

氏 名	おお 太 田 ひろ あき 朗
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 97 号
学位授与の日付	平成 16 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	エ ネ ル ギ ー 科 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 基 礎 科 学 専 攻
学位論文題目	Molecular dynamics simulation of the plasma-surface interaction during plasma etching processes (プラズマエッチングプロセスにおけるプラズマ-表面相互作用の分子動力 学的計算による研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 近 藤 克 己 教 授 佐 野 史 道 教 授 斧 高 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、超大規模集積回路デバイス製造工程などの半導体プロセスにおいて必須であるドライエッチング技術における表面反応について、古典的分子動力学法 (MD) を用いたシミュレーションを行い、その結果をまとめたもので全7章からなっている。

第1章は序論で、本研究の背景および目的について記してある。ドライエッチングにおけるプラズマ-表面相互作用の研究の現状および数値計算による研究の位置づけを述べている。

第2章では、F または Cl による Si/SiO₂ エッチングのシミュレーションを実現するために、Si/O/F 系および Si/O/Cl 系の原子間ポテンシャルモデルの構築について述べている。これは1985年に Stillinger と Weber が開発した SW 型のモデルの拡張である。これまでに他の研究者によって構築された Si/Cl, Si/F, Si/O 系のモデルの上に足りない部分を補ってモデルを完成させている。パラメータ決定には、第一原理計算コードである「Gaussian」で得られたデータが用いられている。

第3章では、第2章で構築されたモデルを用いて F または Cl ビームによる Si/SiO₂ のエッチング過程を再現し、その反応機構を研究している。申請者のモデルにより Si と SiO₂ とを同じ計算モデルの中で取り扱う比較研究が可能となったので反応メカニズムの議論がより明確になっている。計算結果からイオン種 (F と Cl) の反応性の違い、基板 (Si と SiO₂) に依存する反応性の違いを明確に示した。エッチングレートなどを実験と比較した結果、定量的にもよい一致を得た。F と Cl でのエッチング特性の違いは、主に結合エネルギーや原子サイズに起因することを明らかにした。

第4章では、ラジカルの影響が大きい反応性イオンエッチング (RIE) について調べている。Cl 系プラズマにおける Cl ラジカルの場合、十分な量のラジカルが表面と反応すると、表面のハロゲン分布の均一化かつ密度の増加がみられ、結果として反応中の表面の凹凸の減少およびエッチング速度の増加が確認され、エッチング特性が向上することが示された。

また、Si エッチングでは、エッチング特性向上の目的で微量の酸素が添加された塩素プラズマが用いられる。酸素はレジストから生じた炭素を含む物質を気相中で取り除く役割を果たすが、同時に Si 表面を酸化しエッチングに影響を与える。この計算では第2章で構築された Si/O/Cl 系のモデルを用いている。Cl ビームに酸素ラジカルのみを追加する場合は、表面に多くのダングリングボンドがあるため酸素は容易に反応し、比較的少ない酸素量で厚い酸化膜が形成される。そのためエッチング速度はほとんど SiO₂ と同じになる。一方、Cl ビームに Cl および O ラジカルを両方追加する場合は、Cl ラジカルが表面と反応しダングリングボンドを減らすために、表面に対する O ラジカルの影響が少なくなることを示した。

第5章では、Si/O/C/F 系モデルを実現するために、SW モデルを改良し、一部 Tersoff 型のモデルの概念を取り入れて新しいポテンシャルモデルを開発した。このモデルでは強い共有結合の結合エネルギーと結合距離の再現に特に重点をおき、第一原理計算のデータによるパラメータ決定を行いやすくしてある。SW 型の単純な2体ポテンシャルは用いずに、配位数に依存するパラメータを含んだ (部分的に多体の効果が取り入れられた) 2体ポテンシャルを用いたことが特徴である。C-C 間などの結合では、配位数が原子価に満たないときに π 結合を形成する。これも多体効果をあらわすファクタを計算

することで2体ポテンシャルに組み込んである。角度依存性は、SW型で用いられた3体ポテンシャルを別に付加することで再現する。これにより、Si/O/C/F系のモデルが完成され、今まで取り扱うことができない対象を計算することを可能にした。

第6章では、この新しいSi/O/C/F系のモデルを用いて、絶縁体SiO₂のCF_xによるエッチング過程の研究がまとめられている。堆積条件を再現するために、今まで無視されてきた分子間力を導入し、その重要性を示すとともに、堆積過程を数値的にシミュレートすることに成功している。まず、ビーム照射のドーズ量変化に伴って、初期のエッチング状態から堆積状態に移行するという過程を数値的に再現した。同じ現象がビーム実験でも確認されている。つづいて、CF、CF₂およびCF₃ビームの場合についてエネルギーを100から450eVの範囲で変えて広い範囲でパラメータサーベイを行った。CF、CF₂およびCF₃ビームによるエッチングの閾値は、165、170、240eVと数値計算から求めた。これらはビーム実験の結果に近い値になっている。さらに、同一エネルギーではエッチング速度が粒子の質量に比例することを示し、SiO₂に関するエッチング速度の経験則をまとめた。その他、エッチング生成物や表面状態などの入射粒子およびエネルギー依存性を求め、実験と比較した結果、大きな矛盾は無くこの手法で再現された数値実験が妥当であることが示された。

第7章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。本研究では、具体的にSi/SiO₂エッチングに関して、古典的分子動力学法を用いたシミュレーションを行い、その素過程について原子レベルの知見をあたえ反応メカニズム解明に貢献した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超大規模集積回路デバイス製造工程などの半導体プロセスにおいて不可欠なドライエッチング技術におけるプラズマと表面との相互作用を、古典的分子動力学法(MD)を用いた数値シミュレーションにより原子レベルで解明することを目的としたものであり、得られた主な結果は以下の通りである。

- 1) ハロゲン(F, Cl)によるSi/SiO₂エッチングのMD計算を実現するために必要なSi/O/F系およびSi/O/Cl系の原子間相互作用モデルを新たに開発した。
- 2) 新しく開発したモデルを用いてハロゲン(F, Cl)ビームによるSi/SiO₂のエッチング過程を再現し、Siエッチングの反応機構を調べた。計算結果からイオン種(FとCl)による反応性の違いを議論し、反応特性が原子間の結合の強さと原子の大きさによって大きく異なることを明らかにした。またエッチング速度を実験と比較した結果、定量的にもよい一致を得た。
- 3) 弱電離プラズマにより生成されたラジカルの表面反応への影響を調べた。Cl系プラズマにおいてClラジカルの影響がある場合、十分な量のラジカルが表面と反応すると、表面の凹凸が減少しエッチング速度が増加することが確認され、エッチング特性が向上することが示された。
- 4) 酸素を微量添加したCl系プラズマによる反応性イオンエッチングにおいて、酸素ラジカルの表面反応への影響を調べ、Clラジカルの存在が酸素ラジカルによる表面酸化を防いでいることを明らかにした。
- 5) Stillinger-Weber型と Tersoff 型の両方の利点を併せ持ち、多元素系に应用可能な新しい原子間ポテンシャルモデルを提案し、Si/O/C/F系原子間ポテンシャルに適用した。
- 6) 5)の原子間ポテンシャルモデルを用いてCF、CF₂、CF₃ビームによるSiO₂エッチング過程をシミュレーションで再現した。表面近傍における堆積過程を対象とする場合は、長距離力である分子間力を無視することができないことを明らかにし、エッチング・堆積の両過程を再現した。エッチング速度を求めることで定量的な議論を行い、最近の実験結果と比較することでモデルおよび得られた結果が適切であることを確認した。結果をもとに、エッチング速度に関する経験則を求め、SiO₂エッチング機構に関する新たな知見を与えた。

本論文は、ドライエッチングにおけるプラズマ表面相互作用、特にSi/SiO₂エッチングに関して、古典的分子動力学法を用いた数値的シミュレーションにより研究を行い、素過程解明のために重要な知見をあたえたもので、實際上、学術上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年6月10日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。