

氏名	寺 門 伸 悟
学位（専攻分野）	博士（工学）
学 位 記 番 号	総研大乙第11号
学位授与の日付	平成 7 年 9 月 2 7 日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 題 目	Photo-Excited Etching of Semiconductor Device Materials Using Synchrotron Radiation
論文審査委員	主 査 教 授 安 藤 正 海 教 授 宮 原 恒 豊 助教授 飯 田 厚 夫 教 授 宇理須 恆 雄 教 授 田 中 健一郎（広島大学）

本論文は6章からなり、第1章は緒論、第2章には全体に共通した実験装置と実験手法、ならびに評価方法がまとめられている。第3章は半導体材料のSR励起エッチング特性およびマイクロ波(MW)を併用した場合のエッチング特性の研究、第4章では非接触配置のマスクによるサブミクロンサイズの微細加工の研究について、第5章では、エッチング反応過程における表面状態の変遷および反応機構の研究が示され、そして第6章では摘要が述べられている。

第1章では、まずエッチング技術の背景や現状について、現在広く用いられているプラズマエッチング技術を用いて説明した。さらにプラズマエッチングが抱えている課題とエッチング技術への要求、すなわち半導体デバイスの高集積化や高速化に伴い、低温（室温程度）において低損傷、かつ高制御に加工できる技術が要求されていることを示した。そして、SRを用いた光励起エッチング法がこれらの要求を満たす可能性が高いことを示し、その基本的なエッチング法、空間選択エッチングを実現するためのアプローチ方法とその有用性、そしてMW導入によるエッチングガスの活性化に期待される効果などについて述べ、本研究の意義および目的（内容）が次の通りであることを示した。低温、低損傷、かつ高制御な加工が実現できる技術として、SR励起エッチングに注目し、その可能性を追求した。特に、光励起エッチングの最大の特長となる良好な空間選択性を生かした超微細加工の可能性を探った。また、良好な空間選択性を引き起こす要因を探る目的で、エッチング過程における表面状態の変遷の様子等を調べた。さらに、実用化の観点からエッチングガスの活性化にはMW励起を導入し、高レートエッチングを目指した。

第2章では、使用したビームラインの特性、実験装置と実験手法、エッチング形状の評価方法、ならびに全電子収量(TEY)スペクトルの測定方法を簡潔に示した。

第3章では、放射光励起エッチングの特性について、空間選択性の観点から研究結果をまとめた。さらに、MWによるガスの活性化の効果についても、エッチング速度および空間選択性の観点からまとめ、MW導入の効果を明らかにした。MWでエッチングガス(SF₆)を活性化して導入した実験において、SiとWの場合は、活性種との自発的な(spontaneous)反応により、光の照射されていない非照射領域もエッチングされた。しかし、照射領域は非照射領域に比べ深くエッチングされ、ある程度の空間選択性が得られることから、表面での光化学反応（表面反応）もエッチングに関与していることが判明した。さらに、Siにおいては、試料表面に形成されたエッチングパターンとマスクでの回折を考慮した光強度分布の計算結果との比較も行い、それらが良い一致を示すことを見だし、表面反応がエッチングに関与していることを明らかにした。SiC, Ta, WO₃, Ta₂O₅の場合は、照射領域のみエッチングされ、表面反応が支配的であ

ることを見いだした。また、実験したほとんどの材料において、MWでガスを活性化して導入することで、エッチレートの10倍からそれ以上向上した。Si、WそしてTaは、MWを併用しなかった場合、ほとんどエッチングされなかった材料である。すなわち、MW併用による活性種の増加により、エッチングが顕著に促進することを実証できた。MWによるガスの活性化をSR励起エッチングに併用することは非常に有効であると結論した。

第4章では、サブミクロンサイズの非接触型マスクを用いた"その場"微細加工の研究結果を示した。マスクは、X線リソグラフィ用マスクの作製技術を基に作製した。マスクは試料と近接配置を取り、厚さが約 $5\mu\text{m}$ のAl箔で保持されている。最小開口部寸法が約400nmのマスクを用いてエッチングを行った結果、Siの加工サイズも試料表面ではほぼマスクサイズ通りの400nm程度であった。この結果によって、SR励起エッチングを用いればサブミクロン程度においても、非接触型マスクによる空間選択性の高いエッチングが実現できることが判明した。ただし、エッチング形状は矩形とはならずV字型となった。エッチング形状が矩形とならなかった大きな要因として、マスク部分での光の回折の影響が考えられた。エッチング形状と計算による光強度分布の比較を試みた結果、光の強度分布は矩形とはならず裾を引くような山形となり、実際のエッチング形状に類似したパターンを示した。この結果から、試料上に作られた光の強度分布がエッチング断面形状を決定する大きな要因であると結論した。

第5章では、非常に良好な空間選択エッチングが起こるSiCの反応過程における表面状態の変遷の様子および反応機構に関する研究結果をまとめた。エッチングの活性種暴露による前処理時間依存及びSR照射量依存を測定した結果、MWで作られた活性種に暴露されることによってSiC表面には修飾層が形成されるが、エッチング反応は活性種暴露のみによっては進行しないことが判明した。さらに、TEYスペクトルの活性種暴露時間依存の測定を行い、活性種に暴露されたSiC表面には炭素リッチな修飾層が形成されていることを見だし、SR照射がない場合には、エッチング反応はこの層によって阻止され、その結果として良好な空間選択性が実現できるものと推察した。一方、TEYスペクトルのSR照射量依存性の結果から、SR照射によってこの炭素リッチ層が減少し（エッチングされ）、初期のSiC表面状態に近づくことを見いだした。エッチングされたSiC表面については、オージェスペクトルの観察も行い、非照射領域表面の炭素量が照射領域のそれに比べ多いことを確認し、TEYの結果と同様の傾向を示すことを検証した。さらに、エッチング反応の照射波長依存性の実験を行い、光強度で規格化されたエッチレートは試料であるSiCの光吸収スペクトルと類似した傾向を示すことを見だし、SiCのエッチングには、その基板構成原子の光吸収が必要であると結論した。最後にこれらの結果を総合してSiCのエッチング機構をまとめた。

第6章では、上記の研究成果のまとめを行った。Siをはじめとする各種半導体デバイス材料を用いて、SR励起エッチングの微細加工技術としての可能性を追求した。特に、空間選択性の観点から研究を進めた結果、実験したすべての材料において、空間選択エッチングを導く要因である表面での光化学反応が関与していることを見だし

た。そして、サブミクロンサイズにおいて良好な空間選択エッチングに成功し、SR励起を用いれば、低温（室温）で高い制御性のある超微細加工が非接触なマスクを用いて実現できることを初めて実証できた。また、ガスの活性化率向上のためにMWを導入することを、SR励起プロセスにおいて初めて試み、明らかにエッチレートが向上することを実証した。さらに、SiCが良好な空間選択性を示す要因を調べ、SR照射がない非照射領域では炭素リッチな表面修飾層によって反応が阻止され、照射領域では基板構成原子の光吸収によってエッチングが進み、その結果として良好な空間選択性が得られることを解明した。

論文の審査結果の要旨

寺門氏の博士論文の内容は、(1)半導体材料のSR励起エッチング特性およびマイクロ波を併用した場合のエッチング特性の研究(2)エッチング空間選択性の研究(3)エッチングによる表面状態の研究からなっている。

半導体材料ミクロンスケールでの加工は腐蝕と積層に分けられる。手法について分ければ液浸式とドライエッチングに分けられる。いずれの手法についてもメモリア密度が1Gb時代になれば必要であり半導体各社で競争の中で開発している。この1Gb密度を達成するには平行性に優れ、輝度の高い放射光を用いる必要がある。寺門氏は半導体産業の将来を見越してドライエッチングによる腐蝕法の開発とメモリアの集積密度を上げることを目指して、この目的に最適化した反応チャンバーの設計から始めてドライエッチングに最適の真空チャンバーの設計と製作を行い実験を開始した。ドライエッチングの手法の開発はNTTを頂点に各社で開発中であるが、寺門氏のオリジナリティはSF₆とAr混合ガスをキャリアとして用いたこととマイクロウェーブの併用とエッチング・レート的大幅改善にある。このことによって実用化を一步進めた。さらにマスクによる回折効果に基づくパタン転写の精度についても詳しく実験し、考察した

予備審査(5月2日)の過程では本論文に必要な研究の背景説明を含めストーリー性を加味すること、相互作用に関する化学または物理的考察を加えることを要求した。寺門氏は本審査(8月22日)においてこれらの改良を含めて大幅に書き直した結果、極めて完成度の高いものになった。

新規性の中心であるマイクロウェーブ利用については2.45GHzの15-30ワット出力のマイクロウェーブで圧力50-500mTorrSF₆とArの混合ガスをプラズマ化することによってSR照射がない時には反応がなかったものがSR照射下で反応がおきるもの(例えばSiC)を発見した。しかもエッチング量についてはほぼ線型の照射線量依存性があること、入射光子のエネルギー依存性が顕著にあること、酸素雰囲気にするとう反応が促進されることが分かった。ドライエッチングである液浸法に比べて非接触でかつ放射光の平行性を考えれば0.3mm程度の距離をおくことができ、生産性を上げることができる大きい利点があるプラズマ気体は光のあたっていないマスクと被照射体の間に入り込むので照射されているところと照射されていないところのエッチング速度・量が大きく異なることも見だし、W、Taなどはこの比率が大きく実用性が高いことを見いだした。

寺門氏は広く、確実な基礎的学識を有しており、また本論文も実験的に新しい手法を提唱したことことから合格とした。