

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630006

研究課題名(和文) 真性応力に起因する微細パターン材の弾性不安定挙動の解明と形態制御

研究課題名(英文) Intrinsic-stress-induced elastic instability of microscopic patterned materials and their morphology control

研究代表者

田中 展 (Tanaka, Hiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70550143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：異種界面に生じる真性応力は半導体微細パターンの構造不安定を引き起こす重要な因子のひとつであり、工学分野においては、真性応力に起因する構造不安定を原子スケールと連続体スケールの観点から定量的に予測することは必要不可欠である。本研究では、板理論を適用して、ドライエッチング中の微細パターンの横うねり座屈に関する予測モデルを構築し、実験データとの比較から本モデルの有効性を示した。次に、分子動力学法を用いてドライエッチングの原子モデルを構築し、酸化膜形成解析によって酸化膜内の圧縮応力が1GPaを超えることを明らかにした。以上より、連続体モデルと原子モデルに基づいた微細パターンの座屈評価手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：The intrinsic stress at hetero interface is one of key factors to cause the structural instability of micropatterning in semiconductor devices and, in the field of engineering, it is essential to quantitatively predict the instability attributed to the intrinsic stress from the viewpoints of atomic and continuum scale. In this study, applying the plate theory, we first developed the prediction model for the lateral undulation buckling of micropatterning during dry etching and showed the validity of modeling to compare with the measurement data. Using a molecular dynamics method, we next constructed the atomic model of the dry etching and revealed that the compressive stress inside the oxidized film exceeds 1 GPa by simulating the oxidized film formation. We thus established the procedure of estimating buckling of micropatterning in terms of both the continuum and atomistic models.

研究分野：材料力学

キーワード：半導体 微細パターン材 真性応力 板理論 座屈 ドライエッチング 分子動力学法

1. 研究開始当初の背景

フォトリソグラフィを中心とする微細加工技術の発展は衰えることがなく、国際半導体技術ロードマップ[1]に依れば、半導体世代ハーフピッチは年々縮小し、2025年には10nmを切る見込みである。半導体デバイスは、この微細加工によるチップ面積の縮小によって、記憶容量の大容量化、高機能化、および高性能化を実現してきた。一方、微細加工によって得られた極度高アスペクト比のパターン形状では、その構造特性が顕在化し、真性応力を起因とする予期せぬ座屈不良により機械的強度が低下するといった事例が報告されている[2], [3]。

文献[2], [3]では、上述の微細パターン材の座屈現象に対して、有限要素法(FEM)を用いた線形座屈解析より形状寸法やヤング率に依存した座屈荷重値を予測している。しかしながら、エッチングプロセスや真性応力に関する定量的評価はなされておらず、理論力学に基づいた考察は十分とはいえない。一方、半導体デバイスとは異なる分野ではあるが、親水性と疎水性の異種ゲル材を薄板状に接合した場合、水溶液中での膨張率の相異から同様の座屈現象が発現することが知られている。文献[4]では、この異種2層ゲル構造をFöppl-von Kármánの薄板理論に基づいてモデル化し、座屈荷重値と波数の関係を導出し、それが実験値とよく一致することが報告されている。

参考文献：[1] <http://www.itrs.net/>; [2] M. Darmon et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91**(2007); [3] 伊藤, 鈴木, 東芝レビュー, **67**(2012); [4] T. Mora, A. Boudaoud, *Eur. Phys. J. E.*, **20**(2006).

2. 研究の目的

上述した研究背景に基づき、本研究では、「真性応力に起因する微細パターン材の弾性不安定挙動の連続体モデルを構築し、半導体デバイス製造における設計指針を与えること」、さらに、「構築したモデルを拡張して、より一般的な微細柔軟構造の新たな形態制御手法を提案すること」のこれら2つを主目的として、産業応用への貢献から応用力学に基づく新たな展開を視野に入れた萌芽的研究に従事する。

具体的に目的1では、板理論に基づき、半導体デバイスの微細パターン材を対象にした2層構造モデルを構築する。そして、実験との比較評価から本モデルの有用性を証明し、ヤング率や真性応力を制御因子とした微細パターン材の弾性安定領域(安定平衡空間)を導出する。この弾性安定領域が分かれば座屈予測が可能となるため、製造プロセス工程における歩留り向上が期待できる。

次に目的2では、酸化膜の真性応力に対する定量的評価を分子動力学法(MD法)に基づく原子モデルによって実施する。そして、連続体モデルの枠組では表現できないスケー

ルを跨る一般的な柔軟微細構造の形態制御手法の確立を目指す。また、吸水性ゲルを用いたモデル実験を同時に行うことで、提案する形態制御手法の実現性を調べる。

3. 研究の方法

3.1 板理論による2層モデルの構築

図1に示すような微細パターン材のひとつのリッジに対する2層モデルをFöppl-von Kármánの板理論に基づき定式化する。次に、図2に示すようなエッチングモデルを考え、2層モデルとのカップリングにより、座屈予測手法を確立する。詳細は**雑誌論文**を参照されたい。

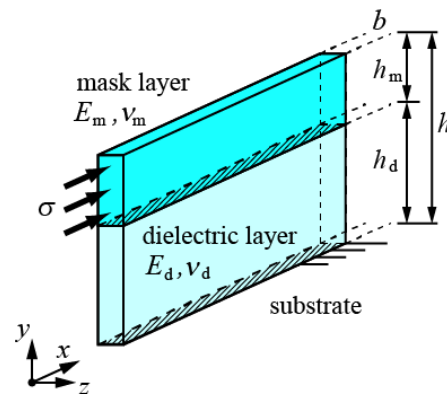


Fig. 1 Schematic of the bilayer model.

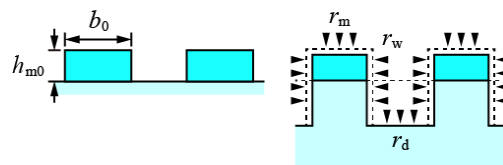


Fig. 2 Schematics of the dry etching model.

3.2 MD法による酸化膜の真性応力評価

MDシミュレーションには、熊谷らによって提案された以下のSi-O系ポテンシャル関数[5]を用いる。はじめに、ポテンシャル関数の有効性を確認するため、a-Si構造とa-SiO₂構造の原子モデルを作製し、その構造評価を行う。そして、有効性が示されたポテンシャル関数に基づき、酸素プラズマエッチングを模擬した酸化膜形成シミュレーションを行う(図3参照)。そのアルゴリズムを以下に示す。

- 1) O原子1個生成する。ただし、生成位置は、 $z = 190\text{\AA}$ で固定し、 xy 平面にランダム配置する。
- 2) O原子に入射エネルギーに対応した速度 v [m/s^2] を z 軸方向に与える。
- 3) 0.7ps間, NVE アンサンブル下で計算する。
- 4) 0.3ps間, NVT アンサンブル下で系全体を300 Kに制御する。
- 5) 手順1.へ戻る。

参考文献：[5] 熊谷, 泉, 機論 A, **77** (2011).

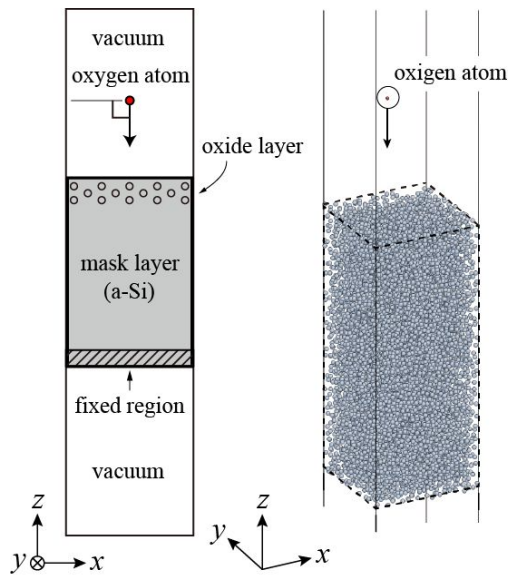


Fig. 3 The simulation model of the oxide film formation for the a-Si surface structure.

3.3 吸水性ゲルを用いたモデル実験

疎水性の硬いゲルと親水性の柔らかいゲルを接合することで、半導体素子の条件と同じ座屈モデルが作製できる。ゲル合成は、以下の有機溶剤による重合反応で可能となる。

- ・ アクリルアミド(AA)
- ・ ビス(BISAA)
- ・ アクリル酸ナトリウム(SA)

例えば、純水 10 ml に対する疎水性硬化ゲルと親水性軟化ゲルの配合率を表 1 に示す。

Table 1 Compositions of the two types of gels.

	疎水性硬化ゲル	親水性軟化ゲル
AA	1.624 g	0.498 g
BISAA	0.186 g	0.029 g
SA	-	0.215 g
TEMED	40 μ l	40 μ l
純水	10 ml	10 ml

4. 研究成果

半導体微細パターン材の横うねり座屈現象を対象にして、連続体モデルによる構造不安定メカニズムを解明すること、そして、原子・分子スケールの視点から真性応力の予測モデルを構築し、より一般的な微細パターン材の形態制御手法を確立することを目的として、第 3 章に記述した各研究方法に取り組んだ。得られた研究成果を以下にまとめる。

はじめに、構築した板理論による 2 層モデルを用いて座屈予測手法を開発した。無次元化した座屈応力 Λ_c とドライエッチングによって変化する無次元化真性応力 Λ_{etch} の比較を図 4 に示す。 Λ_c および Λ_{etch} はマスク層と誘電体層の厚さの比 κ に依存して変化する。 κ が 1 に漸近すると、すなわち、相対的に誘電体層だけにみなせるとき、各応力値は発散する。図 4 において、 Λ_c 曲線と Λ_{etch} 曲線の交点が座屈点を表す。

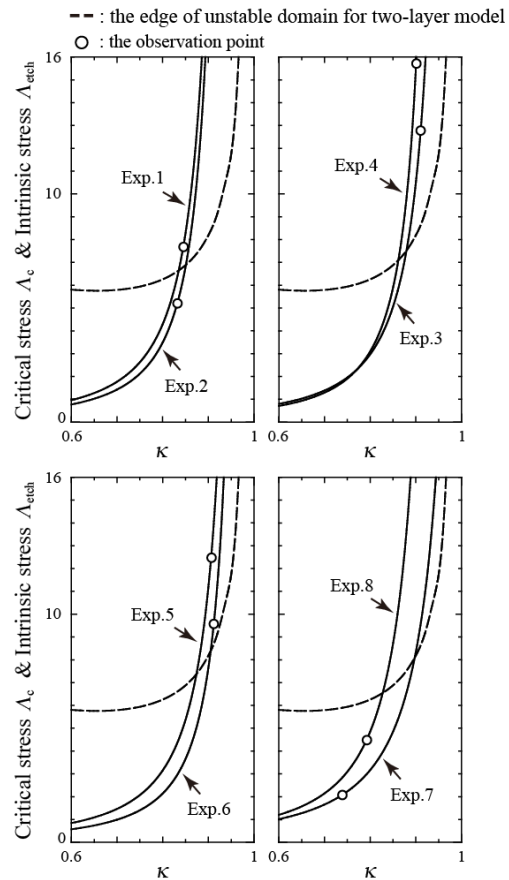


Fig. 4 Comparison of Λ_c -curve and Λ_{etch} -curve with change in κ . The filled circles are the observation points that correspond to the experimental data.

さらに図 4 には、観測された 2 層形状より計算した (κ, Λ_c) を観測点として追加した。これより、座屈が起きない実験 7, 8 では観測点が弾性安定領域内にあるのに対して、座屈が起きる実験 1~6 では実験 2 以外において観測点が弾性不安定領域内にあることがわかる。すなわち、本モデルは座屈判定において有効な予測手法であることを示した。また、FEM による詳細解析より、本モデルでは考慮していない板厚効果と誘電体層の未エッチング部の弾性効果が座屈応力 Λ_c を低下させることを明らかにした。すなわち、板理論の 2 層モデルは座屈応力を過大評価しているため、対象とするパターン材の初期形状に応じた安全率を与える必要がある。以上より、開発した座屈予測手法を用いることで、エッチングパラメータをどのように選択すれば座屈が起きないかといった設計支援が可能となり、半導体デバイスにおけるプロセス指針を与えることが可能となった。

上記の連続体モデルでは、エッチング中の真性応力は一定と仮定していた。しかし、実際の系では、酸素プラズマエッチングによってマスク層(a-Si)には O 原子が照射され、酸化膜が形成される。本研究では、3.2 節に記述した MD 法による酸化膜形成シミュレーションを実施し、真性応力評価を行った。

a-Si 構造と a-SiO₂ 構造が再現できることを確認し、有効性を示した修正 Tersoff 型ポテンシャル関数を用いて、図 3 に示した MD モデルを作成し、異なる入射エネルギーに対する解析を行った。本解析における酸化膜形成の過程を図 4 に示す。図 4 より、アモルファスシリコン構造の酸化膜形成メカニズムは以下のように説明できる。

入射初期は、酸素原子の浸入深さは垂直方向の入射エネルギーに依存する。入射された酸素原子は Si-O-Si 結合をつくり、SiO₂ の酸化膜が形成される。酸化膜形成による体積膨張は+z 軸方向に自由表面の成長を促す。加えて、xy 平面においては周期拘束より圧縮方向の内部応力が生じる。表 2 より、最大値は各入射条件において 1 GPa を超える。さらに酸素原子を入射すると酸素原子数が過剰になり、表面酸化膜は疎な構造へ変化する。続いて、欠陥を有する表面に酸素原子が入射することで、深さ方向への表面エッチングと酸化

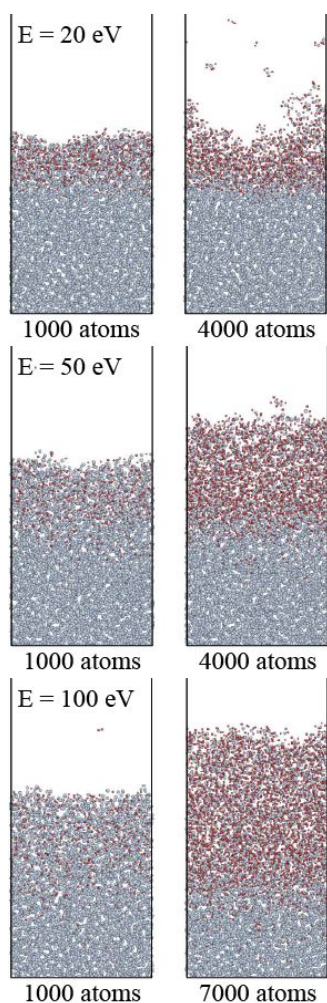


Fig. 5 Snapshots of the oxide film formation.

Table 2 Information of the calculated oxide films.

入射エネルギー (eV)	入射原子数	酸化膜厚さ(Å)	最大圧縮応力 (GPa)
20	3000	16	1.2
50	4000	32	1.4
100	8000	48	1.2

膜形成が同時に進行し、a-SiO₂ 構造はある一定の膜厚を保持する。

以上より、原子モデルによって酸化膜形成時において 1 GPa を超える真性応力が生じることを明らかにし、連続体モデルでは表現できない薄膜の応力予測モデルを開発した。この原子モデルと既述した連続体モデルをカップリングさせることで、より一般的な微細柔軟構造の座屈挙動が評価できるようになる。

また、表 1 に示した配合率を用いて作製した疎水性硬化ゲルと親水性軟化ゲルの 2 層ゲル構造を膨潤させたときの座屈の様子を図 6 に示す。連続体モデルでは固有値解析による座屈モードを計算するため、振幅を求めることはできない。一方、2 層ゲル構造を用いた膨潤実験では図 6 に示すように大変形を測定することができる。半導体微細パターン材と異なり、ゲルの膨張率や剛性は配合率を変更することで簡単に調整できるため、今後、大変形を考慮した連続体モデルとの比較を行うための実験ツールとして 2 層ゲル構造は非常に有用であることが示された。

連続体モデル、原子モデル、およびゲルの膨潤実験を統合することで、より一般的な微細柔軟構造の形態制御を開発できるようになり、そのような研究環境の構築が本研究期間において達成された。



Fig. 6 Top view of the buckling of the bi-layer gel.

以上で得られた研究成果は、2 件の国内学会にて発表を既に行い、2015 年度の国際学会にて 1 件の研究発表が採択されている。また、**雑誌論文** として英文誌 ASME JAM に研究論文が出版されている。そして、本研究成果より、2014 年度日本機械学会奨励賞（研究）を受賞した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 1 件)

H. Tanaka, T. Hidaka, S. Izumi, S. Sakai, “Onset of wiggling in a microscopic patterned structure induced by intrinsic stress during the dry etching process”, ASME Journal of Applied Mechanics, 81-9 (2014), 091009.
DOI: 10.1115/1.4027914

〔学会発表〕(計 4 件)

H. Tanaka, M. Inoue, S. Izumi, S. Sakai, Lateral buckling of micropatterned structures for

semiconductor devices during dry etching,
ESMC2015, Madrid, Spain , 6-10 Jun. 2015
(accepted)

井上優, 高本聡, 田中展, 泉聡志, 酒井信介, 分子動力学法によるアモルファスシリコン酸化膜の真性応力評価, 日本材料学会 第20回分子動力学シンポジウム, 2015年5月, 山形大学工学部

田中展, 日高貴弘, 井上優, 泉聡志, 酒井信介, ドライエッチング中における真性応力に起因する微細パターン構造のうねり座屈予測, 日本機械学会 第27回計算力学講演会, 2014年11月, 岩手大学工学部.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

受賞歴(計1件)

賞名: 2014年度日本機械学会奨励賞(研究)

対象: 田中展

学会名: 日本機械学会

受賞日: 2015年4月17日

ホームページ:

<http://www-comec.mech.eng.osaka-u.ac.jp/tanaka.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 展 (TANAKA Hiro)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 70550143

(2) 研究分担者

泉 聡志 (IZUMI Satoshi)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 30322069