

氏 名	野中 知行
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 1 1 3 5 号
学位授与の日付	令和 6 年 9 月 25 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	工芸科学研究科 電子システム工学専攻
学 位 論 文 題 目	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> プラズマ中で堆積した側壁保護膜の特性と Bosch process の加工形状への影響
審 査 委 員	(主査)准教授 高橋 和生 教授 一色 俊之 教授 山下 馨

## 論文内容の要旨

シリコンのエッチング技術は、集積回路の製造技術として発展してきており、当初は薬液を使ったウェットエッチングが用いられていたが、廃液の問題から等方性のドライエッチングが採用され、さらにマスクの下に発生するアンダーカットを抑制するために、反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) を使用した異方性エッチングが行われるようになった。その中でも、加工スケールが nm スケールでなく、数  $\mu\text{m}$  から数 mm と大きくアスペクト比の高い構造を加工するエッチング方法は、「シリコン深堀エッチング (Silicon deep RIE: Si-DRIE)」と呼ばれている。シリコン深堀エッチングの中には、側壁保護とエッチングをスイッチしながら加工を行う Bosch プロセス、液体窒素で冷却を行うクライオプロセス、常温で加工を行う Non-Bosch プロセスなどがある。これらの加工方法は、MEMS、貫通電極 (Through-Silicon Via: TSV)、半導体デバイスのパッケージなど、さまざまな用途で利用されている。Bosch プロセスでは、異方性エッチングを実現するためにサイクルを繰り返し行う。保護膜堆積ステップでは、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマを使用して構造物のシリコン表面にフルオロカーボン重合膜として保護膜を堆積し、SF<sub>6</sub> プラズマから発生する F ラジカルによるエッチングからシリコンを保護する。保護膜エッチステップでは、SF<sub>6</sub> プラズマ中で発生した正イオンを基板に向けて加速し、イオンが衝突する構造物の底部のみを選択的にエッチングする。シリコンエッチステップでは、SF<sub>6</sub> プラズマ中で発生した F ラジカルを用いて、保護膜堆積が除去された底面のシリコンを化学的かつ等方的にエッチングする。

この論文では、Bosch プロセスのプロセスレシピを作成する上での生産性向上を目指し、保護膜堆積ステップの保護膜の特性を調査し、保護膜の堆積メカニズムを検討した。保護膜堆積ステップは C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマを使用したステップであり、Bosch プロセスの中でも最も重要でありかつ予測が難しいステップとされている。

この研究の 1 つ目の主な成果は、保護膜堆積レートが低流量領域と高流量領域でそれぞれ極大値を持つことを見出したことである。通常、プラズマエッチングや化学気相堆積では、パラメータに対してエッチレートや堆積レートは単純に増減するか、極大値を 1 つだけ持つことが一般的だが、Bosch プロセスでは異なり、2 つの極大値を持つため、これを考慮しない

と意図しない加工結果になる。Bosch プロセスで極大値が 2 つ存在する原因は、 $C_4F_8$  プラズマの分解から重合までの反応経路が 2 つあるためである。1 つ目の経路は  $C_4F_8$  が  $C_2F_4$  に分解し、 $C_2F_4$  が重合する反応経路であり、もう 1 つは  $C_4F_8$  が  $C_2F_4$  を経由して  $CF_x$  に分解し、 $CF_x$  が重合する反応経路である。前者の経路で堆積した保護膜の化学組成は、 $C-CF_x$  の結合含有率が相対的に高く、後者の経路では、 $CF_2$  の結合含有率が相対的に高くなる。

2 つ目の成果は、これまでは、数値的な取り扱いが煩雑であり、実用面の必要性がはっきりわからなかったためにほとんど研究されてこなかった  $C_4F_8$  プラズマ中での重合反応が、Bosch process の堆積ステップで使用される放電条件下ではフィルムの先駆体の生成に大きく寄与していることを見出したことである。

3 つ目の成果は、 $C_4F_8$  プラズマの放電条件の調整により、構造物の側壁に堆積する保護膜の厚みを任意の深さに対して調整できることを見出したことである。 $C_4F_8$  プラズマ中で生成する保護膜の先駆体が少なくとも 5 つのタイプに分かれ、その固着係数の違いを利用して、保護膜が厚く堆積する位置を調整することができる。 $C_4F_8$  流量が増加すると、保護膜はより浅い位置では厚く、深い位置では薄く堆積する。放電電力が増加すると、浅い位置では保護膜がより厚く堆積するが、深い位置では変わらない。圧力が増加すると、浅い位置では堆積膜厚は変わらないが、深い位置では薄く堆積する。これらの放電条件の中で、トレンチ内の深さが深くなるにつれて化学組成が変化する条件と変化しない条件があった。深さに対して化学組成が変化する場合、トレンチの深さが深くなるにつれて  $C-CF_x$  または  $CF$  結合含有率が減少し、それに代わって  $CF_2$  結合含有率が増加する傾向があった。さらに、化学組成が変化しない場合でも、トレンチ側壁の深さに対する膜厚の変化は、前駆体の固着確率が異なることを示した。

4 つ目の成果は、保護膜がエッチステップで用いられる  $SF_6$  プラズマでどのように変化するかを理解できたことである。特に保護膜の堆積条件では、 $F$  ラジカルに対して強い耐性のある保護膜でも、 $C_4F_8$  プラズマと  $SF_6$  プラズマを交互に放電した場合、保護膜にピンホールが生成し、保護膜として機能しないことがわかった。実際にプロセスレシピを作成する場合、この領域を避けてレシピを作成する必要がある。

## 論文審査の結果の要旨

本研究では、Bosch process の保護膜堆積ステップに焦点を当て、 $C_4F_8$  分子が分解し、分解してできた分子が重合を繰り返し、多種多様な生成物を表面に堆積させるメカニズムを調査している。保護膜の堆積には、大きく分けて二つの場合があることを明らかにした。 $C_4F_8$  分子が炭素数 1 のラジカルまで分解したあと重合反応を起こすものと、そこまで分解せずに炭素数 2 以上の分子またはラジカルが起す重合反応で説明されるものがあることを示している。それぞれの過程で堆積した保護膜は、異なる化学組成を持ち、それぞれの放電条件（圧力および電力）領域で堆積レートの極大値を持つことを論じた。また、放電条件を調整することで、保護膜の前駆体の付着割合を調整し、構造物の深い部分への輸送を制御できることを示した。エッチステップのイオンや  $F$  ラジカルに関して、保護膜の特性に対するそれらの影響を解析し、Bosch process の途中

で側壁がエッチングされるメカニズムを解明した。この結果は、**Bosch process** のパラメータ調整の指針となり数値シミュレーションのパラメータを決定するデータを提供する上で重要である。

本論文は、レフェリー制度のある学術雑誌および国際会議プロシーディングスに掲載された以下の論文 5 報をもとに作成されたものである。

【学位論文の基礎となった論文】

1. Tomoyuki Nonaka, Kazuo Takahashi, Akimi Uchida, Stefan Lundgaard and Osamu Tsuji, Effects of  $C_4F_8$  plasma polymerization film on etching profiles in the Bosch process, J. Vac. Sci. Technol. A 41, 063004, 2023.
2. Tomoyuki Nonaka, Kazuo Takahashi, Akimi Uchida and Osamu Tsuji, Morphology of films deposited on the sidewall during the Bosch process using  $C_4F_8$  plasmas, J. Micromech. Microeng. 34, 085014, 2024.
3. T. Nonaka, A. Uchida, S. Lundgaard, K. Takahashi and O. Tsuji, Chemical composition of  $C_4F_8$  plasma polymerized film in the Bosch process, Proc. 25th International Symposium on Plasma Chemistry, POS-7-113, 2023.
4. Tomoyuki Nonaka, Kazuo Takahashi, Akimi Uchida, Stefan Lundgaard and Osamu Tsuji, Chemical composition and surface morphology of films polymerized by  $C_4F_8$  plasmas in Bosch process, Proc. the International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG) XXXV, p. 149, 2023.

【参考論文】

5. T. Nonaka, K. Takahashi, A. Uchida and O. Tsuji, Deposition rates and chemical compositions of  $C_4F_8$  plasma polymerization films on trench sidewalls, Proc. Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, P2-T4-12, 2024