

小特集 先端デバイス構造を実現する超絶ドライエッチング技術の最前線

6. おわりに

6. Concluding Remarks

石川 健治, 竹田 圭吾¹⁾
 ISHIKAWA Kenji and TAKEDA Keigo¹⁾
 名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター, ¹⁾名城大学
 (原稿受付: 2021年7月25日)

6.1 序言

本小特集では、『超絶ドライエッチング』を実現するプラズマと表面の相互作用で生じるエッチング表面反応について最新の研究成果について総説をいただいた。今後さらに発展させ、『超絶ドライエッチング』を実現していくには、以下の理解が進むことが必要不可欠であろう、

1. アスペクト比の高い孔底までイオンやラジカルが輸送され、反応生成物が孔外に排気されている様、
2. 孔底に露出する材料表面で、イオンとラジカルが両方照射される時に表面反応層が形成され、反応生成物が脱離されている様、

について、より完全な形でプラズマ科学の構築が望まれる。

6.2 プラズマと表面の相互作用の理解
 高アスペクト比エッチング

フラッシュメモリの製造の高アスペクト比 (HAR) 孔は、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜、ポリシリコンなどの材料を加工する。図1にはHAR孔内の電子、イオン、中性粒子、反応生成物を取り上げ、その輸送について図示している。絶縁物のHAR孔加工では、電気的に孔内部が絶縁されており、正イオンが照射された孔内表面で電荷的に中和が進まなければ、電荷蓄積が不均衡に進み、電位が緩和されない。このような状況では、シース加速されたイオンのエネルギーは加工面に到達するまでに、その電位分を減速してしまい、イオンのエネルギーに依存した反応は著しく失われてしまう。近年においては、高周波電源の技術開発の発展もあり、年々被加工基板に印加するバイアス電圧は増大しており、上述したイオンエネルギーの低下を補っている。

孔の入り口に到達するイオンは、シース突入時の基板平行方向にはシース突入時の熱速度が初速となり分散をもち、基板垂直方向に加速されて、シースを通過している。つまり、シース厚にして1 mm以下で数kVに加速されているイオンでも、その入射角度分布は4°程度に広がってしまう。孔底に集中して輸送できる新たな手段の開発が望ま

れている。

電荷中性の粒子 (ガスやラジカル) が、HARの構造内で輸送される時、構造の側壁に衝突しながら、圧力勾配と気体拡散によって孔底まで輸送される。一方、孔底でイオン衝撃を受けて発生する生成物は、その逆に排気される。これらの様相は想像の通りなのか、解っているとは言えない。もしかしたら、エッチャントも反応生成物も効率良く輸送、排気されずに、それらの輸送には、想像以上に時間を要しているかもしれない。

ドライとはいわずウェットの話にはなるが、溶液中で金属触媒を使って、酸化反応により半導体をエッチングする (Metal-assisted chemical etching: MACE) 方法がある。このメカニズムでは、金属触媒が接触する面で化学ポテンシャルが発生しており、触媒の深さ方向への移動によって100を超えるHAR構造が形成されている [1]。このMACEが実現するのは、孔内で生成物と酸化剤は十分な攪拌状態であって、液中の濃度勾配のみによって供給、排出されて

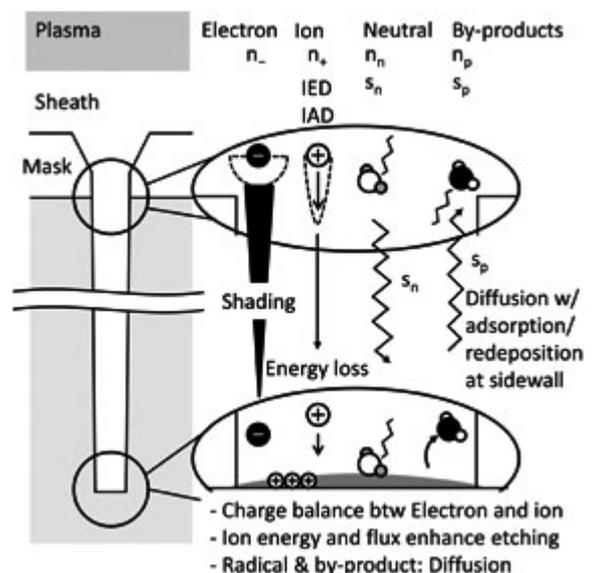


図1 高アスペクト比 (HAR) 構造内で活性種の輸送を加味した孔内のエッチング表面反応の解明が望まれる [1].

いる現象に見られる。一方、ドライエッチングでは希薄な気相であり、濃度勾配を駆動力にした輸送が十分得られないことは、究極のHAR加工において不利になってきているのかもしれない。

エッチングの材料選択比

次に、複数の材料が露出している中で、所望の材料だけを選択的にエッチングしたい場合には、他の材料にはエッチングを抑制する機構を導入しなければならない。一つには、原子層エッチングの方法を使うことである[2, 3]。過去にシリコンに対してシリコン酸化膜を選択的に除去する機構として、フルオロカーボン膜の堆積が、既に実現している。最近でも、シリコン窒化膜上に反応副生成物のアンモニア塩を形成することで窒化物を選択的に除去する手法が実現されている。ここで、材料選択的にエッチングを進行させる原理には、材料に応じた表面でのエッチング反応の抑制と揮発性生成物の選択的生成にあると言える。

材料表面上での化学的な反応を材料選択的に起こすには、材料に応じた表面の活性度の違いが利用できる。材料面ごとの反応エネルギーに差があれば、選択的な表面反応が実現できることを意味する。これは、シリコンCVD堆積でも表面の水素終端とシラン前駆体の反応など実現されてきたところであり、原子層エッチングの分野でもエリア選択的(Areaselective ALE)という形で研究が盛んになってきている。熱力学的に進行する反応は確率的あり、反応速度が必ずしも高くない。この点、プラズマ中のイオンやラジカル、光が関与する表面反応は、それらの反応性が高い為、系の温度によらず素早く進行する。いずれにせよ、ラジカル反応で生じる副生成物の反応によって、エッチング反応を抑制(進行へのネガティブなフィードバック)することにより、材料選択性は制御できるに違いない。このように、材料表面での不均一に非平衡な状態で進行するエッチング反応の解析は、未だ十分進んでいない状況にある。

これまでにも数多くの実験が繰り返されてきた。試行錯誤的に実験を進めることも重要であるに違いないが、それ一辺倒でなく、『よく定義された実験系で信頼性の高い計測に基づいた実験データ』が活用できれば、精度のある予測は可能になるかもしれない。故に、『よく定義された実験系での信頼性の高い計測データ』は、理論構築と共に計算化学を利用した結果の予測を可能とする。近年では半導体技術の進展の恩恵による計算環境の飛躍的な進歩が、その実験・計測データの集積に対する要求に拍車をかけており、バーチャルな実験環境の構築もめざましく、図2に示すような『理論-計算-実験の統合環境』で、一刻も早い計算と実験が協働できるプラットフォームの構築が望まれる。

6.3 理論-計算-実験の統合プラットフォーム

より国際共同的にオープンでバーチャルな実験環境の構築とは、どのような形が可能であろうか。

プラズマエッチングでは、加工される形態(物理・機械)のみならず、物性(化学・材料)の制御が重要となっている。究極的には原子レベルの加工精度に至り、さらに微細

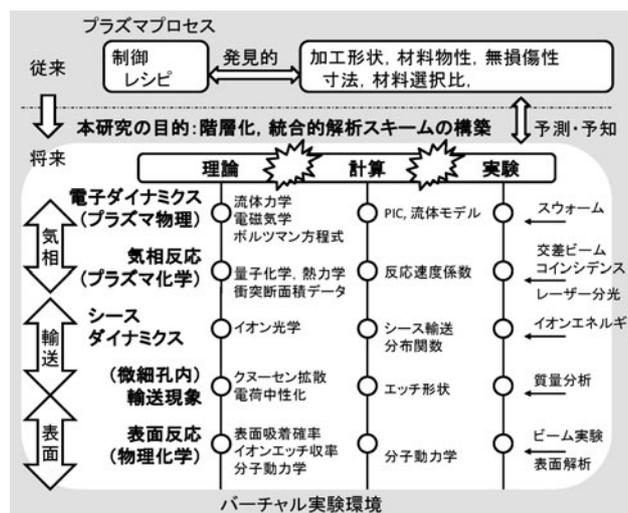


図2 理論-計算-実験の統合プラットフォーム構築の概要。

孔といった構造内の加工プロセスが鍵となっている。

プラットフォームの構築は、反応を階層的に区分けする必要がある、この例を図2に模式的に図示する、プラズマ中の物理と化学を気相反応とし、それら活性種のシース内と微細構造内の輸送、そして表面に到達した活性種の原子レベルでの表面反応に粗視化して表現される。現在、シミュレータは現実となっているが、基礎的なデータを確実なものとし、予測的な計算結果を得ている。しかしながら、事実、未経験のガスを原料にエッチングをする場合など、試行錯誤を繰り返すしかない。これでは、次代デバイス創出の基盤技術を考えると、先行きが危うい。

林らは、量子化学計算を使ってハイドロフルオロメタン(CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F)やハイドロフルオロエタン(C₂H₅F_y)の電子衝突反応について部分的に予測を進め、実験結果との整合性を評価する環境が整いつつある[4, 5]。それでも気相反応の全体像の一部という点は否めない。

繰り返しになるが、プラズマエッチングの原理的な解明には、少なくとも反応系を階層化して、1)プラズマ中のガスの電子衝突反応、2)活性種の(微細孔内)輸送、3)表面反応、とそれぞれに未経験ガスの使用を想定した場合でも、理論的な原理考察を含めて、統合的にエッチング結果を予測できる手法の構築が必要である。すなわち、理論と計算を実験と統合して、プラズマと表面の相互作用について科学的にアプローチする、アトミックエンジニアリングの学問体系化に向けた取り組みが切に望まれる。

6.4 結言

『超絶ドライエッチング』について、これまでの実現とこれからの将来を議論してきた。プラズマ科学の発展と相まって、多くの知見が得られてきている。それでも、プラズマプロセスの最新の動向と研究状況を集めてみても、その学術基盤が完全に十分に構築されていないことを痛感させられる。産業発展を願う意味でも、多くの研究者からの力を得て、プラズマ科学の叡知を結集が、いま望まれる。

謝 辞

本原稿をまとめるにあたり、ドライプロセス国際シンポジウム委員会の関係各位、日々低温プラズマ科学研究センターに関する研究者の方々に有益なご議論をいただいた。堀勝、関根誠、林俊雄、近藤博基、堤隆嘉、Shi-nan Hsiao, Thu-Thuy-Nga Nguyen, Nicolay Britun, Bibhuti Bhusan Sahu, 大野哲靖, 豊田浩孝, 他にも、白谷正治, 古閑一憲, 伊藤昌文, 平松美根男, その他多くの先生方に有

益なご議論をいただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] K. Ishikawa *et al.* Japan. J. Appl. Phys. **57**, 06JA01 (2018).
- [2] K. Ishikawa *et al.* Japan. J. Appl. Phys. **56**, 06HA02 (2017).
- [3] K. Ishikawa *et al.* Japan. J. Appl. Phys. **58**, SE0801 (2019).
- [4] T. Hayashi *et al.*, Japan. J. Appl. Phys. **58**, SEEF01 (2019).
- [5] T. Hayashi *et al.*, Japan. J. Appl. Phys. **59**, SJJE02 (2020).