kurokawa, T. Tsutsumi, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori
2. 発表標題 Random forest model for property control of plasma
3. 学会等名 The 42nd International Symposium on Dry Process (DPS2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takayoshi Tsutsumi, R. Vervuurt, N. Kobayashi, and Masaru Hori
2. 発表標題 Control of Interface Layers for Selective Atomic Layer Etching
3. 学会等名 67th AVS International Symposium and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南 吏坎、石川 健治、堤 隆嘉、近藤 博基、関根 誠、小田 修、堀 勝
2. 発表標題 窒化ガリウムのプラズマエッチング中その場分光エリブソメトリー観測
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堤 隆嘉、長谷川 将希、中村 昭平、谷出 敦、近藤 博基、関根 誠、石川 健治、堀 勝
2. 発表標題 塩素吸着による窒化ガリウム原子層エッチングの表面反応の理想と現実
3. 学会等名 第227回 シリコンテクノロジー分科会 研究集会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堤 隆嘉、長谷川 将希、中村 昭平、谷出 敦、近藤 博基、関根 誠、石川 健治、堀 勝
2. 発表標題 塩素吸着を用いた窒化ガリウムの原子層エッチングプロセス特性のArイオンエネルギー依存性
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 胡 留剛、堤 隆嘉、蕭 世男、近藤 博基、石川 健治、関根 誠、堀 勝
2. 発表標題 リモート酸素ラジカルによるグラフェンのエッチング反応の分析
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jumpei Kurokawa, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Takayoshi Tsutsumi, Makoto Sekine and Masaru Hori
2. 発表標題 Initial growth kinetics of hydrogenated amorphous carbon films observed by real-time ellipsometry
3. 学会等名 ISPlasma2021/IC-PLANTS2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Liugang Hu, Takayoshi Tsutsumi, Thi-Thuy-Nga Nguyen, Shih-Nan Hsiao, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, and Masaru Hori
2. 発表標題 Quantitative analyses of graphene layer etching using oxygen radicals generated in remote plasma for realization of atomic layer etching
3. 学会等名 ISPlasma2021/IC-PLANTS2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaki Hasagawa, Takayoshi Tsutsumi, Atsushi Tanide, Shohei Nakamura, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Masaru Hori
2. 発表標題 Analysis of Ion Energy Dependence of Depth Profile of GaN by In-situ Surface Analysis
3. 学会等名 20th International Conference on Atomic Layer Deposition (国際学会)
4. 発表年 2020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
---------	---------