

芝浦工業大学

博士学位論文

フラッシュメモリ製造における

反応性イオンエッチング装置部材に関する研究

令和4年 3月

松本 哲之



## 概要

本論文は、フラッシュメモリ製造における反応性イオンエッチング(Reactive ion etching : RIE)装置部品に関して、長寿命化とパーティクル低減、およびプロセス再現性改善の研究について述べている。

スマートフォンなどの電子機器が普及し、世界で生成されるデータ量は、2025年までに 175 ゼタバイトまで膨れ上がると予想されており、フラッシュメモリが注目されている。

フラッシュメモリは低消費電力、かつ大容量化のため3次元構造になっている。その製造工程では、高アスペクト比加工が必要となり、低圧力、高パワーでのRIE処理のため、部品消耗量が増加する。近年、3次元フラッシュメモリの積層数は100層を超え、部品消耗に加え、パーティクル低減とプロセス再現性の向上が課題である。

この課題に直結するRIE部品には①フォーカスリング、②チャンバーライナー、③上部電極がある。フォーカスリングは、RIEチャンバー内のウエハー周囲に設置され、外周のエッチングレートを均一にするための部品であるが、わずかな消耗でも外周部のエッチングレート変動やイオンの入射方向が変化する。フォーカスリングの材料は従来シリコン(Si)を用いていたが、よりプラズマ耐性が高い化学気相成長 (Chemical vapor deposition : CVD) 法で作製した炭化ケイ素(SiC)が検討されている。しかし、SiCを用いてもプラズマ消耗によりウエハー外周のエッチングレートが変動し、寿命が数百時間となり交換が必要となる。本論文は、高純度を保つため異種材料を使わない拡散接合を用いたリサイクル技術について述べている。このリサイクル手法は、研削、ドライクリーニング、熱等方圧加圧(HIP: Hot isostatic pressing)、大気焼成、水溶液洗浄の一連のプロセスから成る。SiCフォーカスリングの接合界面の表面粗さを  $0.1\mu\text{m}$  以下にすることで、強固に拡散接合で

きることを明らかにした。また、SiC フォーカスリングリサイクルはすでに実用化し、産業廃棄物低減と製造コスト削減を両立し工学的に有用な技術となっている。

チャンバーライナーは、従来、表面に大気圧プラズマ溶射(Atmospheric plasma spraying : APS)法によるイットリア( $Y_2O_3$ )コーティング膜がプラズマダメージの保護材料として広く使用されている。しかし、APS 法の  $Y_2O_3$  コーティング膜は、表面および内部欠陥起因のパーティクルによりデバイスの歩留りを悪化させていた。また、コーティング膜表面近傍のラジカル反応、表面積の変化などにより、ウエハー表面のラジカル輸送量とイオンフラックスが変化する。さらに  $Y_2O_3$  コーティング膜は、 $CF_4$  などの腐食性ガスプラズマにより簡単に腐食され、フッ化反応により構造変化を引き起こし RIE プロセスが変動する。本論文では、衝撃焼結(Collision Assisted Sintering Process : CASP)法を用いてフッ化イットリウム( $YF_3$ )コーティング膜を検討した結果を述べている。CASP 法を用いた  $YF_3$  コーティング膜は表面および内部欠陥が少なく、エッチング量、表面粗さ変化、表面の元素組成変化が少ないことを確認している。また、CASP を用いた  $YF_3$  コーティングはすでに実用化しており、プロセス再現性とパーティクル低減のため、RIE 装置の上部電極に使用され工学的に有用な技術となっている。

上部電極は、ウエハーに対向設置されるためパーティクルが少ない材料が求められる。その候補として、アルミニウム上に APS 法の  $Y_2O_3$  コーティングを施した上部電極と Si の上部電極がある。APS 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティングの上部電極では、RIE 条件が高パワーであるため、ガス放出穴付近の  $Y_2O_3$  コーティング膜が消失する。そのため、ガス放出穴付近ではアーク放電によるパーティクルが発生するだけでなく上部電極が使用不可となる。本論文では、高アスペクト比加工で使用する上部電極の消耗形状に着目し、イオン入射角度が  $45^\circ$  から  $75^\circ$  で消耗し、 $65^\circ$  で最大となることについて述べている。また、APS 法のコーティング手順を工夫することで、ガス放出穴側壁部のコーティング膜を厚くし、垂直形状にすること

で上部電極の寿命を延ばすことができた。この技術は、高アスペクト比加工 RIE 装置の上部電極ですでに実用しており、工学的に有用である。

上部電極に Si を用いる場合、フロロカーボン系ガスと反応すると揮発するためパーティクルになりにくい。高アスペクト比加工の RIE では上部電極を大きくする必要があり、多結晶 Si が使われる。本論文では、多結晶 Si の結晶方位とエッチングレートおよび表面粗さの関係を述べている。Si(111)結晶方位が増加するとエッチングレートは減少し、表面粗さは増加することが確認できた。また、多結晶 Si のエッチングレートと表面粗さの変動はプロセス再現性に関わるため、結晶方位の制御ができれば工業的に有用となる。しかし、結晶方位を制御することは現状困難で新たな技術の開発が望まれる。

最後に、今後もフラッシュメモリの大容量化が進むため、プラズマ耐性の高い材料や新規コーティング手法を用いることで部品長寿命化、パーティクル低減、プロセス再現性の改善が可能であることを述べている。



# 目次

## 第1章 序論

1.1 本研究の背景 .....	1
1.2 本研究の課題 .....	13
1.3 本研究の意義 .....	17
1.4 本論文の構成 .....	19

## 第2章 反応性イオンエッチング装置部品の現状と課題

2.1 問題点 .....	24
2.2 課題 .....	44

## 第3章 拡散接合によるフォーカスリングのリサイクル

3.1 はじめに .....	51
3.2 実験方法 .....	51
3.3 実験結果と考察 .....	56
3.4 まとめ .....	64

## 第4章 衝撃焼結法のプロセス再現性改善とパーティクル低減

4.1 はじめに .....	66
4.2 実験方法 .....	67
4.3 実験結果と考察 .....	72

## 第5章 反応性イオンエッチング装置の上部電極ガス穴垂直化

5.1 はじめに .....	86
5.2 実験方法 .....	89
5.3 実験結果と考察 .....	92

## 第6章 エッチング速度と表面粗さの多結晶シリコン結晶方位の影響

6.1	はじめに .....	97
6.2	実験方法 .....	98
6.3	実験結果と考察 .....	101
6.4	まとめ.....	109

## 第7章 結論

7.1	本研究のまとめと結論.....	111
7.2	残る課題と今後の展望.....	114

謝辞 .....	117
----------	-----

本研究に関する学会・論文発表 .....	118
----------------------	-----



## 第1章 序論

本章では、フラッシュメモリ製造における反応性イオンエッチング装置部材の研究について、研究背景、目的、意義、および論文構成を述べる。

### 1.1 本研究の背景

パソコン、スマートフォン、タブレット端末などの電子機器が普及し、誰もが手軽に情報を取得できるようになった。また近年では、Internet of things(IoT)の時代となり、大量のデータが多種類存在し、高頻度で収集されている。その結果、世界で生成されるデータの量は、2018年には33ゼタバイトだったのに対して2025年までに175ゼタバイトまで膨れ上がると予想されている[1]。これらのビッグデータは、データセンターやクラウドサービス上に保存され、マーケティング、製造業、ヘルスケアなどで利用されている。また、データ処理量の爆発的な増加に伴い、データセンターの消費電力が大幅に増加しており省エネ技術も重要となってきた。その中で、半導体は、5G、人工知能(Artificial intelligence : AI)、自動運転、ロボティクス、スマートシティ、デジタルトランスフォーメーション(Digital Transformation : DX)等のデジタル社会を支える重要基盤であり、国家安全保障にも直結する重要な技術となった[2]。従来、データの保存はハードディスクドライブが主流であったが、磁気ディスクや磁気ヘッドの機械的動作のない、低消費電力、大容量、高速のフラッシュメモリが注目されている。

フラッシュメモリは、1985年に株式会社東芝で開発された電源を切ってもデータが保持される不揮発性メモリである[3]。図1.1にフラッシュメモリの市場規模の変化を示す[4]。フラッシュメモリの総売上高は、2015年の310億ドルから2024年には740億ドル近くまで上昇すると予想されている。

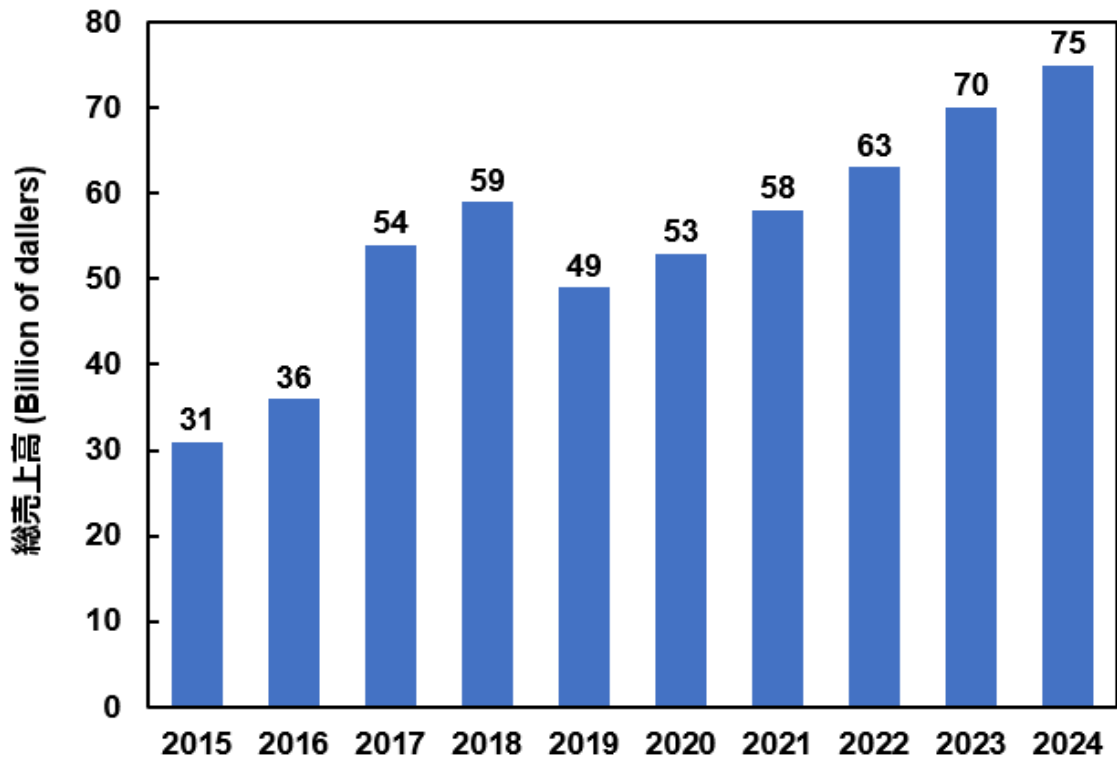


図 1.1 フラッシュメモリの市場規模の変化

出典：DRAM & NAND Service Memory Research 2019, Yole Développement [4]

このようにフラッシュメモリの出荷量が増加する要因は、私たちが日常使用しているスマートフォンの記憶容量増加の需要があり、高性能なスマートフォンを消費者が求めているためである。そのため、各フラッシュメモリメーカーは、微細加工技術を発展させ、チップの小型化、低消費電力化により高性能なフラッシュメモリを供給してきた。高集積化に関しては、ゴードン・ムーア氏が提唱したムーアの法則が有名である。ムーアの法則では、「シリコンチップに集積されるトランジスタの数が毎年 2 倍に増えていく」と予測された。図 1.2 に 1 チップ当たりのトランジスタ数を示す。ムーアの法則で予測されたように、トランジスタの数が 1967 年から毎年 2 倍に増加していることが分かる[5]。高集積化は、スケーリングによる微細化により実施されてきた。微細化のメリットとして、1 チップ当たりの小型化と配線長さが短くなることで、高速化と低消費電力化が可能であり、製造コストを下げるためフラッシュメモリでも微細化が進められてきた。キオク

シア株式会社(当時は株式会社東芝)では、2015 年までフローティング(Floating gate : FG)型のフラッシュメモリを製造し、市場に供給してきた。

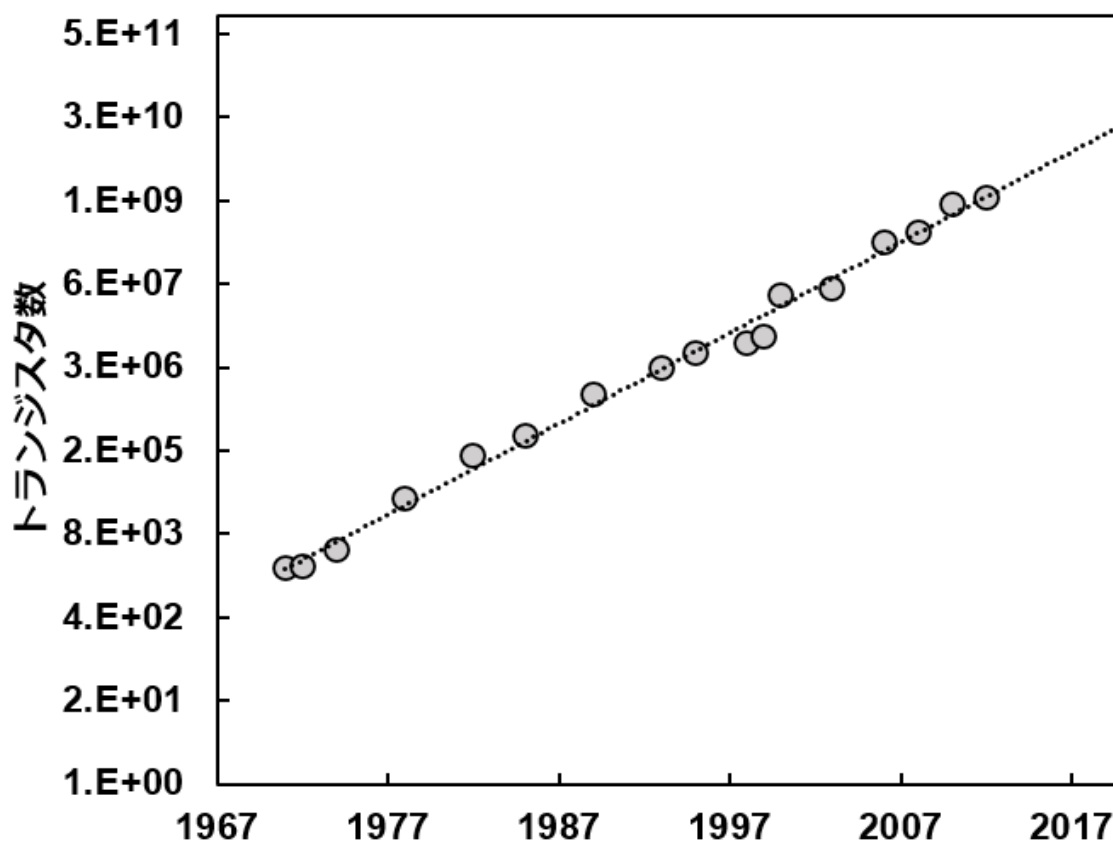


図 1.2 トランジスタ数を示したトレンド

出典 : Intel Chips timeline. (2012) [5]

図 1.3 に FG 型の NAND フラッシュメモリの構造と動作原理を示す。フラッシュメモリセルは、2 枚の絶縁層に囲まれた FG とコントロールゲート(Control gate : CG)からなっている。書き込み動作は、CG に高い電圧をかけるとウエハーと FG 間の絶縁膜を電子が通過し FG 内に電子が移動する。この状態が書き込み状態である。電源を切ったとしても FG 内の電子は絶縁膜により保持されるため不揮発性メモリとなる。次に消去動作は、ウエハー側に高い電圧をかけることで FG とウエハー間の絶縁膜を電子が通過し FG 内の電子を取り除くことである[6]。データ読み込み時、FG 内に電子が入っていない状態では、FG 直下に電子を通過するチャンネル

が形成されるため電子が通過することができる。この状態が読み込む際に「1」として認識される。また、FG 内に電子が入っている状態では、FG 直下に正孔が集まるため電子が通過することができなくなる。この状態がデータを読み込む際に「0」として認識される。このように FG 内の電子有無を識別することでデータの読み取りを行っている。

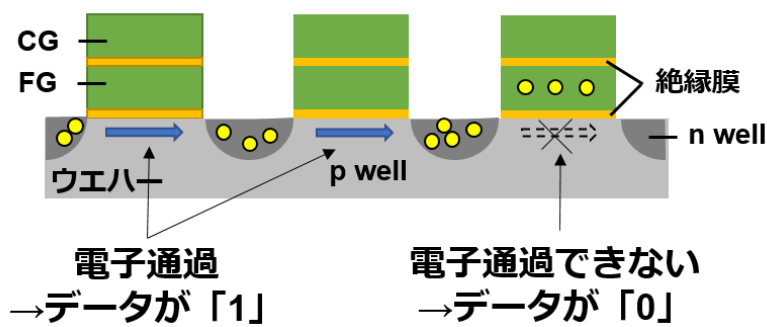
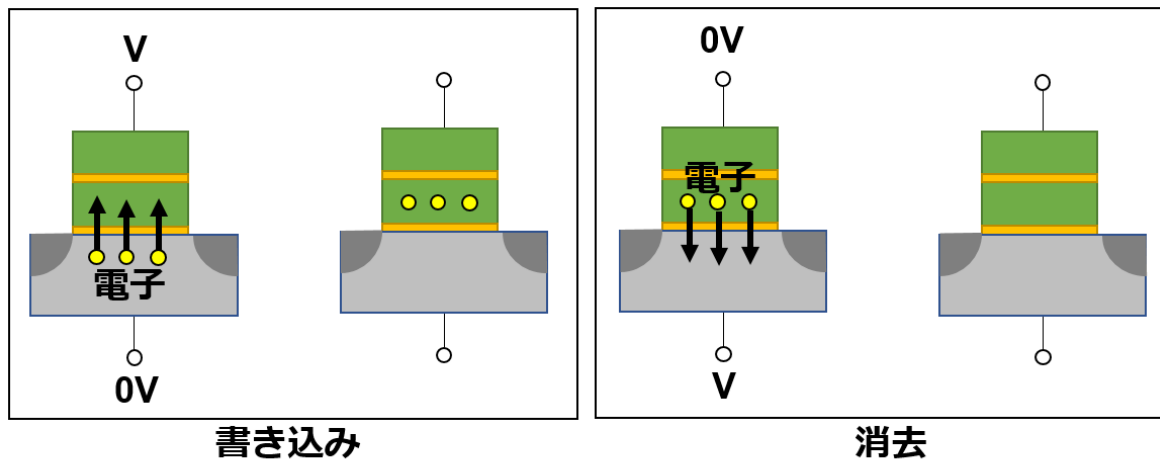


図 1.3 FG 型の NAND フラッシュメモリの構造と動作原理

近年までフラッシュメモリセルを微細化することでフラッシュメモリの大容量化を行ってきた[7]。しかし、図 1.4 に示すようにフラッシュメモリの微細化が進むと、隣り合うセルが寄生容量により干渉するため、動作に不具合が発生する。これは、FG-FG、FG-CG の距離が短くなることで寄生容量が増加することや、ゲー

ト長が短くなることで生じる短チャネル効果により、読み取り動作での閾値電圧が変動するため、誤動作が発生するためである[7, 8]。

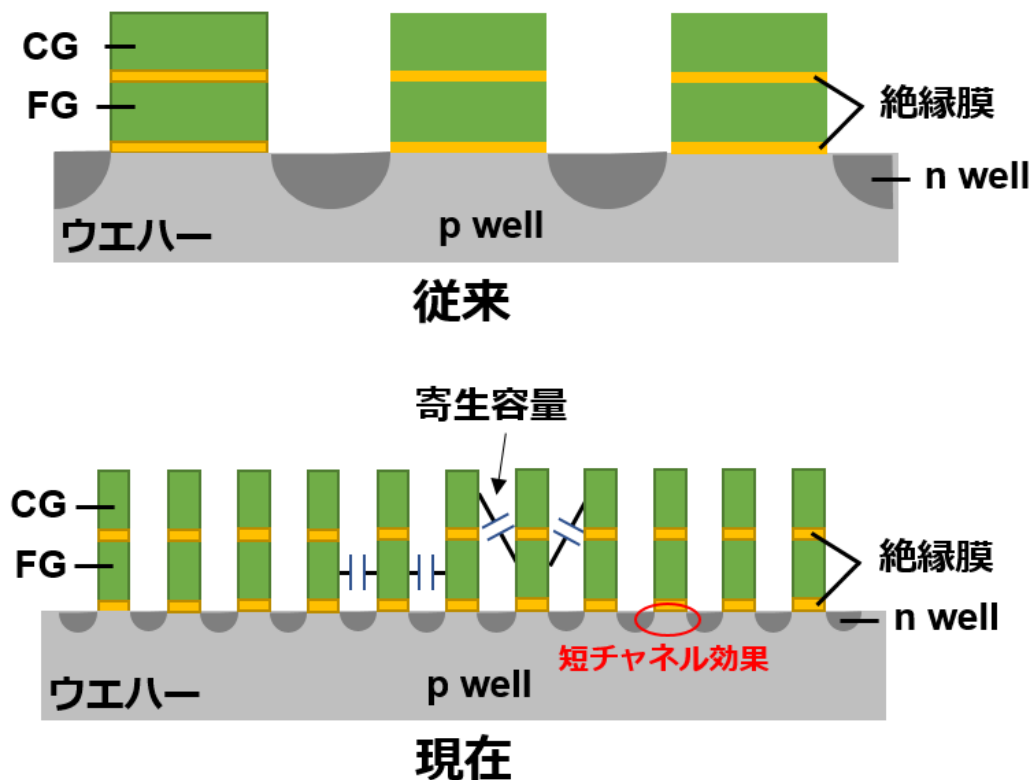


図 1.4 FG 型フラッシュメモリの微細化による影響

この問題を克服すべく、2007 年に世界で初めて 3 次元フラッシュメモリ技術が発表された[9]。図 1.5 に 3 次元フラッシュメモリの断面図を示す。3 次元フラッシュメモリは、メモリ層を縦方向に積層させた後、リソグラフィ技術により回路パターンを形成する。その後、反応性イオンエッチング(Reactive ion etching : RIE)により一括で上層から下層まで細い穴を深く加工する高アスペクト比加工が必要である。高アスペクト比加工の後、メモリホール内に絶縁膜や電極膜を成膜しメモリセルを形成する。近年の 3 次元フラッシュメモリでは、メモリセルの構造に MONOS(Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor)型のメモリセルが使われており書き込み、消去の動作原理は、図 1.3 に示した FG 型と同様の原理で動作する。MONOS 型構造のメモリセルが使用される理由は、FG 型のフラッシュメモリは、

FG などの電荷蓄積膜に多結晶シリコン(Si)を使っているのに対して、MONOS 型のメモリセルでは、SiN などの絶縁体が電荷蓄積膜となり、電荷蓄積膜を囲む絶縁層を薄くできるため微細化や 3 次元化が容易となる[10]。また、従来の FG 型のフラッシュメモリでは書き込み・消去回数増加により絶縁膜が劣化し閾値電圧変動が発生するが、MONOS 型構造のメモリセルでは、絶縁膜の影響を受けにくい[11]。

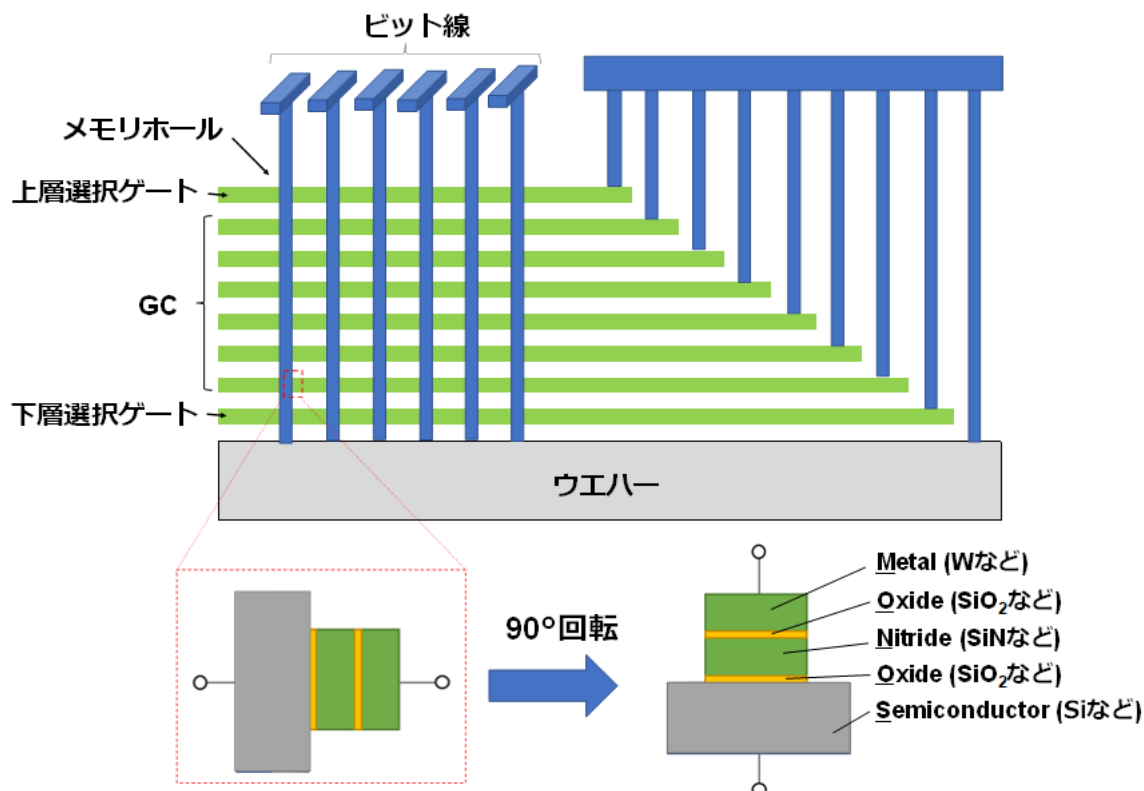


図 1.5 3次元フラッシュメモリ構造(絶縁層は省略)

近年では、フラッシュメモリの高集積化のため 100 層以上の 3 次元ラッシュメモリが開発されている。図 1.6 に 3 次元フラッシュメモリの積層数の推移を示す。2019 年の 3 次元フラッシュメモリ積層数は 64 層であったが、2031 年以降は 384 層以上の 3 次元フラッシュメモリが開発されると予想されている[12]。

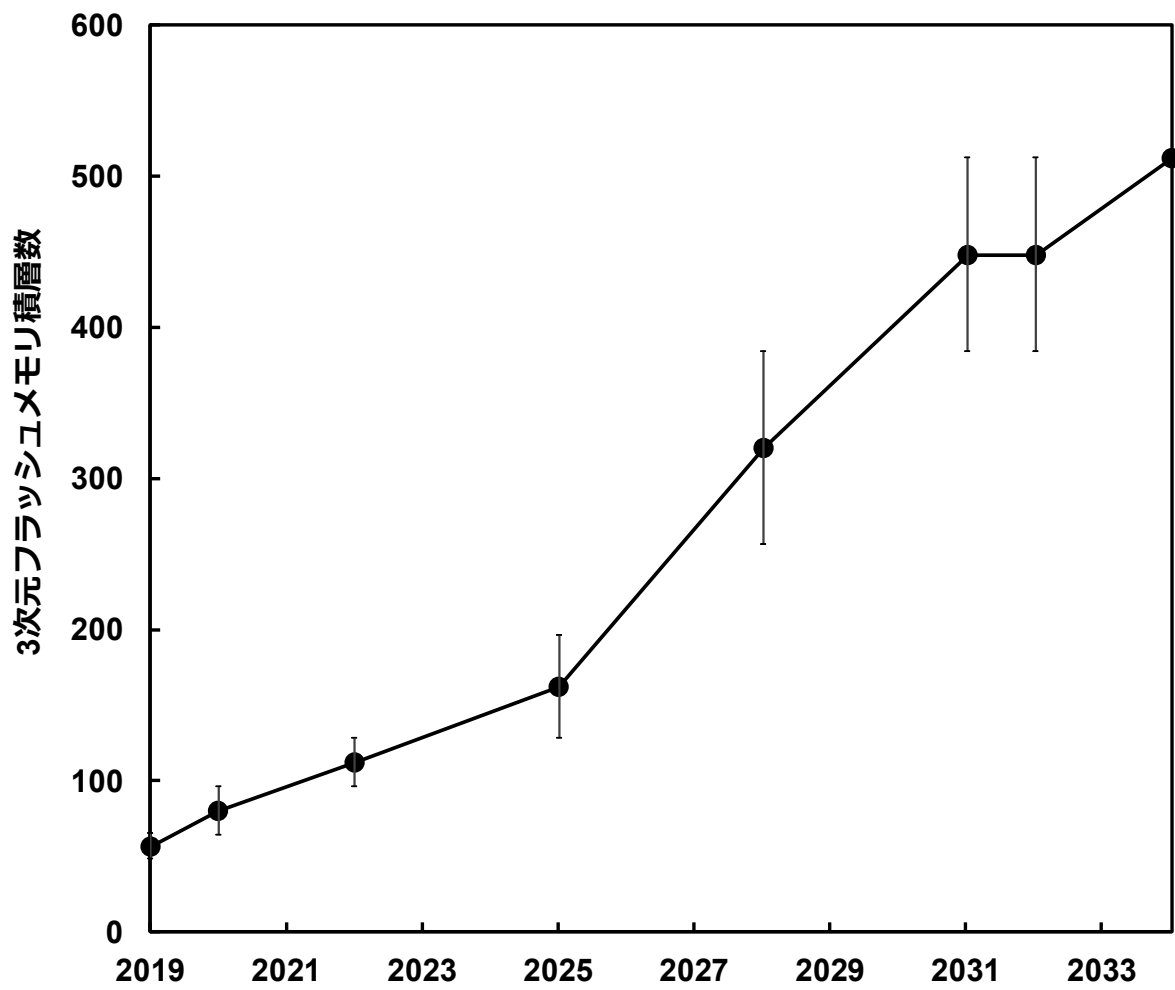


図 1.6 3次元フラッシュメモリ積層数の推移

出典 : The IEEE International Roadmap for Devices and Systems™ 2021  
Update [12]

次に図 1.3 で示した FG 型のフラッシュメモリ構造を例に半導体製造プロセスについて図 1.7 に示す。

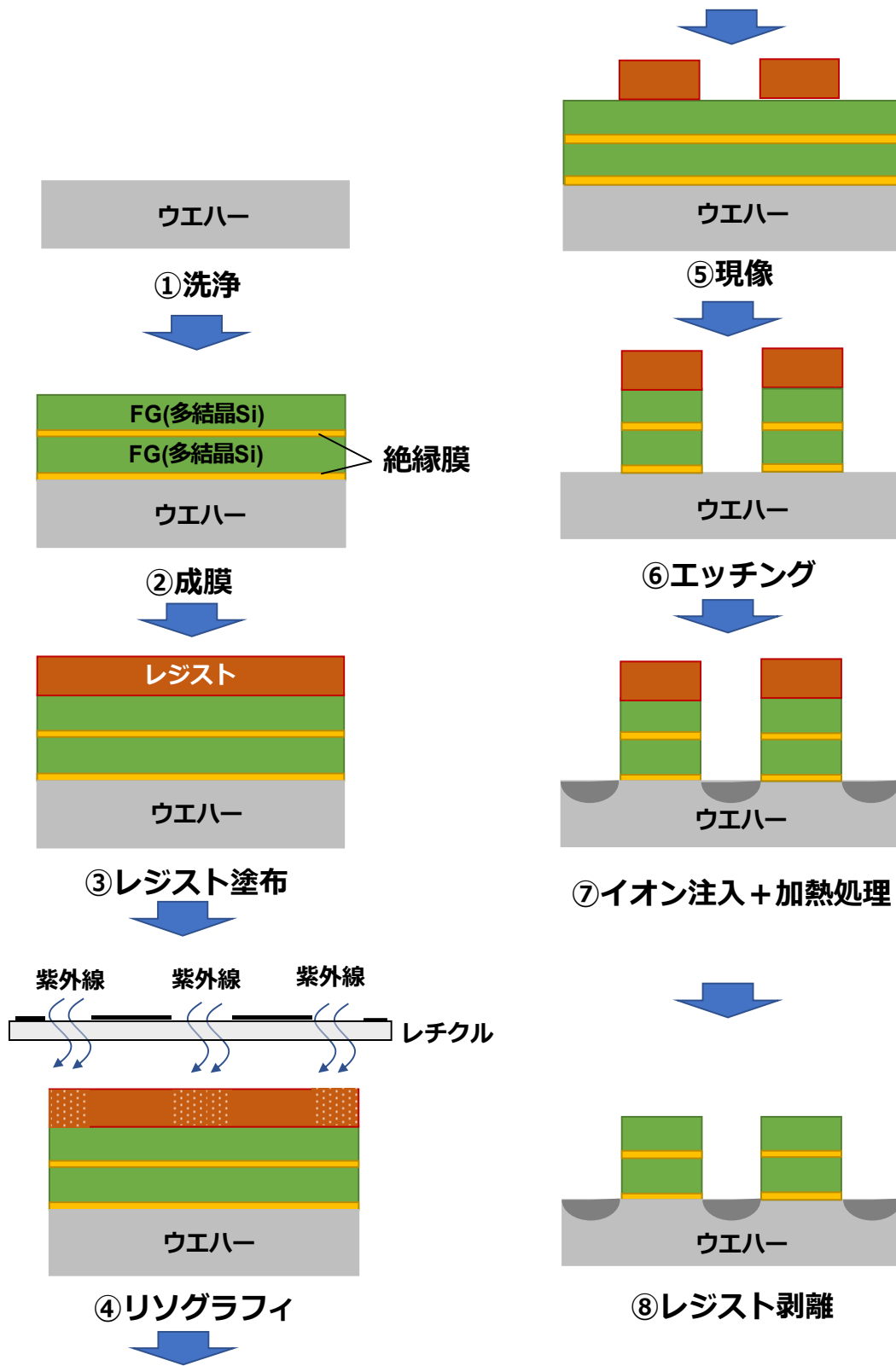


図 1.7 半導体製造プロセス



図 1.7 に示した半導体製造プロセスでは、①高純度の単結晶 Si からできたウエハーを準備し洗浄を行う。②半導体デバイスで必要となる絶縁膜や FG、CG に使われる多結晶 Si などを成膜し洗浄を行う。③ウエハー全面にレジストを塗布し、均一なレジスト膜を形成する。④回路パターンが描画されたレチクルを通して、短波長の紫外線を照射し、紫外線が当たったレジストを変質させることでウエハー上にパターンを転写する。⑤現像液にウエハーをつけると変質したレジストが溶解しパターンが形成される。⑥エッチングにより多結晶 Si や絶縁膜を加工する。⑦ウエハー表面にボロンやリンなどの不純物を打ち込み、チャンネルを形成する。⑧残ったレジストを剥離し洗浄を行う。半導体製造プロセスでは①~⑧の成膜、リソグラフィ、エッチング、イオン注入や検査工程などを合わせて数千回行うことで半導体デバイスを製造する。特にエッチング工程では、ウエットエッチングと RIE がある。ウエットエッチングは、酸やアルカリの溶液中で化学反応によりエッチングを行う方法である[13]。RIE は、腐食ガスをプラズマ化し、イオンやラジカルとの化学反応により被エッチング膜を取り除く手法である。ウエットエッチングと RIE の配線パターン形状差を図 1.8 に示す。

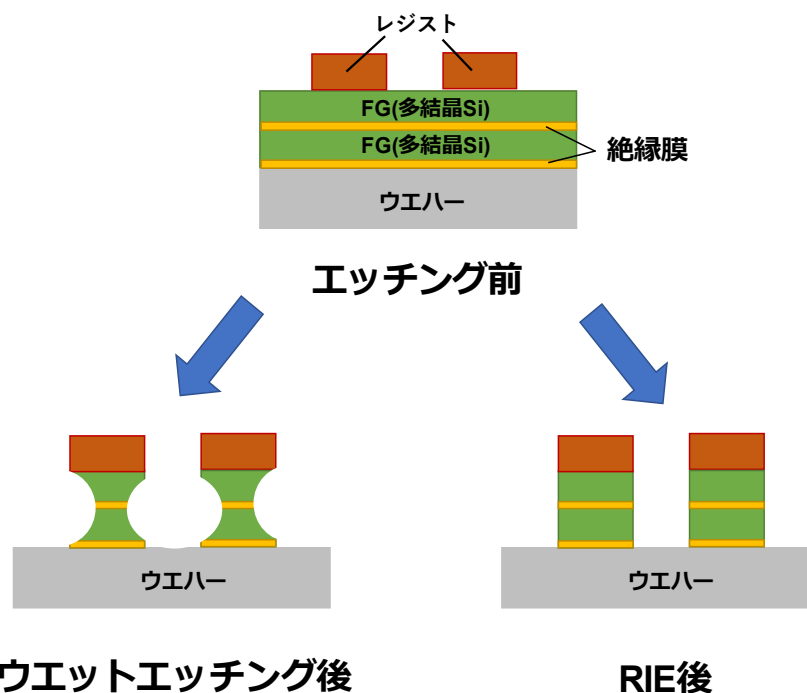


図 1.8 ウエットエッチングと RIE 後の配線パターン形状差

ウエットエッチングは、溶液中の化学反応を用いてエッチングするため、あらゆる方向にエッチングが進む。これは等方性エッチングとして知られている。フラッシュメモリ製造工程では、微細化が要求されないエッチング工程や不必要な薄膜をエッチングで除去する場合などに使われている。一方、RIEは腐食ガスのプラズマを発生させることで、イオンやラジカルによりエッチングを行っているが、RF パワーを印加することでイオンをウエハーに引き付けてエッチングを行うため、垂直方向にエッチングが進行する。また、レジストから供給された反応生成物がパターン側壁に付着するため、側壁を保護する役割を持つ。これは異方性エッチングとして知られている。図 1.2 で示したように半導体デバイスの微細化により、加工する配線パターン寸法が小さくなっており RIE 工程が増加している。特に図 1.5 で示したように、3 次元フラッシュメモリ製造では、RIE により一括で上層から下層まで細い穴を深く加工する高アスペクト比加工が必要である。図 1.9 に  $\text{SiO}_2$  などの絶縁膜を一括で RIE 処理する高アスペクトの穴加工イメージを示す。

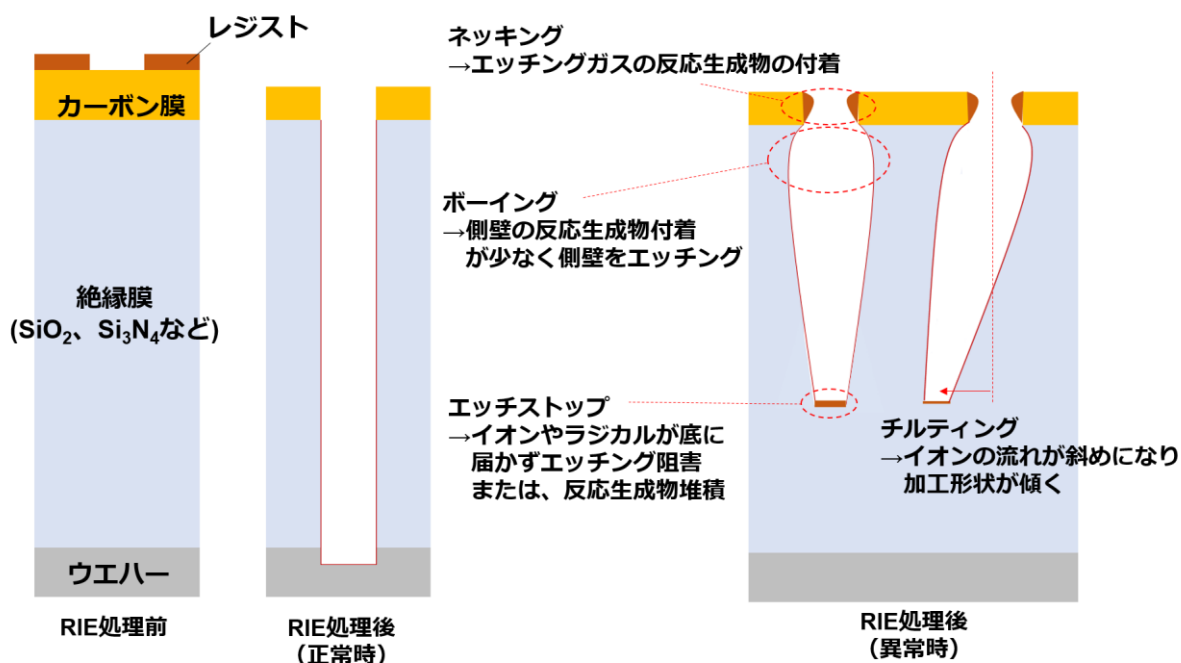


図 1.9 高アスペクトの穴加工イメージ

高アスペクト比加工の RIE 条件は、加工形状の垂直性確保、レジストの高選択性、寸法制御が求められ低圧力、高パワー条件が必要である。さらに、高アスペクト比加工条件は、圧力、パワー、ウエハー温度など多くの RIE パラメータが複雑に絡み合っており繊細な制御が必要となる[14]。高アスペクト比加工の処理時間は長く、レジストだけでは加工形状を維持する十分な残膜量を維持できないためカーボン膜を用いる。高アスペクト比加工では、カーボン膜、絶縁膜を加工し高アスペクト比加工を行うが加工条件では複数のレシピステップを組み合わせる必要がある。その理由は、 $C_4F_6$  や  $C_4F_8$  などのフロロカーボンガスを用いて RIE 処理を行っているが、エッチング初期では、プラズマにより生成した反応生成物が穴付近に堆積し、開口部を塞ぐネッキングが発生する。また、RIE 処理が進行し、アスペクト比が高くなると、底部へのイオンやラジカルの供給が少なくなる。そのためラジカルの供給が少なくなるため側壁への反応生成物が減少し側壁がエッチングされるポーリングやイオンやラジカル不足によるエッチストップが起こる。対策として反応生成物の付着を抑制するためウエハーの温度を制御する必要がある。また、穴の底部に付着した反応生成物を除去するため、酸素プラズマにより反応生成物を除去した後、再度 RIE 処理を実施する。さらに部品の消耗によりイオン入射方向が斜めになり加工形状が斜めになる。

図 1.10 にウエハー全体の高アスペクト比加工イメージについて示す。

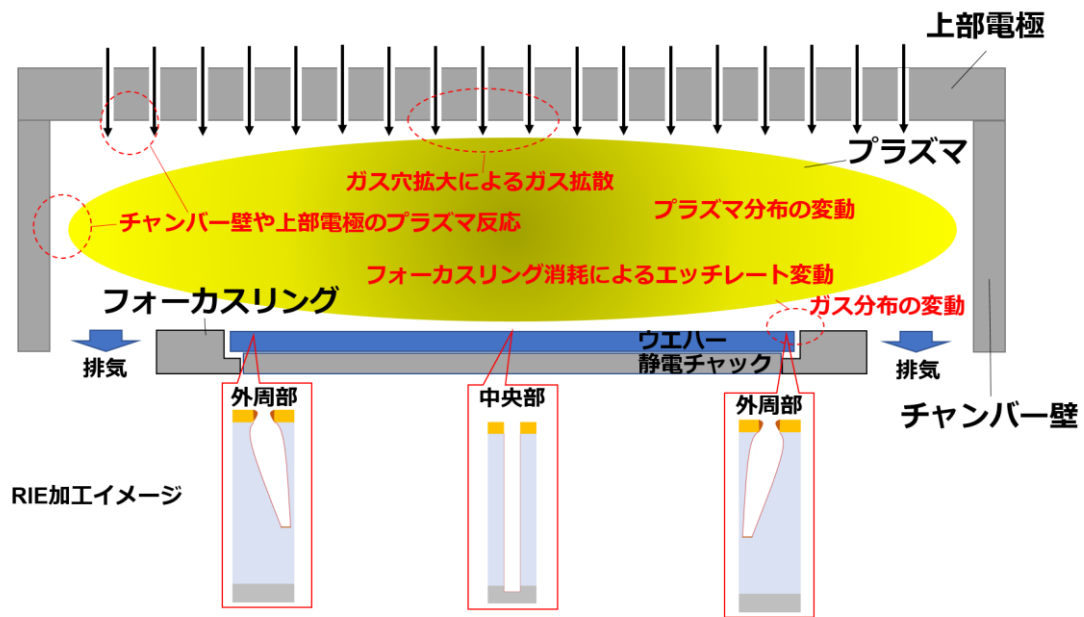


図 1.10 ウエハー全体の高アスペクト比加工イメージ

ウエハー全体では、ウエハー中央部と外周部でプラズマおよびガス分布を均一に制御する必要がある。その理由は、図 1.9 で説明したように反応生成物が側壁へ付着することで高アスペクト比加工の垂直形状が形成されるためである。しかし実際の RIE 装置では、プラズマ分布のばらつき、上部電極のガス穴拡大によるプロセスガスの拡散、排気側でのガス分布の低下などウエハー面内で加工形状を均一にするのは困難である。また、チャンバース壁や上部電極とのプラズマ反応によるウエハー外周部のラジカル変動やフォーカスリング消耗によるエッチングレート変動があり、RIE 加工形状はウエハー中央部と外周部で異なる。

3次元フラッシュメモリの高アスペクト比加工は RIE を用いて行うが、低圧力・高パワーで加工を行う必要あり、RIE のチャンバース壁や上部電極などの部品へのプラズマ損傷やフォーカスリングなどの消耗が顕著になった。そのためパーティクルの発生やエッチングレートの変動による半導体デバイスの歩留り低下が問題となり、従来よりも部品の交換頻度が増加している。今後、図 1.6 で示したように 3次元フラッシュメモリの積層数増加が予想され、高アスペクト比加工はさらに低

圧力、高パワー化された RIE 条件で処理が行われる。そのため高アスペクト比加工に対して、消耗量が少なく、パーティクル発生が少ない材料の開発が望まれる。

## 1.2 本研究の課題

前節で述べたように、3次元フラッシュメモリの高集積化は今後も続くと考えられ、RIEで求められる加工精度はさらに厳しくなることが予測される。3次元フラッシュメモリでは高集積化のために、積層数を増やす必要がある。そのため、RIE技術の難易度はさらに高くなり、イオンの垂直方向入射や、エッチングレートの面内均一性の向上が非常に重要である。

本研究では、3次元フラッシュメモリの RIE プロセスにおいて、直接プラズマに接する部品に着目し研究を行った。フラッシュメモリ製造工程において、高アスペクト比加工の RIE 装置部材であるフォーカスリング、チャンバーライナー、上部電極が低圧力、高パワー化になりプラズマ損傷の影響によりプロセス再現性とパーティクル増加によるウエハー歩留りの低下が問題であった。本研究は、RIE 装置の部品交換頻度を低減させるため、独自の長寿命化の手法構築、各材料のプロセス再現性向上とパーティクルが低減する部品の開発が目的である。独自の長寿命化の手法構築は、炭化ケイ素(SiC)フォーカスリングリサイクル手法と上部電極ガス放出穴の垂直化手法である。また、各材料のプロセス再現性向上とパーティクルが低減する部品とは、高アスペクト比加工のプラズマ損傷による部品消耗や表面積変化が少ない材料を検討し、プロセス再現性とパーティクル低減を行うことである。具体的には、高アスペクト比加工で使用される RIE 装置部材について次の4つのアプローチで行った。

- (1) 熱等方圧加圧(Hot isostatic pressing : HIP)法を用いた拡散接合による SiC フォーカスリングリサイクル手法の開発と表面粗さおよび接合強度の研究

- (2) 衝撃焼結(Collision Assisted Sintering Process : CASP)法による 3 フッ化イットリウム( $YF_3$ )コーティング膜のプロセス再現性改善とパーティクル低減の研究
- (3) 反応性イオンエッチング装置の上部電極ガス放出穴の垂直化
- (4) エッチング速度と表面粗さに対する多結晶シリコン結晶方位の影響の研究

図 1.11 に RIE 装置の概略図を示す。プラズマはウエハー、フォーカスリング、チャンバーライナー、上部電極に接しており、高アスペクト比加工の RIE プロセスに影響を与える。今後の 3 次元フラッシュメモリの高集積化には重要な部品となる。

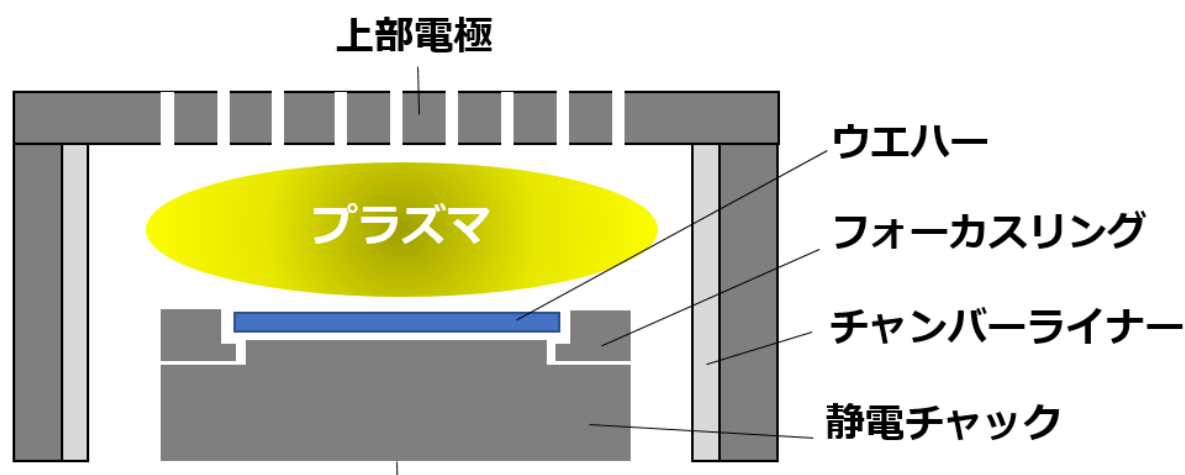


図 1.11 RIE 装置の概略図

フォーカスリングは、ウエハー外周部に設置され、消耗によりウエハー外周のエッチングレート均一性やイオン入射方向に影響を与える部品であり、最も寿命が短く交換頻度も高い。そのため、プラズマ耐性の高い材料の研究やフォーカスリングの自動交換システムの開発が行われている[15,16]。しかし、フォーカスリングは、わずかな消耗でもウエハーの歩留りを低下させるため交換頻度が高くなる。本研究では、使用済みの SiC フォーカスリング有効活用のため、CVD 法を用いず、HIP 法を用いた拡散接合で SiC をくっつけるオリジナルなリサイクル方法を検討した。HIP には低融点金属を入れて接合温度を下げる方法もあるが、ウエハー

へのコンタミネーションの懸念から、接合面の表面粗さを低減することで、接合面の密着面積を増やし拡散接合を促進する工夫を行った。

次に、チャンバーライナーは、従来プラズマ耐性を向上させるため、表面にアルマイト処理をしたアルミニウム(Al)やアルミナが使用されてきた。近年では、RIE プロセスの高温処理、高パワー化により、チャンバーライナーには、大気圧プラズマ溶射(Atmospheric plasma spraying : APS)法を用いてアルミナよりもプラズマ耐性が高いイットリア( $Y_2O_3$ )をコーティングしている。APS 法は、原料を大気圧プラズマ中に噴射し、対象物に吹き付ける。大気圧プラズマ中の温度は $10000^{\circ}C$ と高温であり溶けた原料をコーティング対象物に吹き付けたときに急冷されるため、コーティングにはクラックやボイドが発生しパーティクルとなる懸念がある[17]。先行研究で APS 法に代わる新規コーティング膜の候補として、CASP 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティング膜について報告した[18]。CASP 法は APS 法と比較して原料である  $Y_2O_3$  粒子サイズが小さく高速で噴射されるため、コーティング膜が緻密となり、基材に衝突すると衝撃熱により焼結する。さらに  $Y_2O_3$  粒子の加熱温度は約  $1700^{\circ}C$ と  $Y_2O_3$ の融点より低くしており、コーティング時にクラックが発生しにくい特徴がある。この CASP コーティング膜は、APS コーティング膜と比較して、表面および内部のクラックやボイドが少ないため膜密度が高く、プラズマ耐性が高い結果であることを報告した。また、コーティング膜の密着強さは、CASP コーティング膜の方が APS コーティング膜の約 2 倍強いだけでなく、CASP コーティング膜を RIE 装置の上部電極に使用すると、APS コーティング膜と比較してウエハー上に付着するパーティクル数が 67%低減することも報告した。また、 $Y_2O_3$  は、 $CF_4$  や  $C_4F_6$  などのフロロカーボンガスを使用すると安易にフッ化してしまいオキシフッ化イットリウム(YOF)、 $YF_3$  などに变化してしまう。フッ化反応が十分されていないとエッチングに寄与する F ラジカルが  $Y_2O_3$  コーティング膜と反応するため F ラジカルが消費され、ウエハーのエッチングレートが変動する。そのため、シーズニングといわれる RIE 処理を繰り返し、チャンバーコンディションを整える前処理を行うが 100 時間程度プラズマ照射時間が必要である。さらに、先行研究

で APS 法やエアロゾルデポジション(Aerosol deposition method : AD)法を用いた YF<sub>3</sub> コーティング膜は、パーティクルが抑制されることが報告され注目されている [19-21]。本研究では、クラックやボイドなどの欠陥が少ない CASP 法を用いて YF<sub>3</sub> コーティングを検討した。CASP 法は前述のように表面および内部の欠陥が少ないため、パーティクル低減効果があり YF<sub>3</sub> をコーティングすることで、コーティング膜表面のフッ化反応を抑制することが期待できるオリジナルな手法である。

上部電極は、低圧力、高パワーで処理するため、プラズマ損傷によりパーティクルが発生する問題があり、歩留りが低下する原因となる。さらにプロセスガスを導入する上部電極のガス放出穴付近では、プラズマ損傷によりガス穴が広がるため、ガス供給量がウエハー面内で変動しエッチングレートが変動する問題がある。これは、プラズマ印加時にガス穴周辺では、プロセスガス導入により局所的に圧力が高く、プラズマ密度が上昇するため、ガス穴で消耗が大きくなるためである [22]。上部電極には、チャンバーライナーと同様に APS 法を用いた Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングの上部電極と単結晶 Si を用いた上部電極がある。

APS 法を用いた Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングの上部電極は、ガス放出穴付近のプラズマ損傷により、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜が消失し下地の Al が露出するため部品交換が必要となる。従来の FG 型フラッシュメモリの RIE 装置と比較して、3次元フラッシュメモリで使用する高アスペクト比加工 RIE 装置の上部電極では寿命が 1/10 まで短くなる問題がある。通常、寿命を延ばすためコーティング膜を厚くすることもできるが、コーティング膜を 3 倍程度まで厚くするとエッチングレートが変動するため、単純にコーティング膜厚を厚くすることはできない。この解決策として、APS 法のコーティング角度を調整し、ガス放出穴側壁部の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜を厚くした。その後、表面研磨を行うことでガス放出穴側壁のみコーティング膜厚を厚くし、垂直形状とするオリジナルな手法を試みた。

単結晶 Si を用いた上部電極は、Si が C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> や C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> などのフッ化カーボンガスと反応し揮発するため、パーティクルになりやすく多用されている。平行平板型 RIE



では、電極に誘導される自己バイアスが電極面積に依存するため、300 mmΦ ウエハーに対して大きな電極が必要である[23]。単結晶 Si は 450 mmΦ より大きくすることが困難であり、500mmΦ を超える上部電極には多結晶 Si を用いる。多結晶 Si は、単結晶 Si とは異なり、様々な結晶方位や結晶粒界が存在する。単結晶 Si では、結晶方位により消耗量が異なることが報告されている。また、ステンレスなどの合金では、粒界から消耗する粒界腐食という現象も報告されている。そのため、結晶方位や結晶粒界の違いにより、チャンバーライナー同様に、表面のラジカル反応や表面積が変化し、ウエハーへのラジカル量やイオンフラックスが変化し、エッチングレートが変動する可能性がある。そのため、多結晶 Si の結晶方位や結晶粒界を調査するため、電子線後方散乱回折(Electron backscatter diffraction : EBSD)法を用いて解析を行った。

### 1.3 本研究の意義

高アスペクト比加工 RIE プロセスでは、部品消耗によるイオン入射方向の変動やプラズマ損傷による部品の表面積変化やラジカル反応の影響によりエッチングレートが変動し、ウエハー歩留りが悪化するため早期交換する必要がある。今後、3次元フラッシュメモリの積層数増加は続くことが予測されており、RIE プロセスに影響を与える部品の改善は、プロセス再現性向上や生産性改善に期待できる。

RIE 装置の部材はプラズマ損傷により RIE プロセスに影響を与える。特にフォーカスリングは表面のわずかな消耗によりイオン入射方向が変わるため破棄される。残ったフォーカスリングを再利用する場合ウエハー近傍に設置するため、パーティクルや金属コンタミネーションが発生しない手法が必要である。

本研究は、高純度を保つため異種材料を使わない拡散接合を用いたリサイクル技術を開発した。本研究の成果により、接合面の表面粗さと接合強度に関係があることを明らかにし学術的な意義を確認できた。また、本技術により SiC フォーカ

スリングのリサイクルを実用化し、産業廃棄物低減と製造コスト削減を両立し工学的に高い技術を開発した。

RIE 装置で使用する  $Y_2O_3$  コーティング膜は、APS 法を用いたコーティングが多用されている。APS 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティング膜の表面および内部欠陥によるパーティクル発生と腐食ガスによる表面の改質によりプロセス再現性が低下する。先行研究で AD 法や化学気相成長(Chemical vapor deposition : CVD)法などが欠陥の少ない手法の候補であるが AD 法の膜厚が  $10\mu\text{m}$ 、CVD 法が  $1\mu\text{m}$  程度であるため上部電極やチャンバーライナーに使用することは困難である。

本研究は、従来技術とは異なる CASP 法を用いて  $YF_3$  コーティング膜を検討した。CASP 法を用いた  $YF_3$  コーティング膜は、表面および内部欠陥が少なく、エッチング量、表面粗さ変化、表面の元素組成変化が少ないことを明らかにし学術的な意義を確認できた。また、CASP 法を用いた  $YF_3$  コーティング膜は、すでに実用化されておりプロセス再現性とパーティクル低減の両立のため、RIE 装置の上部電極で使用されており、工学的にも高い技術であることが確認できた。

RIE 装置で使用する上部電極は、プロセスガスを導入するガス放出穴付近でプラズマ密度が増加しガス穴が消耗するため、寿命が短くなる問題がある。特に従来から使われている APS 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティングの上部電極では、高アスペクト比加工の RIE 条件が高パワーであるため、ガス放出穴付近の  $Y_2O_3$  コーティング膜が消失する。そのため、ガス放出穴付近ではアーキングによるパーティクルが発生する。改善策として、ガス穴内部にセラミックなどの異種材料を入れる方法もあるが、作製工程が複雑化し、材料の熱膨張係数の違いによる部品破損やコーティング膜のクラックによるパーティクル発生などの問題がある。

本研究では、高アスペクト比加工で使用する上部電極の消耗形状に着目し、イオン入射角度が  $45^\circ$  から  $75^\circ$  で消耗し  $65^\circ$  で最大となることが確認でき学術的な意義を確認できた。また APS 法のコーティング手順を工夫することで、ガス穴部の

コーティング膜を厚くし、垂直形状にすることで上部電極の寿命を延ばすことができた。この技術は、高アスペクト比加工 RIE 装置の上部電極ですでに使用されており、工学的にも高い技術であることが確認できた。

単結晶 Si や多結晶 Si は、高純度でフロンカーボン系ガスと反応すると揮発するためパーティクルになりやすく、上部電極に使用される。高アスペクト比加工の RIE では上部電極を大きくする必要があり、500mm $\Phi$  を超えるものは多結晶 Si が使われる。

本研究では、多結晶 Si の結晶方位とエッチングレートおよび表面粗さの関係に着目した。Si(111)結晶方位が増加するとエッチングレートは減少し、表面粗さは増加することが確認でき学術的な意義を確認できた。また、多結晶 Si のエッチングレートと表面粗さの変動はプロセス再現性に関わるため、結晶方位の制御ができれば工業的な意義がある。しかし、結晶方位を制御することは現状困難で新たな技術の開発が望まれる。

以上述べたように、次世代フラッシュメモリの高アスペクト比加工 RIE に対応した部品の検討について研究を行った。本研究はフラッシュメモリに限らず集積化が進む他の半導体デバイスにも応用ができ、さらにディスプレイなど他のデバイスに応用できるため、学術的、工業的な意義のある研究である。

## 1.4 本論文の構成

本論文は、6 章で構成されている。図 1.12 に、論文の構成を示す。第 1 章で、研究の背景、目的、論文の構成を述べている。

第 2 章では、現状の高アスペクト比加工用の RIE 装置に用いる部品の課題と研究の位置づけについて述べる。

第 3 章では、CVD 法を使用せずに SiC をリサイクルする新しい方法として HIP 法を利用した拡散接合技術によるリサイクルを検討した結果を述べる。拡散接合には、接合温度を下げる目的で、接合面の間に金属を挿入する方法がある [24-26]。

フォーカスリングは、ウエハー近傍に設置するため高純度であることが必須であるため、金属挿入を使用しない接合方法を検討した[27,28]。

第 4 章では、RIE 部品のチャンバーライナーの  $YF_3$  のコーティングに着目し、APS 法よりもクラックやボイドが少ない CASP 法を用いた  $YF_3$  コーティングの結果について述べる。従来の APS 法は大気圧プラズマ中に原料を噴射し材料を溶かして上部電極やチャンバー壁へ吹き付ける。しかし、対象物に到達した  $YF_3$  微粒子は急冷凝固によりクラックやボイドが発生するため、密着力が弱く、パーティクルが発生しやすい。そのため、CASP 法を用いて、 $YF_3$  コーティングの検討を行った。CASP 法は、灯油と酸素ガスを燃焼室に導入し、燃焼すると高圧力となる。高温の燃焼ガスが燃焼室内の細孔から超高速で衝撃波が発生する[18]。その際に細孔から発生した衝撃波に  $YF_3$  粉末を入れると、700 m/s から 1000 m/s の速度で数  $\mu\text{m}$  サイズの  $YF_3$  微粒子が溶融する。高速微粒子が基材に衝突すると、高温で焼結される。APS 法と比べると CASP 法はクラックやボイドが少なく緻密な膜となるため、APS 法で問題であった膜密度を改善する目的で、APS 法と CASP 法による  $YF_3$  膜の比較検討を行った。

第 5 章では、RIE 部品に使用される APS 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティングされた上部電極のガス穴垂直形状について述べる。上部電極のガス穴出口付近では、プラズマ密度が増加しており、イオンにより  $Y_2O_3$  コーティングが消耗する。特に上部電極の垂直方向を  $0^\circ$  としたとき、 $45^\circ$  から  $75^\circ$  の  $Y_2O_3$  コーティング膜が消耗しており、イオン入射角度依存による消耗が確認できる。解決策として、イオン入射角依存により消耗量が多い角度をなくすことで長寿命化できるか検討した。

第 6 章では、RIE 部品に使用される多結晶 Si の結晶方位、結晶粒界によるエッチングレートおよび表面粗さの関係を調査した結果を述べる。単結晶 Si は結晶方位によりエッチングレートが異なることが知られている。多結晶 Si は、単結晶 Si の集合体であるためプラズマ損傷で結晶方位や結晶粒界の影響によりエッチング

レートや表面粗さが変わると考えられる。そこで、多結晶 Si の表面を EBSD 法で測定し、結晶方位の割合とエッチングレートおよび表面粗さの関係について調査した。RIE プロセスでは、通常部品の消耗によるエッチングレートの変動や、チャンバーライナーに堆積する反応生成物としての粒子数の計測により、定期的なメンテナンスが行われる[15]。そのため、エッチング速度が遅く、表面粗さの変化が少ない多結晶 Si を選定することで長寿命の多結晶 Si を作製できる。

最後に第7章では、本研究のまとめと結論、残る課題と将来展望について述べている。

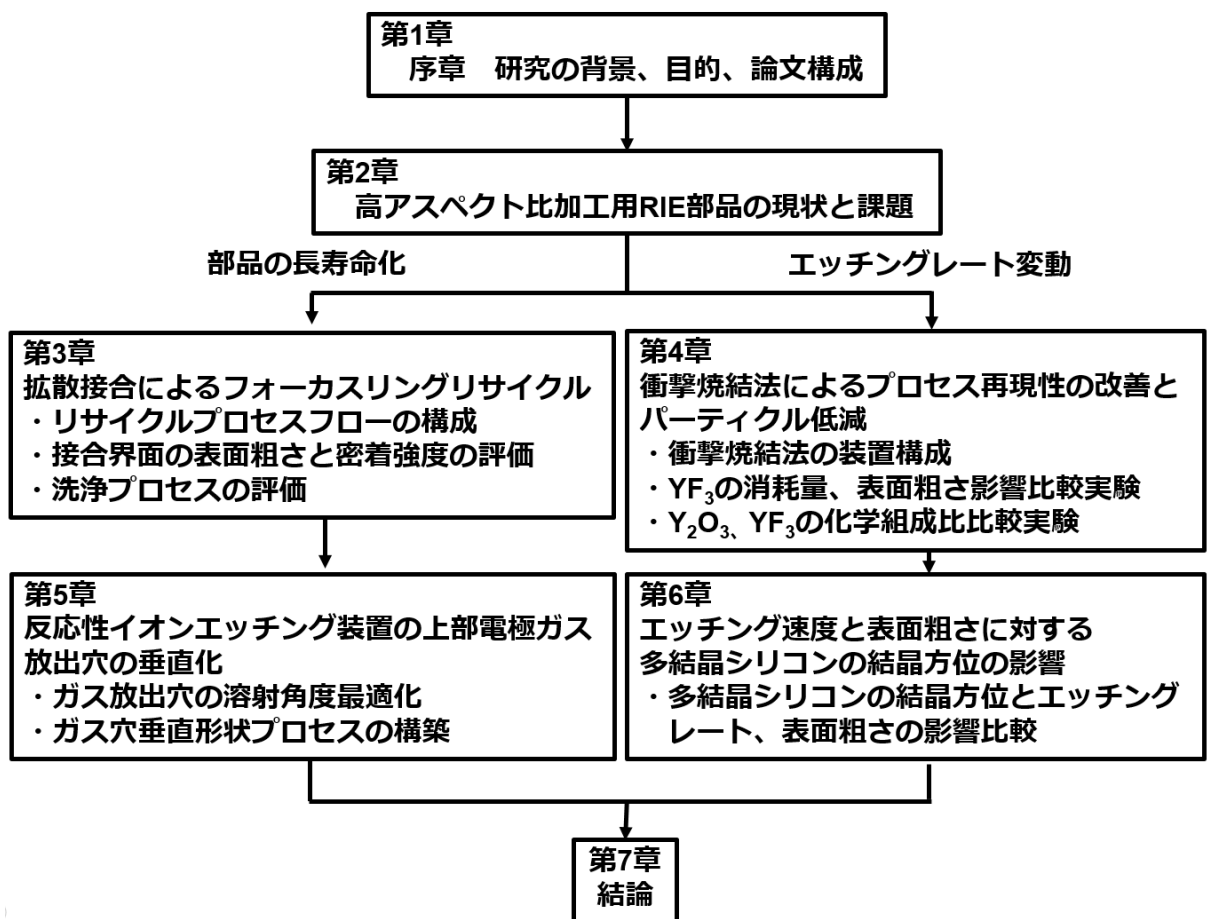


図 1.12 論文の構成

## 参考文献

1. D. Reinsel, J. Gantz, J. Rydning, The digitization of the world from edge to core, [http://book.itep.ru/depository/dig\\_economy/idc-seagate-dataage-whitepaper.pdf](http://book.itep.ru/depository/dig_economy/idc-seagate-dataage-whitepaper.pdf)
2. 経済産業省, 半導体戦略(概略), Jun 2021  
<https://www.meti.go.jp/press/2021/06/20210604008/20210603008-4.pdf>
3. 半導体産業人業界 会報 No92 (2016),  
<http://www.ssis.or.jp/pdf/encore/encore92.pdf>
4. DRAM & NAND Service Memory Research 2019, Yole Développement
5. Intel Chips timeline. (2012)  
<http://www.intel.com/content/www/us/en/history/history-intel-chips-timeline-poster.html>
6. メカライフ編集委員, 知って納得! メカランド フラッシュメモリ編, 日本機械学会誌, 111(1072), 202 (2008).
7. Y. Fukuzumi, R. Katsumata, M. Kito, M. Kido, M. Sato, H. Tanaka, Y. Nagata, Y. Matsuoka, Y. Iwata, Hideaki, Aochi and A. Nitayama, Technical Digest, IEDM, 449, (2007).
8. Y. J. Kim, J. G. Kang, B. Lee, G. S. Cho, S. K. Park and W. Y. Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 04ED12 (2014)
9. H. Tanaka, M. Kido, K. Yahashi, M. Oomura, R. Katsumata, M. Kito, Y. Fukuzumi, M. Sato, Y. Nagata, Y. Matsuoka, Y. Iwata, H. Aochi and A. Nitayama, Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers (2007)
10. 石田 猛, 高集積半導体不揮発性メモリにおける高信頼化技術の研究, 筑波大学大学院博士課程, (2013)
11. 藤井 章輔, 安田 直樹, 東芝レビュー, 69(1), 39 (2014)
12. The IEEE International Roadmap for Devices and Systems™ (IRDS), 2021 Update (2021).
13. 下川 房男, エッチング技術の基礎, 精密工学会誌, 77(2), 162 (2011)
14. 根岸 伸幸, 伊澤 勝, フルオロカーボンプラズマのエッチングメカニズム, *J. Plasma Fusion Res.* 83(4), 330 (2007)
15. Y. Kasashima, F. Uesugi, *J. Plasma Fusion Res.* 96 (3), 122 (2020)
16. 東京エレクトロン株式会社, 石澤 繁, フォーカスリング交換方法, 特開 2018-10992
17. M. Kiyohara, H. Hatano, and J. Iwasawa, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 53, 573 (2010).

18. T. Matsumoto, R. Ikariyama, and M. Saito, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 30, 362 (2017).
19. J. B. Song, E. Choi, S. G. Oh, J. T. Kim, and J. Y. Yun, *Coatings*, 9, 310 (2019).
20. T. K. Lin, D. S. Wu, S. Y. Huang, and W. K. Wang, *Coatings*, 8, 373 (2018).
21. T. K. Lin, W. K. Wang, S. Y. Huang, C. T. Tasi, and D. S. Wu, *Nanomaterials*, 7, 183 (2017).
22. K. Ikeda, *J. Plasma Fusion Res.*, 93(7), 327 (2017).
23. Y. Okamoto, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 59(7), 161 (2016).
24. J. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster, *J. Japan Inst. Metals*, 59, 978 (1995).
25. J. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster, *J. Japan Inst. Metals*, 61, 636 (1997).
26. T. Yano, N. Takada, and T. Iseki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 357 (1987).
27. T. Iseki, M. Imai, and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 91, 259 (1983).
28. H. Takashio, *J. Text. Mach. Soc. Jpn.*, 43, 313 (1990).

## 第2章 反応性イオンエッチング装置部品の現状と課題

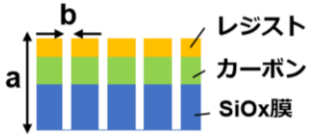
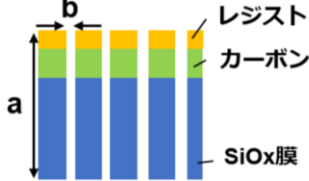
本章では、本研究で着目したフォーカスリング、チャンバーライナー、上部電極について現状の課題について述べる。また、それらの課題に対して解決するアプローチについて述べる。

### 2.1 問題点

前章で記載したように、高アスペクト比加工では、ウエハー上に積層したメモリ層を垂直方向に一括で異方性エッチング処理をすることが必要であり、プロセス条件は低圧力、高パワーとなる。高アスペクト比加工の反応性イオンエッチング(RIE)条件では、部品の消耗が激しく、RIE プロセスへの影響が大きくなることを述べた。従来のフローティング(FG)型フラッシュメモリと3次元フラッシュメモリの高アスペクト比加工を比較して表 2.1 に示す。表 2.1 の RIE 加工イメージは、レジストおよびカーボン膜の下に被エッチング膜である酸化ケイ素( $\text{SiO}_x$ )膜を一括で加工するイメージ図である。高アスペクト比加工の処理時間は長く、レジストだけでは膜厚が不十分であり目的の加工形状が形成できない。そこで、被エッチング膜上にカーボンを堆積しレジストを塗布することで、高アスペクト比加工で必要な膜厚を確保できる。FG 型フラッシュメモリと比較して、3 次元フラッシュメモリでは、アスペクト比は2倍以上となっている。このアスペクト比が大きくなると、一般的に RIE 加工の難易度が高くなる。また、交換周期の一例を示すが、フォーカスリング、上部電極の交換周期が短くなり、3 次元構造では部品の寿命が短いことが分かる。



表 2.1 高アスペクト比加工の比較

	従来 (FG型)	現在 (3次元構造)
RIE加工イメージ	<p>a: 深さ b: 開口寸法</p> 	
アスペクト比 a/b	24	57
最大RF電力 (kW)	7	20
フォーカスリング交換周期 (従来を1とする)	1	1/3 ~ 1/2
上部電極交換周期 (従来を1とする)	1	1/10

第 1 章 2 節の図 1.11 に示したように、高アスペクト比加工で使用する RIE 装置は、平行平板型の RIE 装置が用いられることが多く、真空チャンバー内にはウエハーを設置するステージとなる静電チャックと対向側に上部電極が設置されており、真空中にプロセスガスを導入し RF 電力を印加することでプラズマを発生させる。ウエハー外周部には、外周エッチングレートを均一にするため、シリコン(Si)製フォーカスリングを設置する。また、真空チャンバーの周りにはプラズマから保護する目的で、プラズマ耐性が高いイットリア( $Y_2O_3$ )を大気圧プラズマ溶射(APS)法でコーティングしたチャンバーライナーと呼ばれる部品を使用している。また、上部電極には、プロセスガス導入のための開口を設け、Si やアルミニウム(Al)合金に  $Y_2O_3$  をコーティングした電極が使用される。以下に、高アスペクト比加工のフォーカスリング、チャンバーライナー、上部電極の影響について説明する。

### 2.1.1 フォーカスリング

第1章2節で、フォーカスリングは、ウェハー外周部のエッチングレートを均一にするために設置していることを述べた。一般的に、高アスペクト比加工で 사용되는フォーカスリングはSiが使用されている。しかし、3次元フラッシュメモリの高集積化に伴い積層数が増加し、RIE処理で加工する深さが深くなっているため、図2.1に示すようにフォーカスリングが消耗するとウェハー外周部のシースの厚さが変わり、イオンの入射方向が変化する。

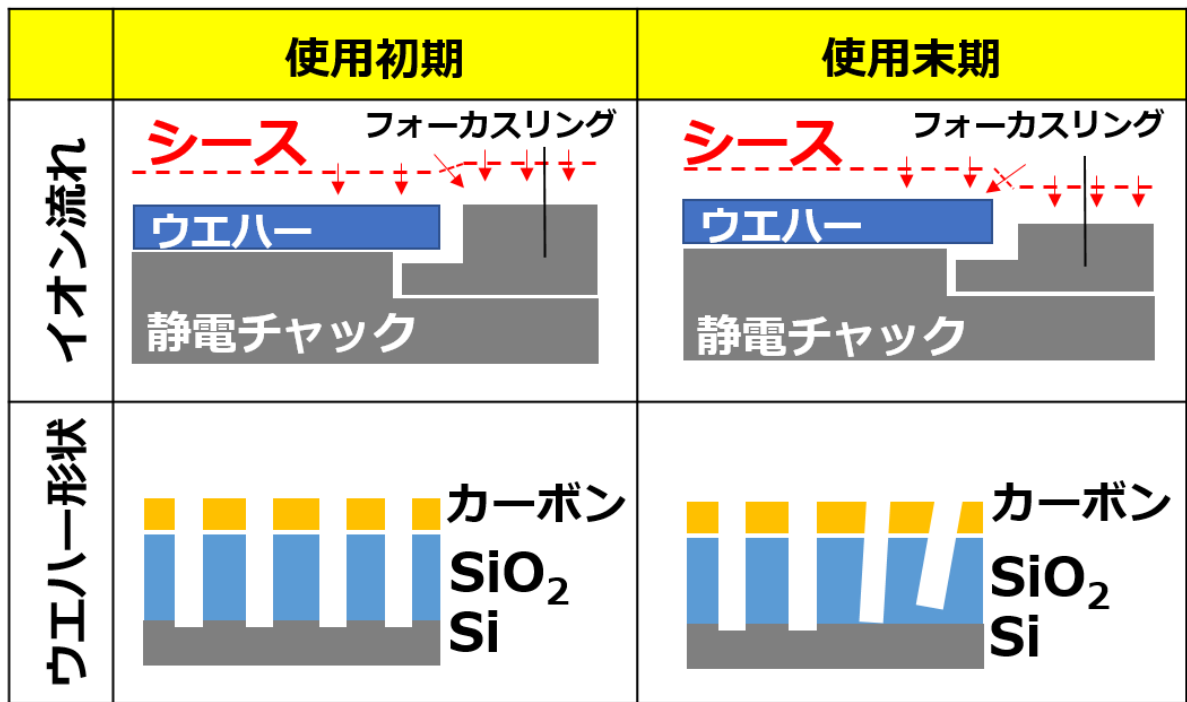


図 2.1 フォーカスリング消耗における RIE 加工形状の影響

ここでシースについて説明する。プラズマが金属や誘電体などの個体に接するとき、その界面にはシースと呼ばれる空間電荷層が形成される。通常、プラズマの電子温度は、イオン温度より高いので、軽くて速度の速い電子により個体表面の電位はプラズマに対して負に帯電する。したがって、シース内部ではイオンを加速し、電子は減速および反射させるため、イオンが過剰となる。プラズマと個体表面の直流電位を  $V_0$  とし  $T_e$  を電子温度とすると、 $V_0 \gg T_e$  であるような高電圧シースを考える。この場合、電子はシースに侵入することはできず電子電流は0と近

似できる。一方、イオンは加速されながらシース内の電極へ侵入する。プラズマに接する電極に入射するイオン電流密度  $J_i$  は、チャイルド・ラングミュアの式より式(1)で表される[1,2]。

$$J_i = \left(\frac{4\epsilon_0}{9}\right) \left(\frac{2e}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 $\epsilon_0$ 、 $e$ 、 $m_i$ 、 $V_0$ 、 $d$  は、それぞれ真空の誘電率、電荷、イオン質量、プラズマと電極間の電位差、プラズマと電極間のシース厚さを示す。一方、プラズマからシースに入るイオンの電流密度  $J_i$  は(2)式である[1,2]。

$$J_i = en_0 \exp\left(\frac{-1}{2}\right) \left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.605n_0 \left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \text{式(2)}$$

ここで、 $n_0$ 、 $k$ 、 $T_e$  は、プラズマ密度、ボルツマン定数、電子温度である。式(2)はボームフラックスと呼び、正イオンシースが形成されている限り、壁の電位によらず、プラズマ密度  $n_0$ 、電子温度  $T_e$ 、イオン質量  $m_i$  で決まる[1]。ここで、アルゴンイオン( $Ar^+$ )を例にすると、 $n_0 = 10^{16}[\text{m}^{-3}]$ 、 $kT_e = 1[\text{eV}]$ 、 $m_i = 6.6 \times 10^{-26}[\text{kg}]$  の場合、イオン電流密度は、 $J_i$  は、 $2.4\text{A}/\text{m}^2$  である[3]。また、プラズマには外部電場を遮蔽するように電子が動く性質がある。この時、電子やイオンが特定の空間分布になろうとし、その距離をデバイ長とよび式(3)で表される。

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT_e}{n_0 e^2}\right)^{\frac{1}{2}} = 7.43 \times 10^3 \left(\frac{T_e}{n_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \text{式(3)}$$

ここでシース厚さ  $d$  は、式(1)、(2)、(3)より次式で表される[1,2]。

$$d = 0.606\lambda_D \left(\frac{2V_0}{T_e}\right)^{\frac{3}{4}} \quad \dots \text{式(4)}$$

したがって、シース厚さは、デバイ長の整数倍となることがわかる[2]。ここで、 $n_0 = 10^{16}[\text{m}^{-3}]$ 、 $V_0 = 100[\text{V}]$ 、 $T_e = 1[\text{V}]$  とすると、デバイ長  $\lambda_D$  は、 $0.0743[\text{mm}]$ 、シース厚さ  $d$  は、 $2.39[\text{mm}]$  となり、シース厚さはデバイ長の約 32 倍ということが分かる。図 2.1 に示したように、フォーカスリングが消耗すると表面のシースが変動し、ウエハー外周部のエッチングレートが変わる。そのため、RIE 処理後のウエ

ハー加工形状が斜めになるので、ウエハー外周部で未開口や隣り合う配線や穴が  
つながり、歩留りを低下させるため、フォーカスリングの使用時間が短くても交  
換せざるを得ない問題がある。したがって、プラズマ耐性が高い材料を使用する  
ことでパーツの消耗が減り、イオン入射方向の変動を抑制することができる。プ  
ラズマ耐性が高い材料として、図 2.2 にフォーカスリングの材料別消耗量を示す。

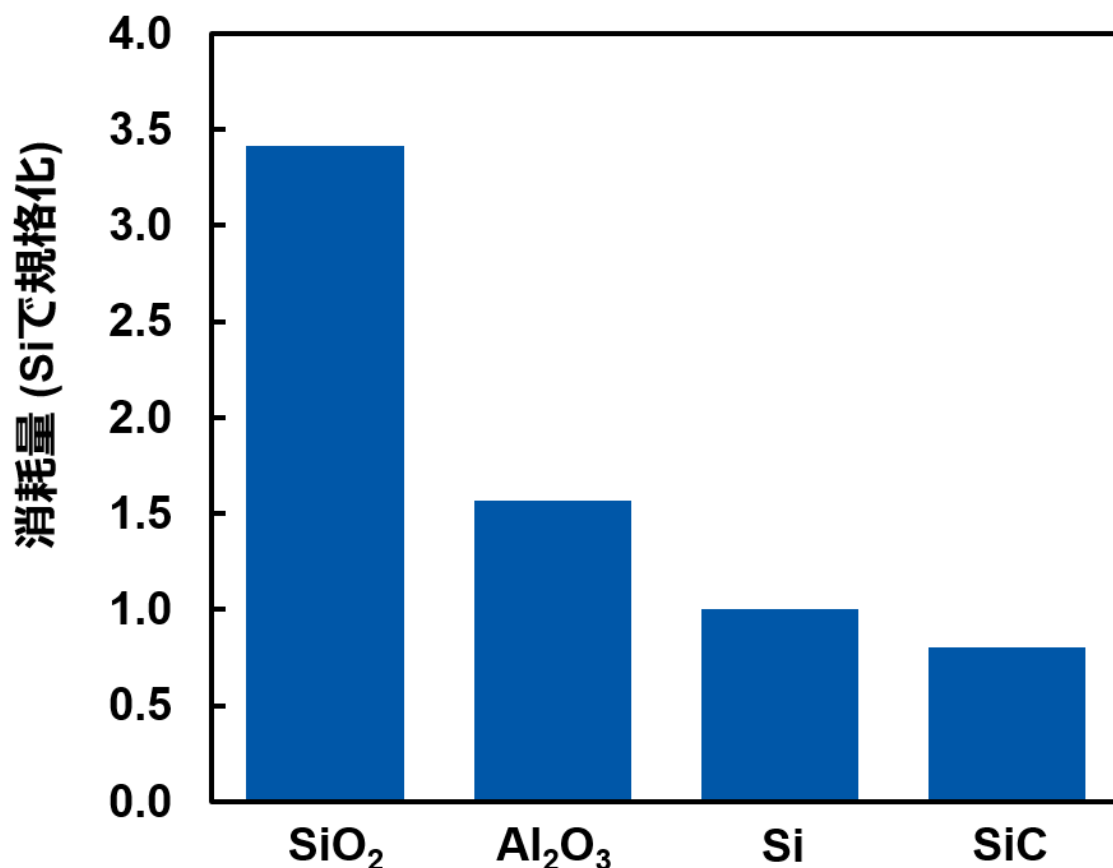


図 2.2 フォーカスリングの材料別消耗量

この結果から、Si に代わるプラズマ耐性の高い材料として、炭化ケイ素(SiC)が  
挙げられる。RIEのフォーカスリングに使用するSiCは、高強度、高純度である必  
要があるため、化学気相成長(CVD)法により作製される。また、SiCは、Siと比較  
して熱膨張係数がほぼ同等の値でありフォーカスリングの材料として使いやすい  
利点がある。CVD-SiCプロセスはCVD-Siプロセスよりも複雑であり、膜の堆積速  
度は数  $\mu\text{m/h}$  と低い問題がある[4]。図 2.3 に SiC フォーカスリングの作製イメージ

を示す。フォーカスリングの材料となる SiC を堆積させる炭素基材を CVD 炉に設置し、トリメチルクロロシラン(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)や水素(H<sub>2</sub>)を用いて CVD 法により、炭素基材上に SiC を成膜させる。炭素基材に成膜した SiC の端面を研削加工で切り離し、炭素基材を加熱して除去することで SiC フォーカスリングを作製する。このような CVD-SiC プロセスは大量の電力を使用するため、環境への影響が大きく、排気ガス中の反応生成物は大気汚染の観点から規制されており、設備には排気ガス処理が必要である。

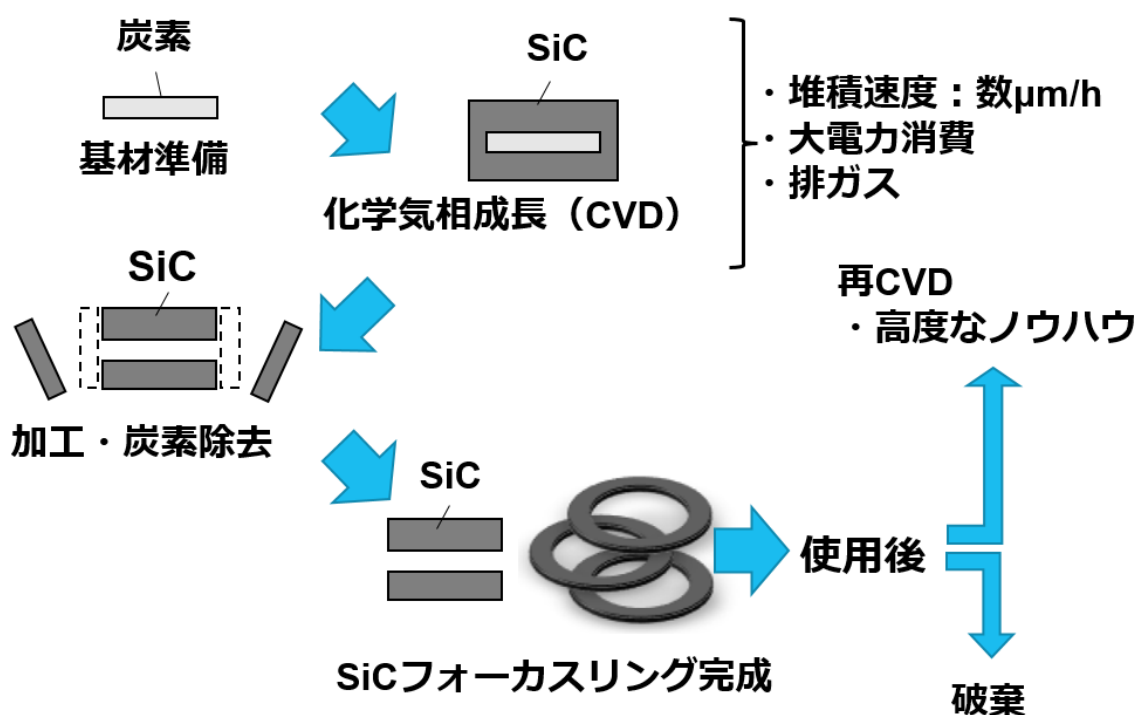


図 2.3 SiC フォーカスリングの作製イメージ

しかし、SiC を用いても、プラズマ照射時間が長くなると消耗し、部品の交換が必要となる。さらに、プロセスに影響を与えるフォーカスリングの消耗は、図 2.4 に示すように表面のごくわずかな領域の消耗であり、多くの SiC フォーカスリングは無駄に破棄される問題がある。

## 使用前のフォーカスリング形状

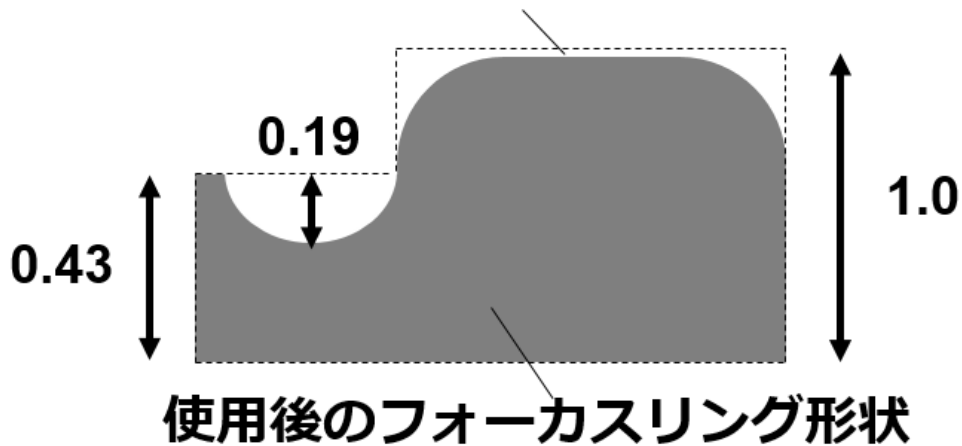


図 2.4 フォーカスリング消耗形状(高さを 1 とした場合)

SiC フォーカスリングの再生方法として、使用したフォーカスリングを再加工、および洗浄して再度 CVD-SiC を成膜する方法が考案されている[5]。しかし、この方法は前述している通り CVD プロセスは複雑であり、成膜速度が遅く排ガス処理などが必要であり、RIE 処理で付着した不純物を特殊な洗浄や形状を整える加工などの前処理が必要であり、再生費用が高く、多くの SiC フォーカスリングは破棄されていた。その解決法として CVD 法を用いない熱間等方圧加圧 (HIP) 法による拡散接合を用いた SiC フォーカスリングリサイクル技術を検討した。HIP 法はアルゴン(Ar)などの不活性ガスを圧力媒体として用いるため、凸凹形状にも均等に圧力がかかり高温処理され初期形状を維持しやすい特徴を持つ。また、フォーカスリングはウエハー周辺に設置され、腐食雰囲気中使用するためボンドや金属などは不純物となるため使用できない。したがって、SiC フォーカスリングを金属やボンドを用いず HIP 法で強固に拡散接合する手法が必要である。SiC フォーカスリングのリサイクルフローを図 2.5 に示す。

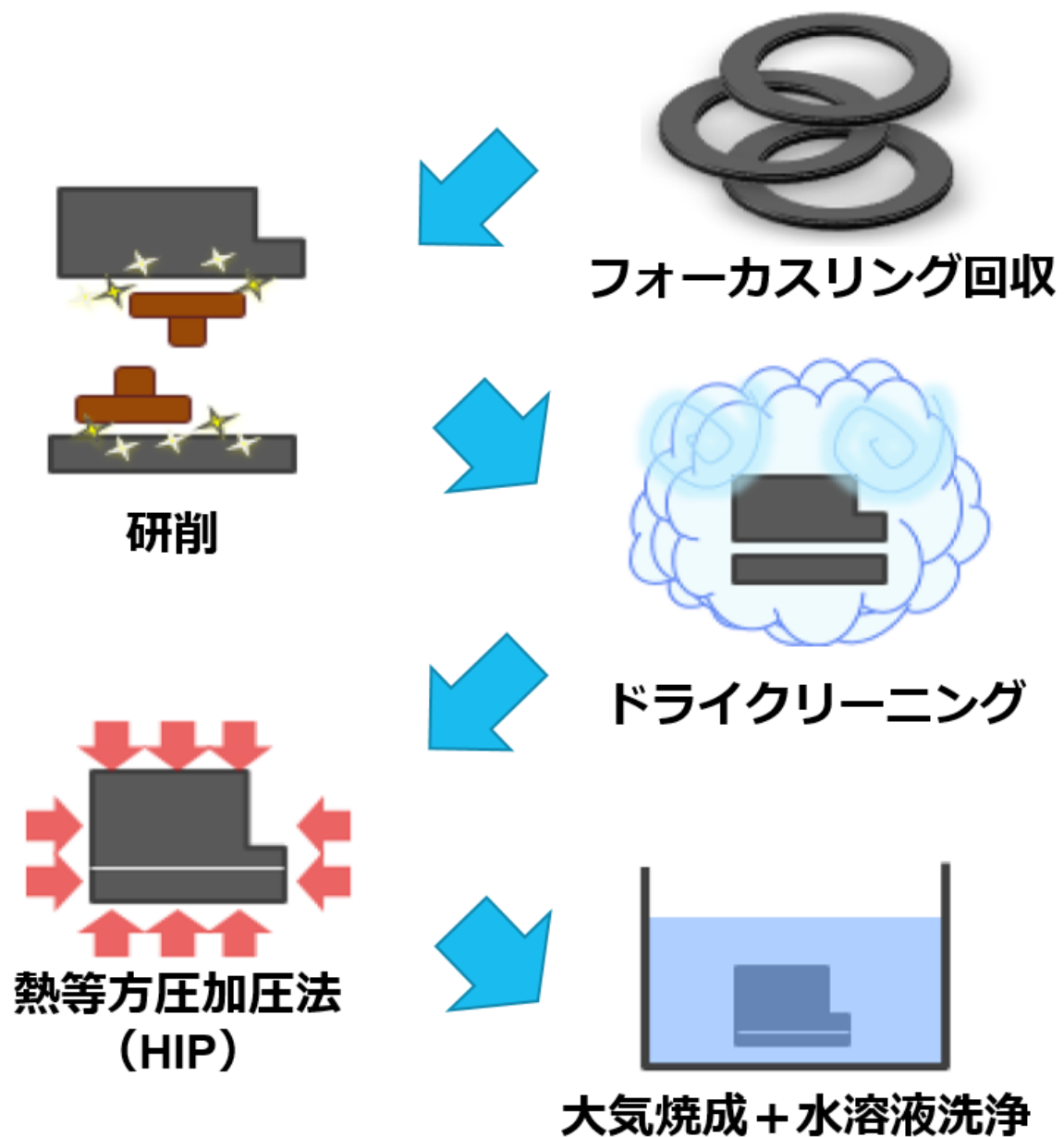


図 2.5 SiC フォーカスリングのリサイクルフロー

リサイクルフローは、研削、ドライクリーニング、HIP 法、大気焼成、水溶液洗浄から成る。研削以外の工程はバッチ処理を採用しており、まとめて処理することで作製期間が短くなり低コストでリサイクルできる。研削は、前節の図 2.4 に示したフォーカスリング形状を整えることやフォーカスリング接合面の加工を行う。研削は水をかけながら処理を行うため、乾燥すると接合面にウォーターマークが発生し、拡散接合強度に影響を与えるため研削後の洗浄は、乾式の洗浄方法が望

ましい。そこで研削後の洗浄は、ドライクリーニングで研削時に付着した研削屑を除去する方法を採用した。ドライクリーニングは、高温のチャンバー内で塩酸(HCl)ガスを用いた乾式洗浄である。また、拡散接合面の清浄度は拡散接合強度に影響を与えるため、ドライクリーニング後にクリーンルーム内で真空パックし接合面の洗浄度を保つ工夫をした。また、HIP 法は、Ar などの不活性雰囲気中で高温高圧にて熱処理を行うことで接合面の拡散接合を行う。その後、HIP 後のフォーカスリングを純水洗浄しリサイクルを行っていた。しかし、リサイクルフローで再生した SiC フォーカスリングには、ニッケル(Ni)や鉄(Fe)などの金属が残留していることが判明し、コンタミネーションの懸念から RIE 装置に使用することができない問題がある。図 2.6 にウエハーに付着した Ni 残留量分析結果を示す。リサイクルした SiC フォーカスリングを RIE 装置に装着し、RIE 処理後に全反射蛍光 X 線分析 (Total reflection X-ray fluorescence : TXRF)を用いて測定をした。ウエハー外周部に Ni が残留していることが分かる。

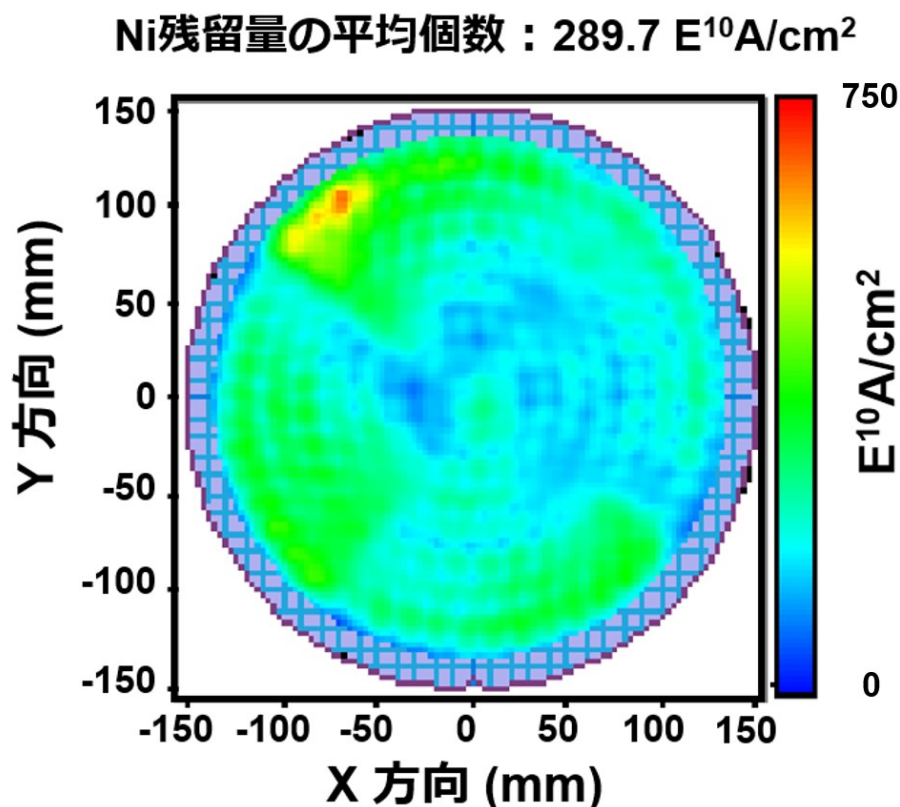


図 2.6 ウエハーに付着した Ni 残留量分析結果 (TXRF で測定)



したがって、RIE 処理によりフォーカスリングから Ni がウエハーに付着したと考えられる。図 2.7 に SiC フォーカスリングの側面観察結果を示す。

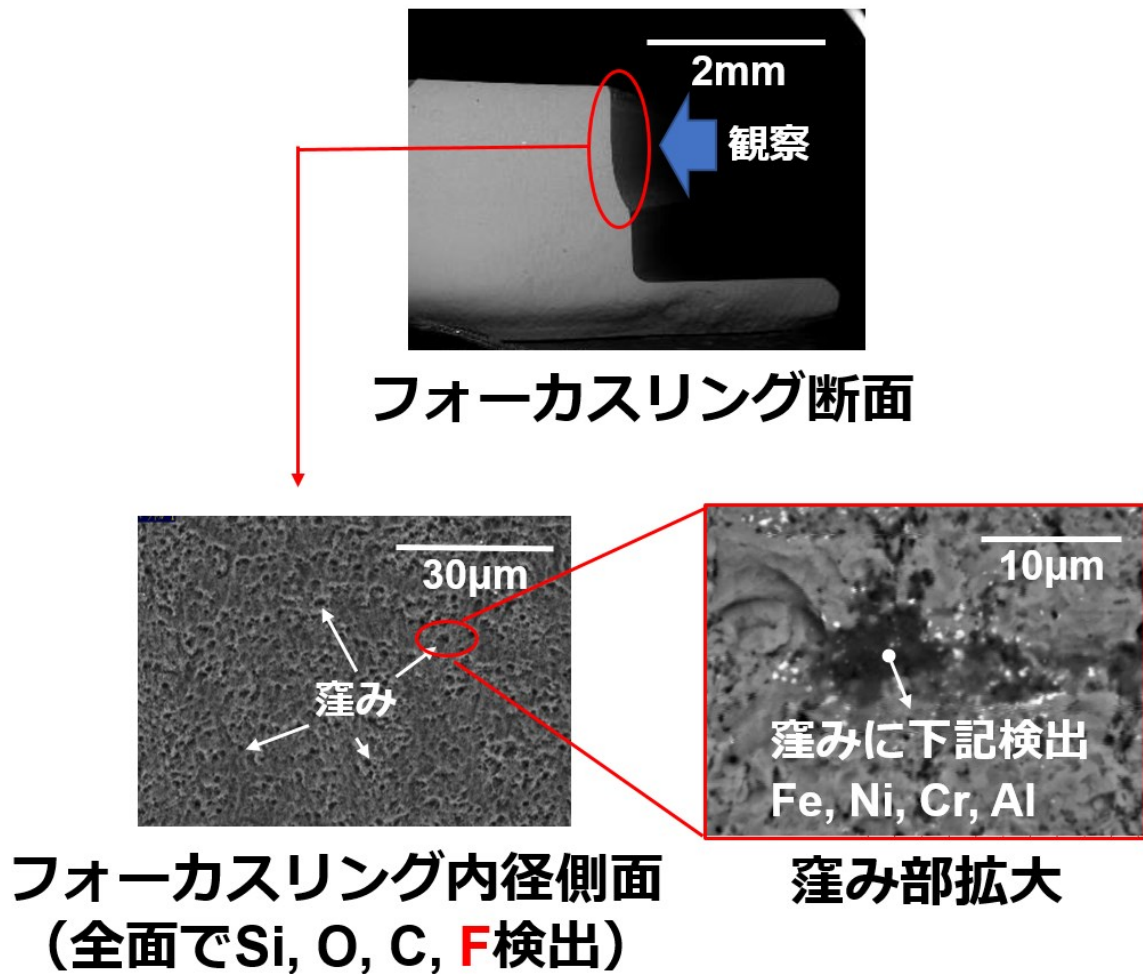


図 2.7 SiC フォーカスリング内径側面観察とエネルギー分散型 X 線分析  
(Energy dispersive X-ray spectroscopy : EDX)

SiC フォーカスリング側面にはわずかにフロロカーボン膜が残留しており、窪みには Fe、Ni、Al、クロム(Cr)など研削由来の金属成分が確認できる。この結果は、ドライクリーニングにより表面に付着した研削屑やフロロカーボン膜は除去できたが、窪みに残留した金属は除去できていないことが明らかになった。以上の結果から、HIP 法を用いた SiC フォーカスリングのリサイクルを実施するには、フォーカスリングに付着した金属を完全に除去する必要がある。

## 2.1.2 チャンバーライナー

高アスペクト比加工で使用する RIE のチャンバーライナーは、プラズマからチャンバー内壁を守るために設置されている。このチャンバーライナーは取り外しが可能で、RIE 処理により付着した反応生成物を精密洗浄で除去することができる。このチャンバーライナーは、Al 合金にアルマイト処理が施され、アルマイト表面上の保護膜として APS 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティング膜が使用される。APS 法の  $Y_2O_3$  コーティング膜はクラックやボイドが多く膜内部に欠陥があるため、プロセスガスがコーティング膜を通過し Al 合金を腐食することを防ぐためアルマイト処理を実施する。APS 法は溶射法の一つである。

溶射法とは、熔融状態に加熱した溶射材料粒子を基材表面に噴射してコーティングする表面改質技術である。要求を満たすコーティング膜を得るためには、材料粒子を十分に熔融する高温状態と噴射時の高速状態を作ることが必要となる[6]。溶射材料を熔融する熱源は、アセチレンやプロパンなどの加燃ガスやプラズマなどの電気放電などで実現され、ここで熔融された溶射材料は高速ガス流により加速されて基材に衝突し、瞬時に凝固しコーティング膜となる。図 2.8 に各種溶射法のガス温度と材料粒子速度の関係を示す[7]。

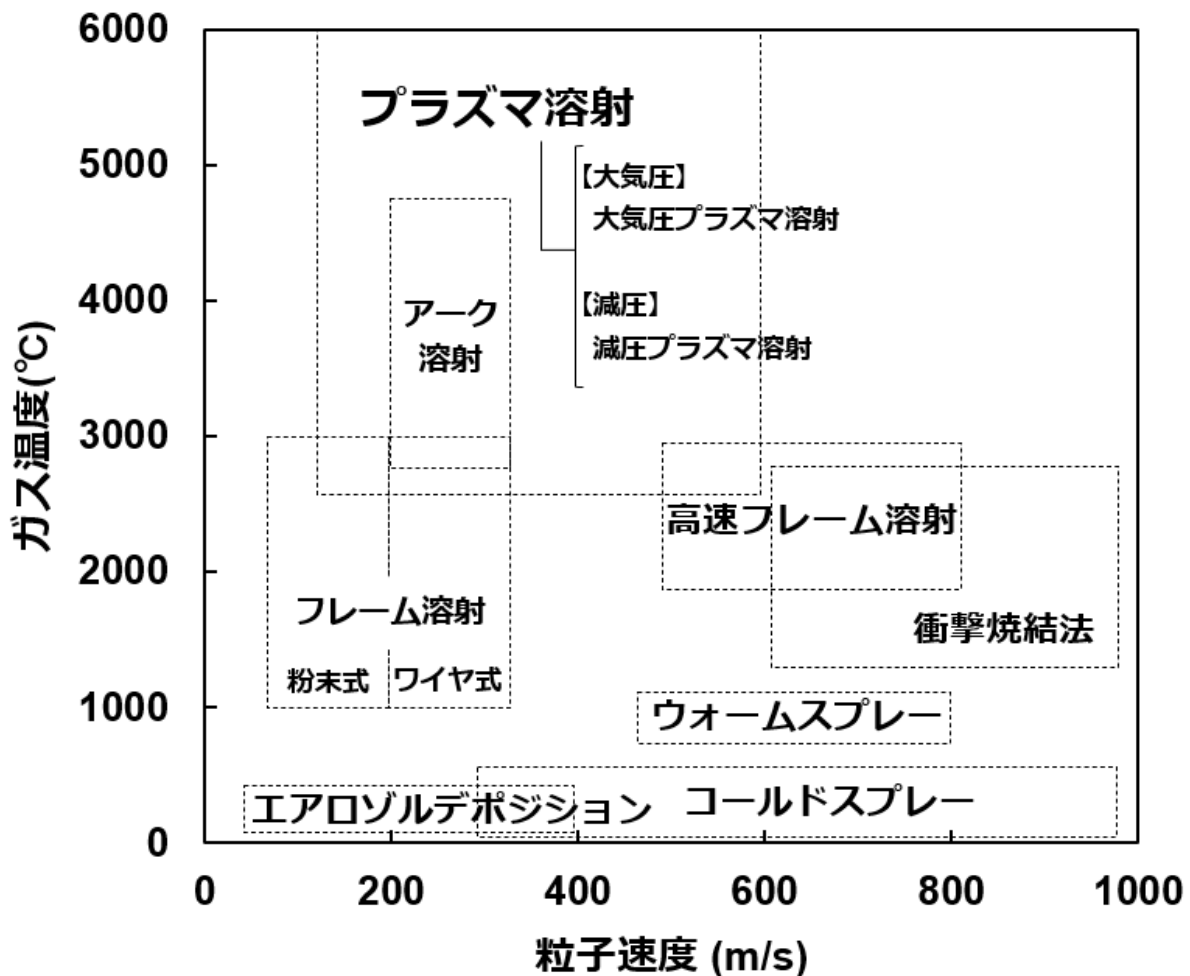


図 2.8 各種溶射法のガス温度と材料粒子速度の関係

出典：榊 和彦, 新しい溶射法コールドスプレッドシートの現状と課題 [7]

溶射法は必要なガス温度、粒子速度が異なっており溶射材料により手法を選択する必要がある。RIE のチャンバーライナーや上部電極で使用する溶射材料は、 $Y_2O_3$  が使用される。 $Y_2O_3$  はセラミックス材料であり融点が  $2450^{\circ}C$  と高いため、プラズマ溶射が多用される。特に APS 法の場合、熱源となる大気圧プラズマが  $10000^{\circ}C$  を超える超高温であることから酸化物や高融点金属などの高融点材料が溶射できる。また、大気中でコーティング処理を行うため、CVD 法などと比較すると取り扱いが簡単で、成膜速度が速く、数百  $\mu m$  オーダーのコーティング膜が得られることが特徴である。図 2.9 に APS 法の装置概略を示す[8]。APS 法は、アノードとカソードの間に発生する強いアーク放電によって Ar ガスをイオン化し大気圧プラズマを発生させる。また、 $H_2$  ガスは加熱温度を上げる添加ガスとして使用さ

れる。大気圧プラズマ中に原料である  $Y_2O_3$  や 3 フッ化イットリウム( $YF_3$ )の粒子を噴出すると溶融され、100~400m/s の速度で加速したあと、微粒子が基材に到達すると急凝固する。

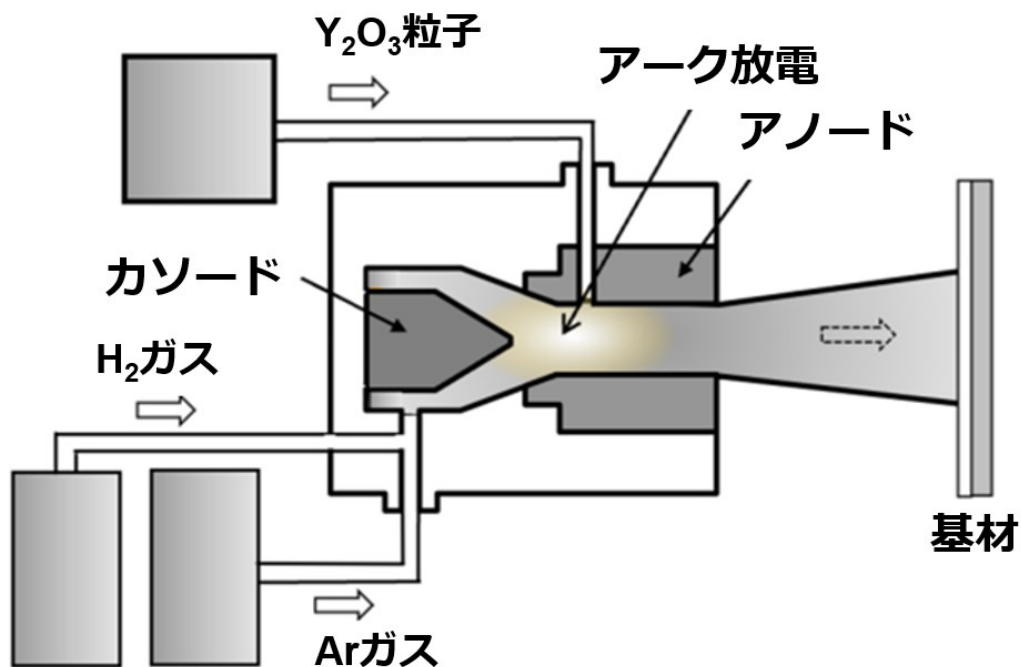
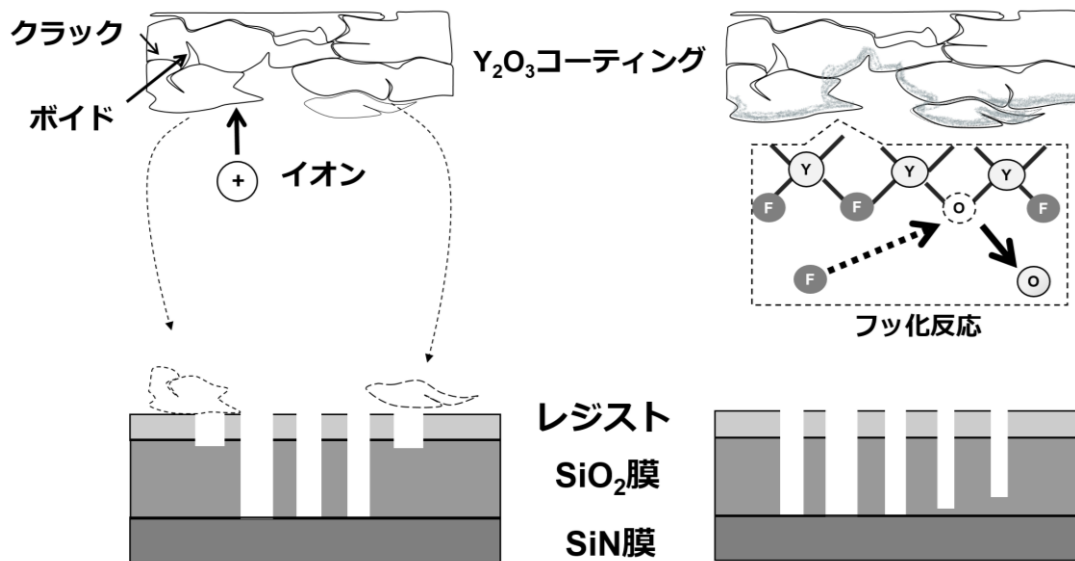


図 2.9 APS 法の概略[8]

APS 法で成膜した  $Y_2O_3$  コーティング膜は、急凝固による内部応力の増加により、図 2.10 に示すようにクラックやボイドに寄因するパーティクルが発生する問題がある。



パーティクル落下によるデバイス不良      エッチングレート変動によるデバイス不良

図 2.10 APS 法でコーティングした  $Y_2O_3$  膜の問題点

コーティング膜が剥がれるとウエハー上に落下しエッチング不良を引き起こす。また、チャンバーライナーや上部電極の表面でのラジカル反応、表面積の変化、および反応生成物の付着によりプロセスの再現性が低下する問題がある[9-11]。特に、 $Y_2O_3$  などの酸化物セラミックコーティング膜は、 $CF_4$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$  などのフッ素系ガスは腐食性ガスのために、プラズマ中のラジカルによって簡単に腐食され、コーティング膜表面でのフッ化反応は、コーティング膜の組成変化を引き起こす [12]。コーティング表面のフッ化反応により、ウエハー表面のフッ素ラジカルが変動しウエハーのエッチングレート変動を発生させ、エッチング不良となる。この問題の解決策として、 $Y_2O_3$  を代替する  $YF_3$  が研究されている[13-16]。しかし、APS 法を使用したチャンバーライナーの  $YF_3$  コーティングには、膜密度に問題がある。膜密度を改善する手法として、CVD 法、エアロゾルデポジション (AD)法がコーティングの候補であるが、CVD 法では  $1\mu m$ 、AD 法では  $10\mu m$  を超えるコーティング膜を形成することは困難で、チャンバーライナーには使用上問題がある[13,17,18]。その結果、高アスペクト比加工で使用するコーティング膜は、

表面および内部欠陥が少なく、フッ化反応に耐性があり、プラズマ暴露前後で表面積の変化が少ない数十  $\mu\text{m}$  を超えるコーティング膜の開発が必要である。

### 2.1.3 上部電極

高アスペクト比加工では、深い細孔をRIE処理により形成する必要があるため、低圧力、高パワーで処理を行う必要があることを第1章2節で述べた。図2.11に電極面積と自己バイアスの関係イメージを示す。

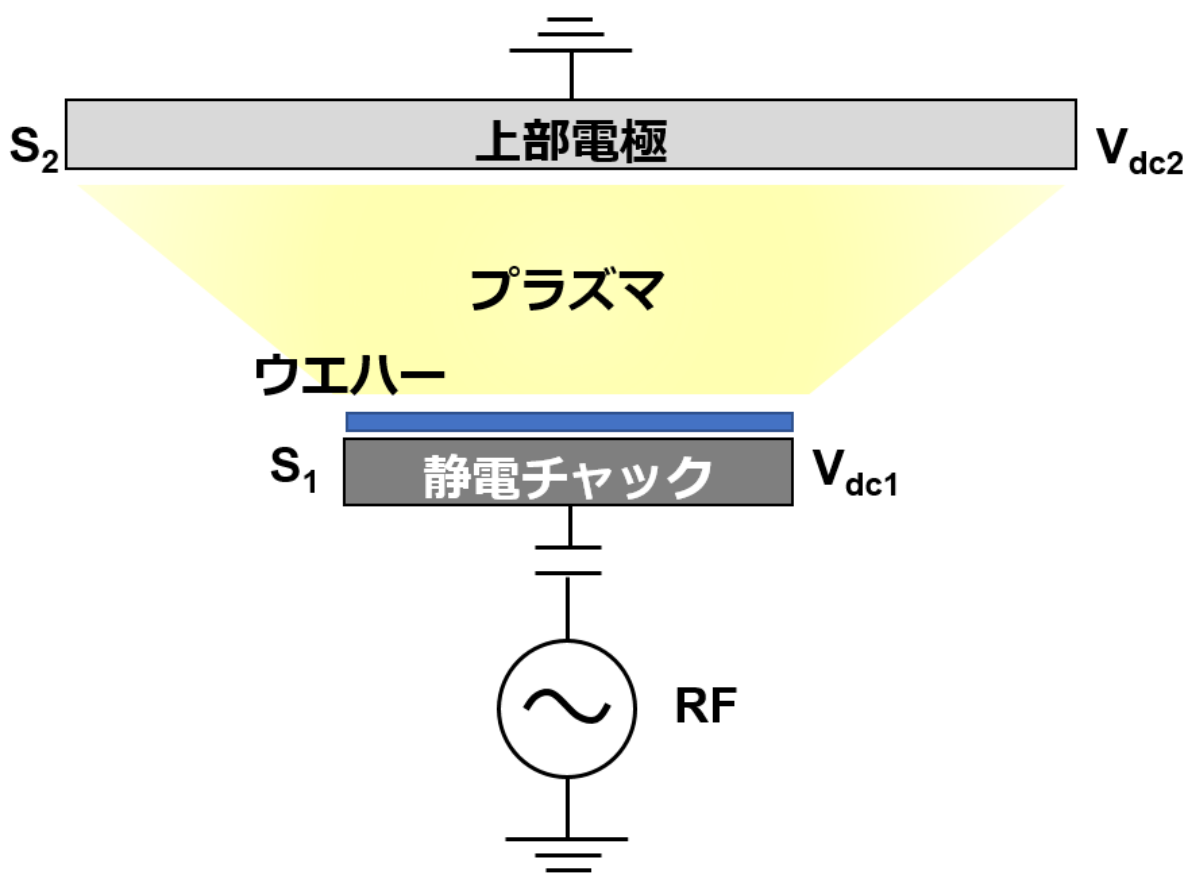


図 2.11 電極面積と自己バイアスの関係イメージ

RIE 装置では、図 2.11 に示すように上部電極をアース電位として、もう一方の静電チャックはアースに対して電圧を印加するため、上部電極だけでなくチャンバライナーも電極の面積に含まれる。そこで、図 2.11 に示すように電極面積が異なる電極に発生する自己バイアス電圧  $V_{dc1}$ 、 $V_{dc2}$  を以下の計算より導く。プラズ

マに接する電極に入射するイオン電流密度  $J_i$  は、チャイルド・ラングミュアの式より式(1)で表される。ここで、図 2.11 の等価回路を図 2.12 に示す。

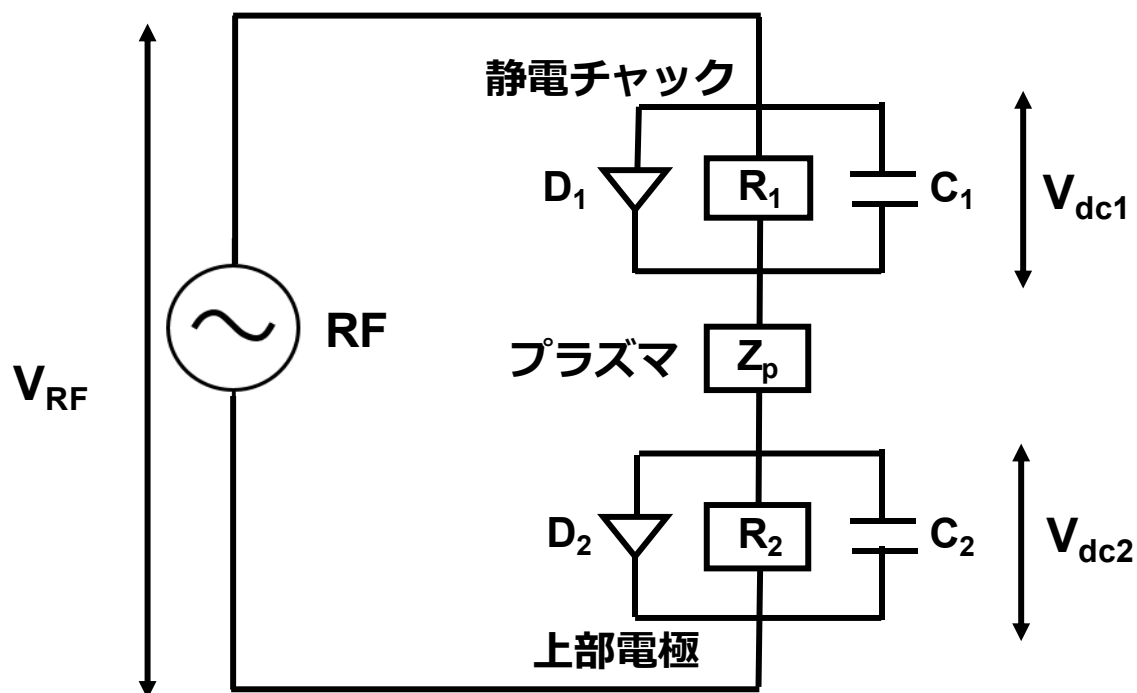


図 2.12 RIE 装置の等価回路[2]

$V_{RF}$  は、RF 電源の電圧、 $C_1$ 、 $C_2$  はシースの静電容量、 $R_1$ 、 $R_2$  はシースの直流抵抗、 $D_1$ 、 $D_2$  はダイオード、 $Z_p$  はプラズマのインピーダンスである。プラズマは良導体であることからプラズマと直列に接続されるシースに電圧がかかる。したがって、 $C_1$ 、 $C_2$  に発生する電圧  $V_{dc1}$ 、 $V_{dc2}$  は、式(5)、(6)で表される[2]。

$$V_{dc1} = \frac{C_2}{C_1+C_2} V_{RF} \quad \dots \text{式(5)}$$

$$V_{dc2} = \frac{C_1}{C_1+C_2} V_{RF} \quad \dots \text{式(6)}$$

一方、両電極間に印加される RF 電圧はウエハー表面および上部電極表面のシースが作る静電容量  $C_1$ 、 $C_2$  は、 $C=S/d$  より式(7)が成り立つ[2]。

$$\frac{V_{dc1}}{V_{dc2}} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{S_1 d_2}{S_2 d_1} \quad \dots \text{式(7)}$$

ここで、 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $d_1$ 、 $d_2$  は、ウエハー面積、上部電極の面積、ウエハー表面のシース厚さ、上部電極のシース厚さである。ここで両電極に流れるイオン電流密度

は等しく、シース中の衝突を無視すると式(1)、式(5)~(7)の結果から式(8)が導かれる[2]。

$$\frac{V_{dc1}}{V_{dc2}} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^4 \quad \dots \text{式(8)}$$

$S_2$  の上部電極面積は、通常上部電極だけでなく、チャンバーライナーなどがアースに接続されるため  $S_2$  の面積が大きくなる。例えば、 $S_1 = 300[\text{mm}\Phi]$ 、 $S_2 = 900[\text{mm}\Phi]$ 、 $V_{dc2} = 50[\text{V}]$ とすると、静電チャックにかかる自己バイアス電圧  $V_{dc1} = 4050[\text{V}]$ となり、ウエハーに大きな電圧が発生することが分かる。式(8)よりウエハーに印加される自己バイアス電圧を大きくするには、上部電極を大きくするとよいことがわかる。高アスペクト比加工の RIE 装置では、ウエハーに高い自己バイアス電圧をかけるため、上部電極は 500mmΦ 以上の大きなものが使われている。

上部電極は従来 Al 合金が使われたが、Al 合金内に含まれるアルカリ金属や重金属がパーティクルやコンタミネーションの原因となるため、アルマイト処理を用いて耐食性を向上させた。しかし、さらに RIE プロセス条件が厳しくなり、Al 基材上に APS 法で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  コーティングした電極だけでなく単結晶 Si の電極が使用された。まず、Al 基材上に APS 法で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  コーティングした電極について説明する。前述したように上部電極にはプロセスガスを導入するガス穴が開いており、ガス放出穴付近ではプラズマ密度が局所的に増加するため、ラッパ状に広がることを述べた[19]。上部電極は、ウエハーの対面側に設置されているため、パーティクルが発生するとそのままウエハーに付着し、歩留り低下の原因となる[20,21]。高アスペクト比加工で使用する APS 法で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  コーティングした上部電極では、ガス放出穴側壁の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  コーティング膜がイオンのスパッタリングにより消耗するため、表 2.1 で述べたように上部電極の寿命が 1/10 まで短くなり交換頻度が増加している。また、ガス放出穴側壁部の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  コーティング膜が消耗し薄くなると、下地の Al 基材との耐圧が低下するためガス穴周辺でアーキングが発生する。アーキングが発生すると  $\text{Y}_2\text{O}_3$  コーティング膜が上部電極から剥がれ、ウエハーに落下し歩留



りを悪化させる原因となる。そのため、APS 法で全体の  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くすることで上部電極の寿命を延ばすことも可能であるが、 $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くすると、図 2.13 のようにエッチングレートが変動する問題がある。

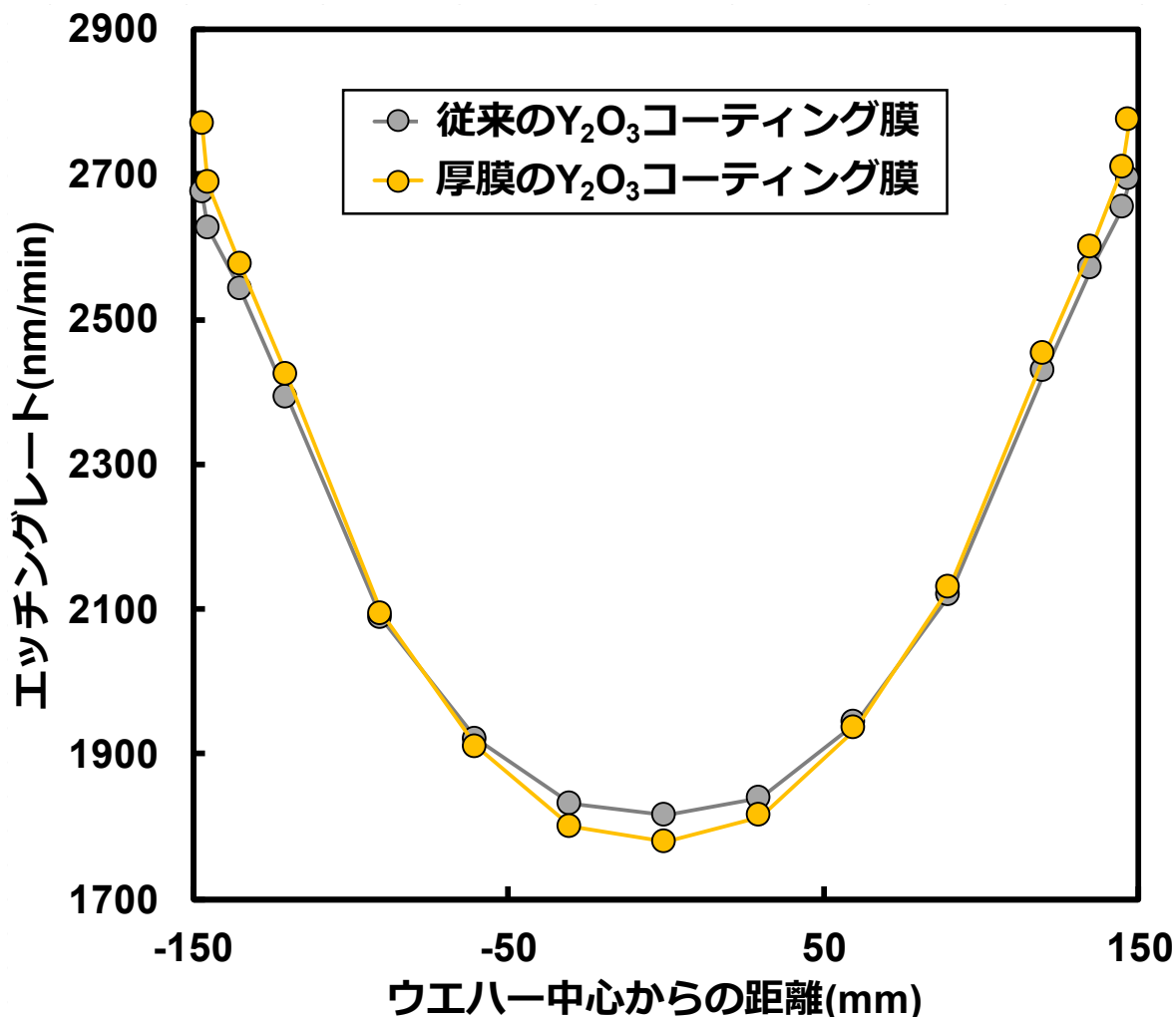


図 2.13  $Y_2O_3$  コーティング膜厚とエッチングレート

図 2.13 は、 $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くしたことで、図 2.12 で示した上部電極の静電容量  $C_2$  とシース抵抗の  $R_2$  が変化し、自己バイアス電圧が変化したと考えられる。この結果から、ガス放出穴側壁の  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くすることが必要だが、ガス放出穴を除く  $Y_2O_3$  コーティング膜は従来と同じ膜厚にする必要がある。

次に単結晶 Si の電極について説明する。高純度でエッチングガスと反応し揮発する単結晶 Si は、パーティクルになりにくいいため高アスペクト比加工の上部電極として多用されている。Si には結晶方位が存在し、結晶方位によってエッチング速度が異なるため、マイクロマシンの分野にも応用されている[21]。しかし、多くの研究成果はウエットエッチングの研究成果であり RIE 処理による研究成果では、電子サイクロトロン共鳴(Electron cyclotron resonance : ECR)プラズマを使用した単結晶 Si 基材のエッチング速度は、佐々木らによって(111) < (110) < (100)であることが報告されている[23]。また、結晶方位の異なる単結晶 Si ウエハーのエッチングホール加工形状が異なることも報告されている[24]。しかし、単結晶 Si は、450mmΦ より大口径化することが困難であり、500mmΦ を超える上部電極には、多結晶 Si が使われている。図 2.14 に結晶方位(100)の単結晶 Si と多結晶 Si のサンプル片を RIE 処理した表面画像を示す。単結晶 Si と多結晶 Si では、RIE 処理後の表面形状が異なり、消耗量、表面粗さは単結晶 Si と多結晶 Si で差がある。

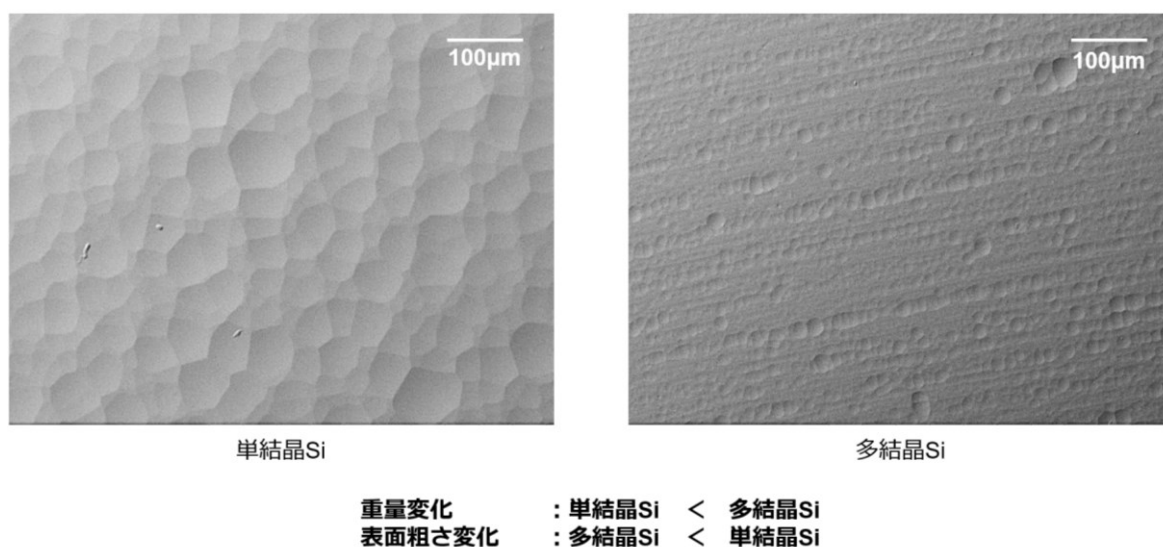


図 2.14 単結晶 Si および多結晶 Si の表面形状

多結晶 Si は、単結晶 Si と比べると異なる結晶方位と結晶粒界が存在し、表面積が変化するためエッチングレート変動が起こる可能性がある。図 2.15 に多結晶 Si におけるエッチングレート変動のイメージを示す。

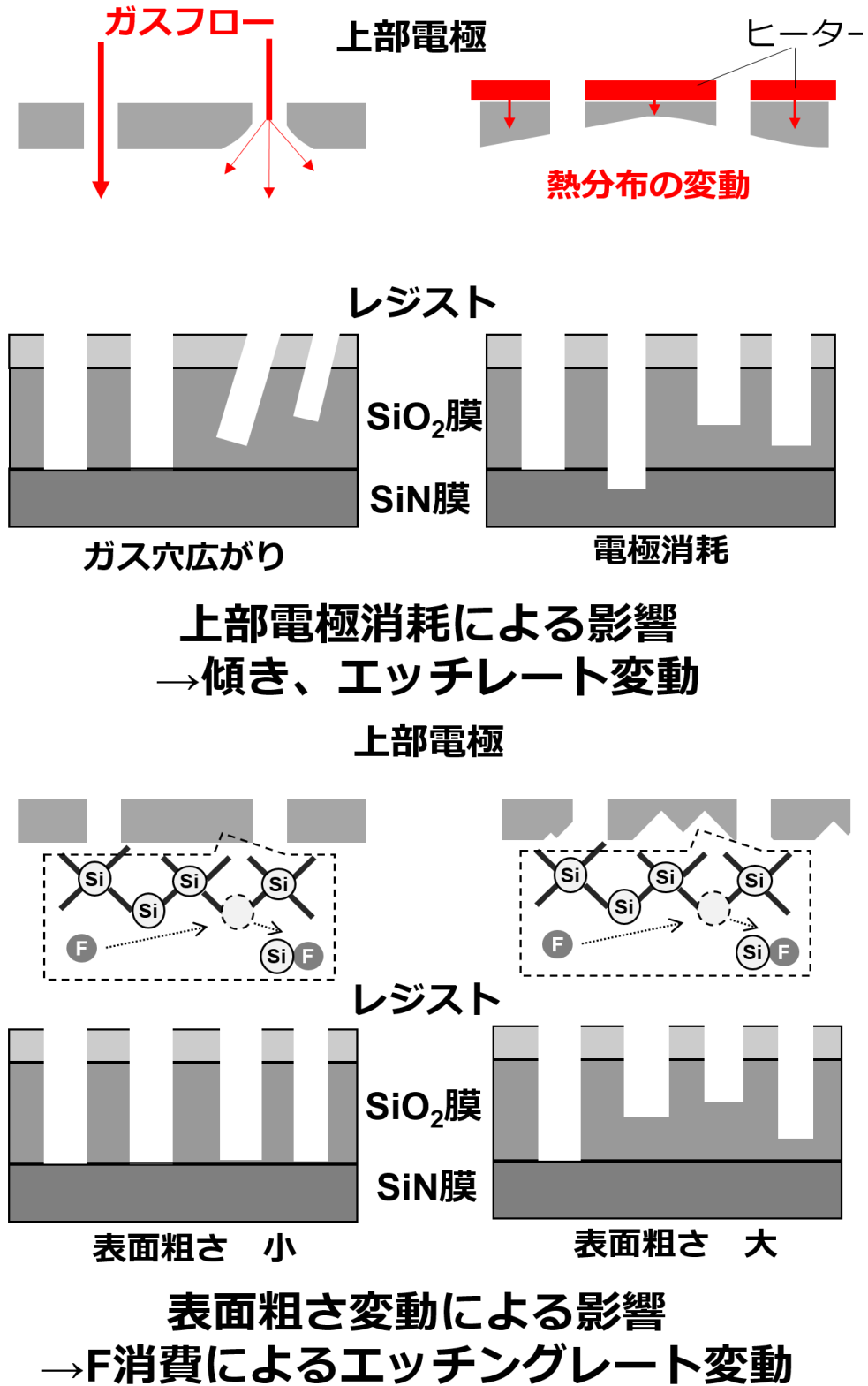


図 2.15 上部電極消耗によるエッチングレート変動のイメージ

上部電極のガス穴周辺はガス濃度が高く、ガス穴周辺はイオンが多量に存在するため、長時間の使用でガス穴周辺は消耗が加速する。その結果、ガス穴側壁部はラッパ状に変形し、ガスの流れが変化するためエッチングレートが変動する問題がある。また、ガス穴周辺だけでなく上部電極がプラズマにより消耗し、厚みが減少する。中央のエッチングレートが大きいプロセス条件の場合、電極中心部は薄くなってしまい電極表面の熱伝導が変動するため、エッチングレートが変動する問題もある。さらに、上部電極表面でのラジカル反応、表面積の変化、反応生成物の付着のため、ウエハーへのラジカル量やイオンフラックスが変化し、エッチングレートが変動する問題もある。従来技術には、RIE の部品として使用する多結晶 Si の消耗と表面粗さの変化についての研究はなく、今後高アスペクト比加工 RIE 装置で多用される可能性が高いため、研究結果の報告が望まれる。

## 2.2 課題

前節までに現状の問題点として、高アスペクト比加工で使用するフォーカスリングの材料は、消耗によりイオン入射方向が変わりウエハーの歩留りを低下させる。SiC フォーカスリングでは、HIP 法を用いたリサイクル方法を検討しているが、金属やボンドを用いず強固に拡散接合する手法が必要であり、フォーカスリング側面の窪みに入り込んだ金属を除去できない問題を述べた。また、チャンバーライナー、上部電極へのダメージに寄因する、パーティクル発生や表面積変動により、エッチングレートが変動することが問題である。以下に各部品の課題を述べる。

### 2.2.1 フォーカスリング

HIP 法を用いた SiC フォーカスリングのリサイクルを実施するには、金属やボンドを用いず強固に拡散接合する手法とフォーカスリングに付着した金属を完全に除去する方法が課題である。この解決策として強固に拡散接合を行うため、SiC 接

合面の表面粗さと引張強度の関係を調査した。また、図 2.7 で示したように、ドライクリーニングにより表面に付着した研削屑やフロロカーボン膜は除去できたが、窪みに残留した金属は除去できないことが明らかになった。解決策として、粒子を飛ばして表面を除去するブラスト処理、超音波と界面活性剤を用いた超音波洗浄、大気焼成で表面酸化層を形成し水溶液洗浄で酸化層除去の3種類の洗浄方法を検討した。図 2.16 に、ウエハー上の Ni 金属量の結果を示す。

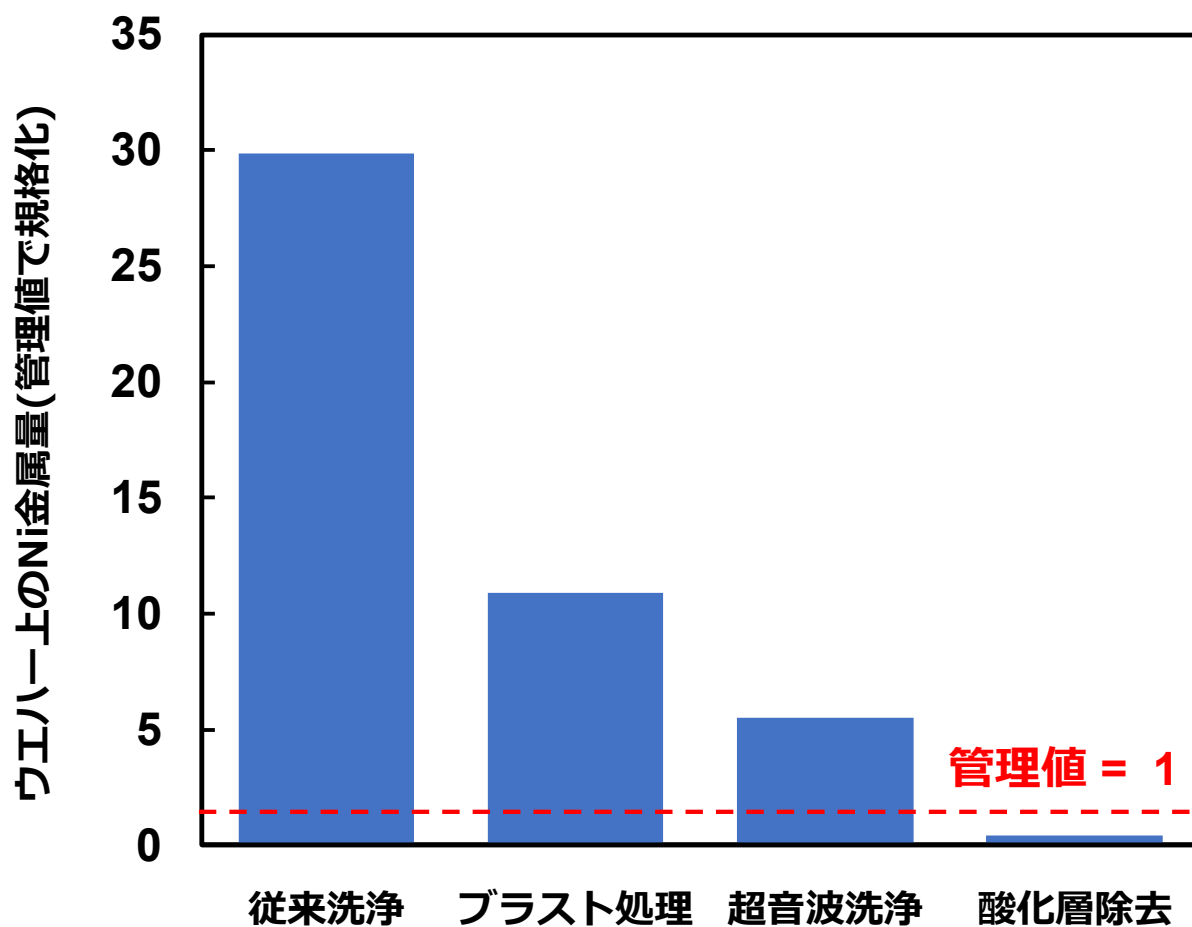


図 2.16 ウエハー上の Ni 金属量 (TXRF で分析)

管理値を下回ったのは、大気焼成により表面酸化層を形成し、水溶液洗浄で酸化層を除去することで窪みに残留した研削屑の除去を行う方法でありリサイクルフローに導入した。

本研究では、HIP 法を用いた拡散接合においてフォーカスリング接合面の表面粗さと接合強度の関係を明らかにし、SiC フォーカスリングリサイクルが有効であるか検証を行った。

## 2.2.2 チャンバーライナー

本章 1 節で、チャンバーライナーで使われる APS 法で成膜した  $Y_2O_3$  コーティング膜は、クラックやボイドなどの欠陥が多く、 $Y_2O_3$  などの酸化物セラミックコーティングは、 $CF_4$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$  などのフッ素系腐食性ガスのプラズマによって簡単に腐食されることを述べた。チャンバーライナーで使用するコーティング膜は、 $100\mu m$  以上の膜厚が確保でき、クラックやボイドなどの欠陥が少なく、フッ素系腐食性ガスに腐食されないことが課題である。この問題の解決策として、コーティング膜の欠陥が少ない衝撃焼結(CASP)法を用いた  $YF_3$  コーティングを検討した。図 2.17 に CASP 法の概略を示す。

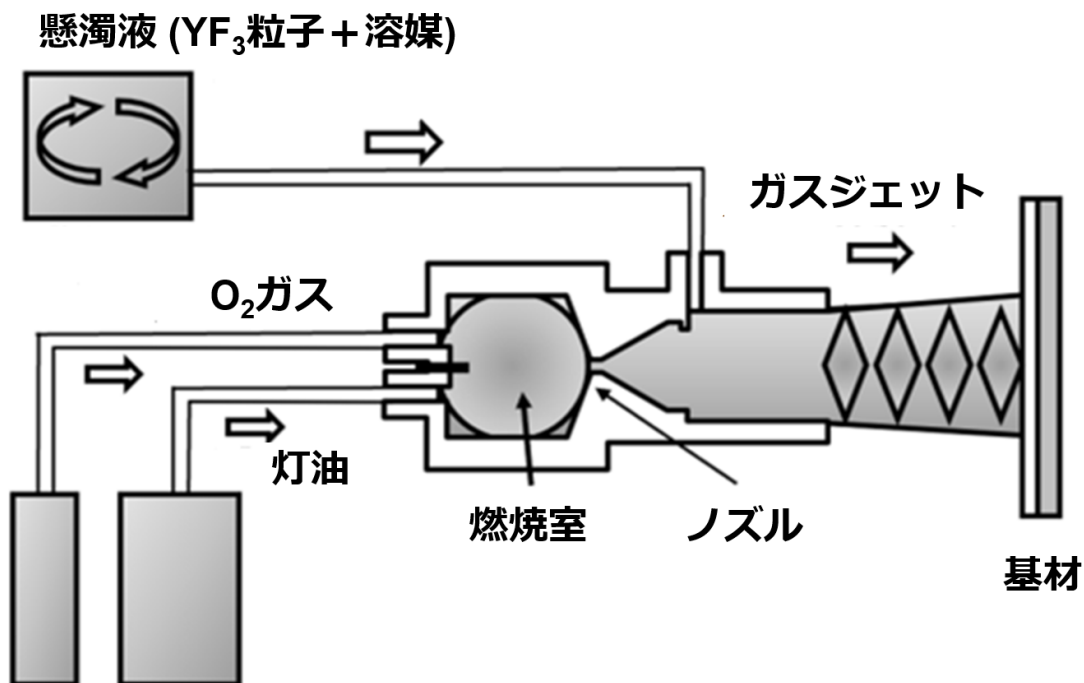


図 2.17 CASP 法の概略[8]

CASP 法で使用する  $Y_2O_3$  や  $YF_3$  の粒子サイズは、1~4 $\mu m$  と APS 法で使用する粒子サイズより小さく粒子の詰まり防止のため、エタノールなどの溶媒に混ぜた懸濁液が使われる。第 1 章 2 節でも述べてように、CASP 法は APS 法と比較して原料である粒子の加熱温度が 1700 $^{\circ}C$  であり、APS 法の 10000 $^{\circ}C$  と比較すると加熱温度が低い。そのため、粒子の基材到達時の急冷凝固が発生せずクラックが発生しにくいだけでなく、粒子の飛行速度が速いためコーティング膜中のボイドができにくい。コーティング膜厚も 100 $\mu m$  以上の膜厚が可能でありチャンバーライナーのコーティング膜として使用可能である。

本研究では、CASP 法を用いた  $YF_3$  コーティング膜を使用することでパーティクル低減に加え、フッ素系カーボン系の腐食性ガスの耐性があり、高アスペクト加工に用いるコーティング膜の検証を行った。そこで、従来から使われている APS 法で成膜した  $YF_3$  コーティング膜と CASP 法で成膜した  $YF_3$  コーティング膜を比較した。

### 2.2.3 上部電極

上部電極は、Al 基材上に APS 法で  $Y_2O_3$  コーティングした電極と単結晶 Si の電極が使われる。上部電極は、プロセスガスを導入するガス穴が開いており、ガス放出穴付近ではプラズマ密度が局所的に増加するため、ラッパ状に広がり、パーティクルが発生するとウエハーに付着し、歩留り低下の原因となることを本章 1 節で述べた。高アスペクト比加工で使用する  $Y_2O_3$  コーティングした上部電極では、ガス放出穴側壁の  $Y_2O_3$  コーティング膜がイオンのスパッタリングにより消耗するため、寿命が 1/10 まで短くなり、ガス放出穴側壁部の  $Y_2O_3$  コーティング膜が薄くなると、アーキングによるパーティクルが発生する問題がある。

本研究では、APS 法で傾斜溶射を行うことでガス放出穴側壁部の  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くし、ガス穴を垂直形状にすることでイオンスパッタリングの低減を検討した。また、図 2.13 で述べたように  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くするとエッ

チングレートが変動するため、ガス穴側壁部のみ  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くし、ガス穴以外の平面部は従来と同様の膜厚にする必要がある。その解決策として、APS コーティング後に表面研磨を導入することでガス穴側壁部のみ  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くし、エッチレート変動のないガス穴垂直化の上部電極の検討を行った。

Si の上部電極については、500 mm  $\Phi$  を超える上部電極には、多結晶 Si が使われており消耗や表面積の変化によりエッチングレートが変動することを本章 1 節で述べた。多結晶 Si は、単結晶 Si と比較して様々な結晶方位や結晶粒界が存在し消耗量や表面粗さが変化する可能性があり未検証である課題がある。その解決策として、電子線後方散乱回折(EBSD)法を用いて、多結晶 Si の結晶方位、結晶粒界長さについて解析し、消耗量と表面粗さ変化との関係性を調べた。EBSD 法を用いた理由は、X 線回折(X-ray diffraction : XRD)法と比較して、位置分解能が非常に高く結晶粒子の配向を直接確認できマップとして表すことができる [25]。従来技術には、RIE の部品として使用する多結晶 Si の消耗と表面粗さの変化についての研究はなく、本研究で検討を行った。

本研究では、多結晶 Si サンプルを 5 種類準備して各サンプルに EBSD 法を用いて結晶方位、結晶粒界長さの測定を実施した。測定結果から、各サンプルに含まれる結晶方位の割合を算出し、重量変化量と表面粗さ変化の関係を検証し、RIE 装置の上部電極として適切な多結晶 Si の結晶方位を調べた。



## 参考文献

1. 菅井 秀郎, プラズマエレクトロニクス, オーム社
2. Y. Okamoto, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 59(7), 161 (2016).
3. T. Nakano, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 57(8), 308 (2014).
4. Y. Ishida, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 54, 346 (2011).
5. 三井造船株式会社. 株式会社アドマップ. 川本 聡, 耐プラズマ部材およびその再生方法. 特開 2012-49220
6. 沖幸男 監修, 乾保之, 上野和夫, 沖幸男, 杉江他曾宏, 袖岡賢, 高谷泰之, 富田友樹 共著, 溶射技術入門(三訂版), 一般財団法人 日本溶射学会
7. 榎 和彦, 新しい溶射法コールドスプレッドシートの現状と課題, 表面技術, 63(9), 541 (2012).
8. T. Matsumoto, R. Ikariyama, and M. Saito, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 30, 362 (2017).
9. S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol.*, A20, 1195 (2002).
10. T. W. Kim and E. S. Aydil, *J. Electrochem. Soc.*, 150, G418 (2003).
11. G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, and C. Maurice, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14, 599 (2005).
12. N. Hara, S. Mukuhara, K. Ohtomo, Y. Shimizu, and K. Sugimoto, *ECS Trans.*, 149, B297 (2002).
13. J. B. Song, E. Choi, S. G. Oh, J. T. Kim, and J. Y. Yun, *Coatings*, 9, 310 (2019).
14. T. K. Lin, D. S. Wu, S. Y. Huang, and W. K. Wang, *Coatings*, 8, 373 (2018).
15. T. K. Lin, W. K. Wang, S. Y. Huang, C. T. Tasi, and D. S. Wu, *Nanomaterials*, 7, 183 (2017).
16. Y. Takai and N. Hamaya, Japan Patent, JP2017-82325A (2017).
17. R. Banal, T. Kimura, and T. Goto, *Mater. Trans.*, 46, 2114 (2005).
18. J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2327 (2007).
19. K. Ikeda, *J. Plasma Fusion Res.*, 93(7), 327 (2017).
20. 住友シチックス株式会社, 下司 猛, 高谷 勝. プラズマエッチング装置用シリコン電極. 特開平 8-274068
21. 住友金属工業株式会社, 小田島 成也, 森 幹雄, 近藤 真史. プラズマエッチング装置. 特開平 4-73936
22. K. Sato, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 51(8), 754 (2000).

23. K. Sasaki, T. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 402 (1998).
24. 国立大学法人 香川大学, 鈴木 孝明, 大平 文和, シリコンの結晶異方性ドライエッチングの方法、および装置, 特開 2012-84737
25. K. Suzuki, H. Oyama and K. Suzuki, *Fuji Electric Journal*, 80(3), 187 (2007).

## 第3章 拡散接合によるフォーカスリングのリサイクル

### 3.1 はじめに

本章では、第1、2章で述べた通り、反応性イオンエッチング装置(RIE)で使用する炭化ケイ素(SiC)フォーカスリングの熱間等方圧加圧(HIP)法を用いたリサイクル法の開発について述べる。

RIEでは、高周波電圧を印加してプラズマ放電を発生させ、イオンによるスパッタリングやラジカルによる化学反応を利用してウエハー表面に微細加工を施しており、エッチング速度を均一にするために、RIEチャンバー内のウエハー周囲にフォーカスリングを設置している[1-3]。フォーカスリングの材料には、シリコン(Si)よりもプラズマ耐性が高いSiCを使用するが、SiCフォーカスリングでも、数百時間使用するとプラズマによる消耗によりウエハー外周のエッチングレートが変動する[4]。

本章では、CVD法を使用せずにSiCをリサイクルする方法について述べる。使用済みのSiCフォーカスリングは、HIP法による拡散接合技術を用いてリサイクルを行った。接合温度の低温化の目的で、接合界面に金属を挿入する方法があるが、フォーカスリングはウエハー近傍に設置されているため、高純度のSiCが必要であり、金属挿入を用いない接合方法を検討した[5-9]。

### 3.2 実験方法

図3.1に、SiCフォーカスリングのリサイクルプロセスフローを示す。リサイクルプロセスフローは、研削、ドライクリーニング、HIP法、大気焼成、および水溶液洗浄で構成される。表3.1に、リサイクルプロセスの条件をまとめて示す。プラズマプロセスで消費されるフォーカスリングの形状を整え、接合面のSiCフォーカスリング表面の表面粗さを低減するために研削を行った。次に、研削時に付着した金属と接合面を、塩素(HCl)雰囲気下でプロセス温度1000℃のドライクリーニングを実施した。ドライクリーニング後、HIP法により2つのSiCフォーカスリング

の接合面を接着させた。HIP 法は、アルゴン(Ar)を用いて高温高圧雰囲気下で圧力を加えることによる拡散接合を促進させる。研削プロセスで付着した金属は、ドライクリーニングでは除去しきれず、SiC 表面の未研磨部分に残留している。そのため、SiCの表面は1000℃の大気焼成により酸化し、SiC表面の酸化層は、フッ酸を主成分とする水溶液で洗浄することにより、酸化層の金属とともに除去する。この水溶液洗浄の溶液は、Kurifresh T-120(クリテックサービス株式会社)を使用した。また、水溶液洗浄の後、純水でフォーカスリングに残留した溶液を除去した。

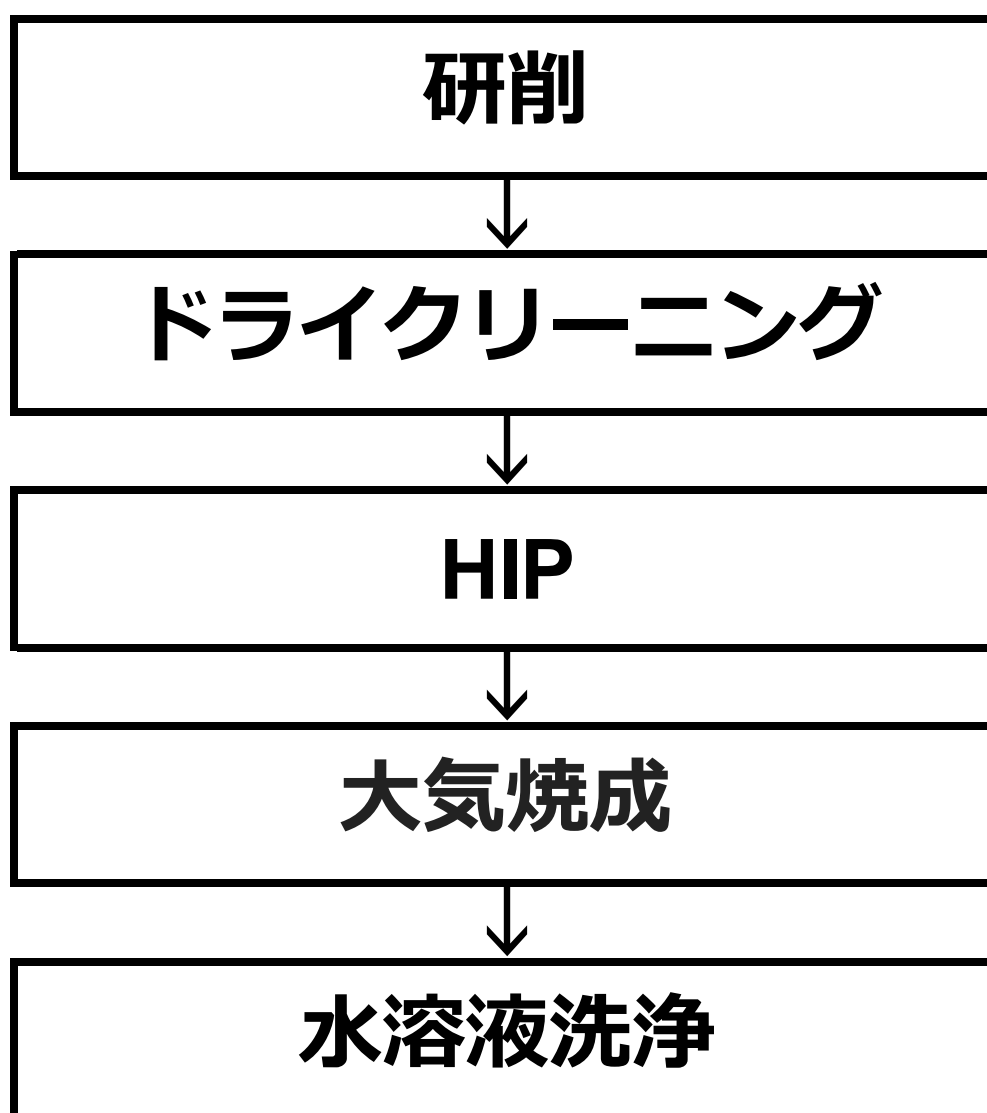


図 3.1 SiC フォーカスリングリサイクルのプロセスフロー

表 3.1 リサイクルプロセス条件

	研削	ドライクリーニング	HIP 法	大気焼成	水溶液洗浄
砥石回転速度 (rpm)	300				
加工物回転速度 (rpm)	60				
送り速度 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	20				
圧力(MPa)	1.96		191		
時間 (hour)		2	1	8	3
温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		1000	1980	1000	25
ガス種		HCl	Ar	Air	
流量( $\ell/\text{min}$ )		2			

この SiC リサイクル法の有効性を確認するため、高さ 20 mm、幅 10mm、厚さ 1.5mm の SiC サンプルを使用して実験を行った。HIP 処理後、2 つの SiC サンプルが拡散接合されるため SiC サンプルの厚さは 3.0mm になった。また、先行研究では、表面粗さによって拡散接合界面の引張強度が変化することが報告されている [10]。本研究では、拡散接合の密着性調査のため、拡散接合面の表面粗さを 0.4、0.2、0.1、0.05 $\mu\text{m}$  にした 4 つのサンプルを準備し表面粗さと引張強度の影響を調べた。

SiC は、立方晶(3C)、六方晶(4H、6H)、菱面体晶(15R)など、さまざまな結晶構造を持つため、HIP 処理で加熱すると結晶構造が変化する場合がある。SiC ウエハーなど SiC 結晶構造が電子の移動度に関係する分野では結晶構造解析が必須であり、本研究が他分野へ応用できる可能性がある。したがって、HIP 処理前後の SiC

結晶構造変化を確認するため SiC サンプル表面を X 線回折(XRD)法(Bruker、D8DISCOVER)で分析した。

SiC 接合強度は、超音波探傷試験機(Ultrasonic test : UT)(FineSATFS300Ⅲ、日立ハイテクノロジーズ)、接着試験機(Bond tester : BT)(Dage 4000、ノートンアドバンステクノロジー)を使用して測定した。図 3.2 に UT 測定イメージを示す。SiC フォーカスリング内部に欠陥があると反射強度が増加し、内部に欠陥があるか調べることができる。

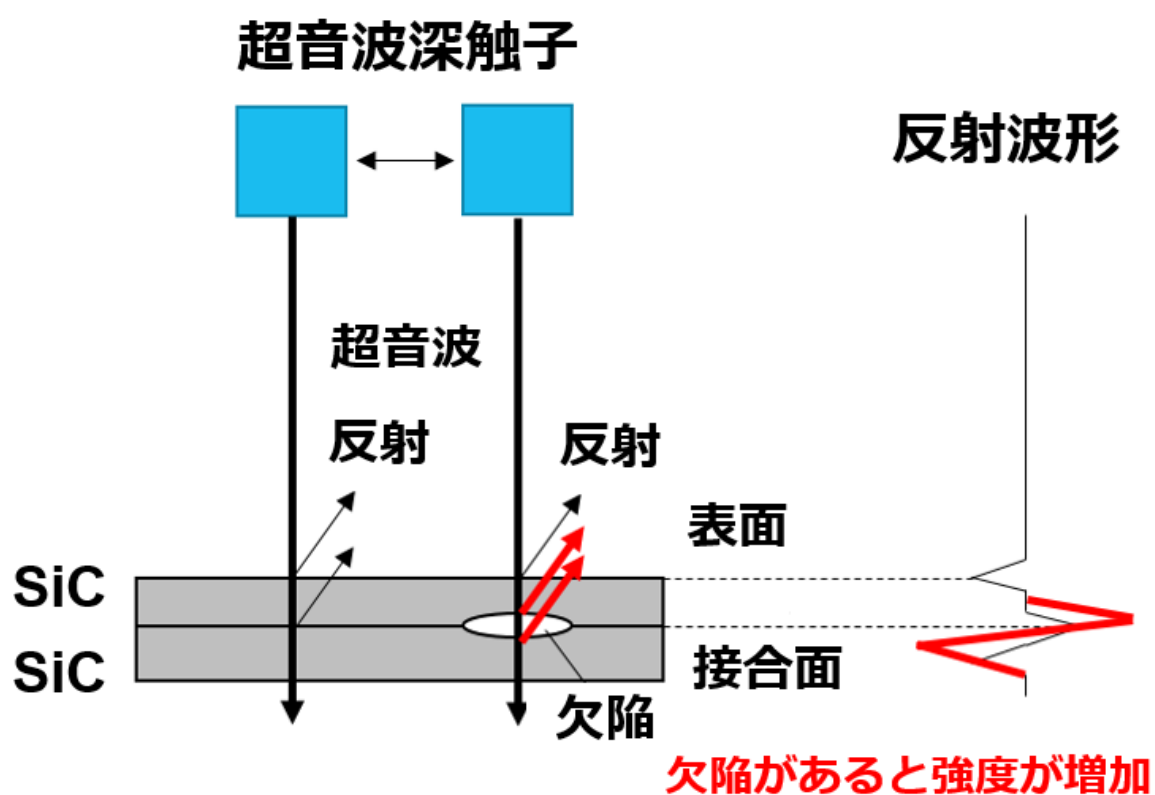


図 3.2 UT 測定イメージ

UT 技術を使用する理由は、SiC フォーカスリングリサイクルの実用化のため、接合強度を非破壊で測定する必要がある。次に、図 3.3 に BT 測定イメージを示す。BT 技術は、半導体や電子部品の引張強度を測定する手法として広く使用されており、接着剤を使用せずに引張強度を簡単に測定できる。

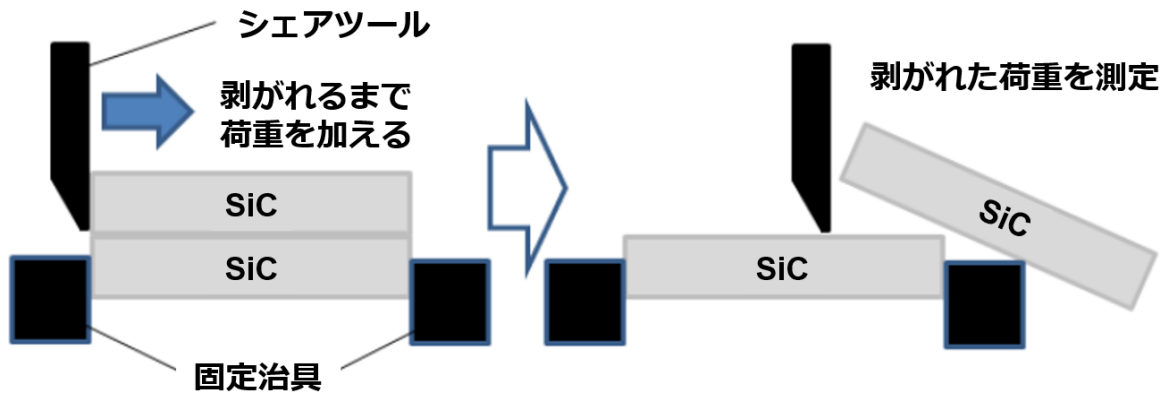


図 3.3 BT 測定イメージ

この 2 つの測定により、UT による反射強度と BT による引張強度の関係を調べた。UT 測定は、プローブ周波数 15MHz、焦点深度 50 mm、スキャンピッチ 0.5  $\mu\text{m}$  で行った。また、BT 測定は、引っ張り速度 200  $\mu\text{m/s}$ 、最大圧力 100  $\text{kg/cm}^2$  で測定を行った。接合界面の断面観察には、走査型透過電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscope : STEM)(HD-2700、日立ハイテクノロジーズ)を使用した。空気中での大気燃焼後の SiC 表面の酸化層の存在を確認するため、X 線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)法 (VersaProbe II、ULVAC-PHI)を行った。測定は、Al-K $\alpha$  線(波長 0.85nm)の X 線源と 90°の光電子検出角度で測定した。XPS 法と Ar スパッタリングにより深さプロファイル分析を行い、大気燃焼による SiC 表面酸化層の厚さを確認した。Ar スパッタリング速度は 5.88nm/min である。SiC 表面の酸化層と SiC 母材の界面は、533 eV の結合エネルギーの O<sub>1s</sub> ピークが 50%になる深さを界面として設定した。50%に設定した理由は、SiC 表面の表面粗さ影響により、SiC 表面の酸化層と SiC の界面がはっきりしないためである。また、水溶液洗浄により SiC 表面の酸化層が除去できるかどうかを確認するため、水溶液洗浄前後の SiC 表面を XPS 法(Versa Probe II、ULVAC-PHI)で測定した。

### 3.3 実験結果と考察

図 3.4 に、HIP プロセス前後の SiC サンプル表面を測定した XRD スペクトルを示す。35.4°、41.3°、および 59.9°の角度(2θ)の強いピークは 3C-SiC 構造を示している。しかし、6H-SiC に対応する HIP プロセス処理後、34.1°と 38.0°の角度(2θ)でピーク強度はわずかに増加した。先行文献によると、3C-SiC を 2000°C 以上に加熱し、圧力を負荷した場合、部分転位により結晶構造が 6H-SiC 構造に変化することが報告されている[11]。HIP は高温高圧で処理を行うため、結晶構造が一部 6H-SiC に変化した可能性がある。

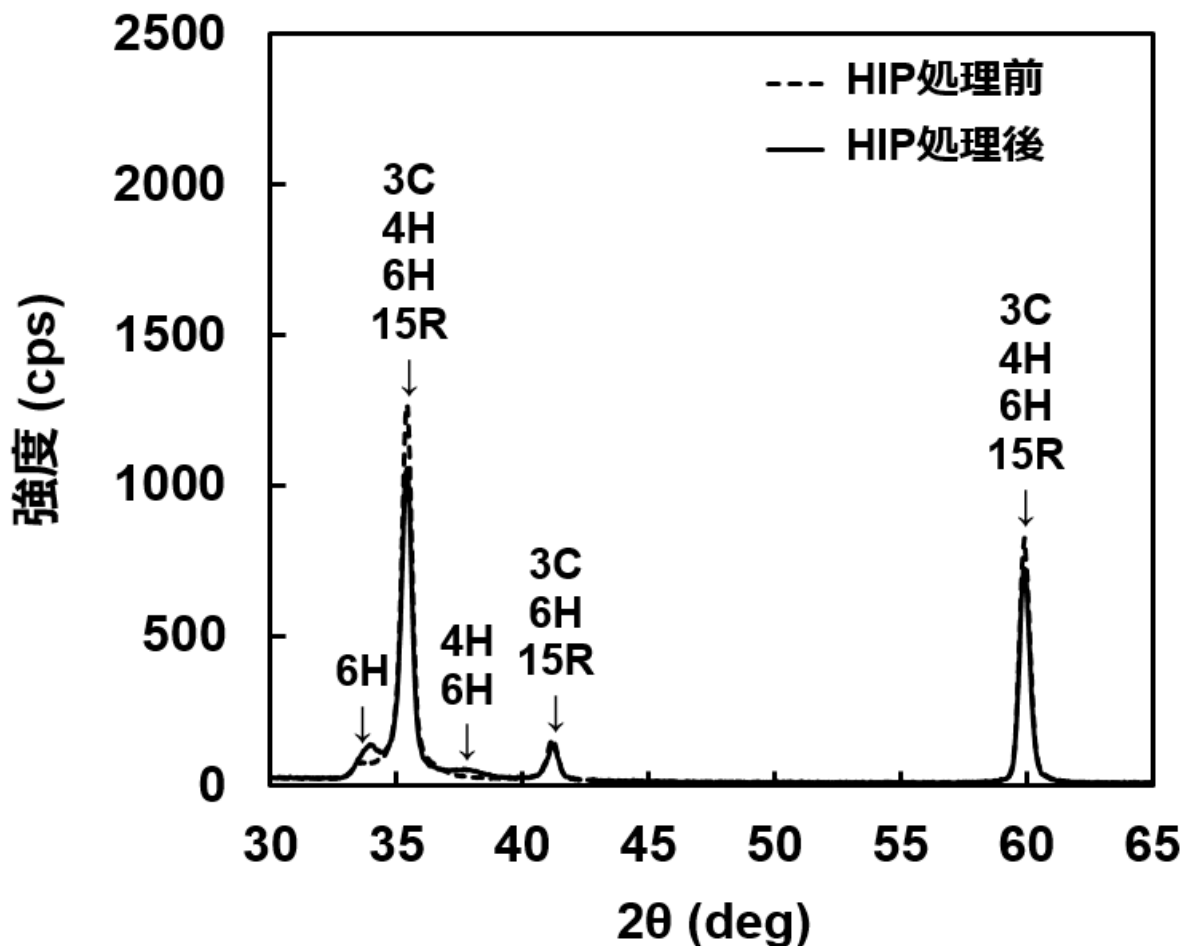


図 3.4 HIP 処理前後の XRD スペクトル



図 3.5 に SiC 接合表面粗さと UT 反射強度の関係を示す。SiC 接合表面粗さが減少すると、UT 反射強度が減少する傾向がある。図 3.2 に示したように、UT は内部欠陥を UT の反射で測定する方法であり、反射強度が小さいのは、接合内部の欠陥が少ないことを意味する。この結果は、SiC 接合面の表面粗さが小さい場合、内部欠陥の少ない接合が可能であることを示している。UT 反射強度が小さいと引張強度が強くなるか確認するため、引張強度と UT 反射強度の関係を調べた。

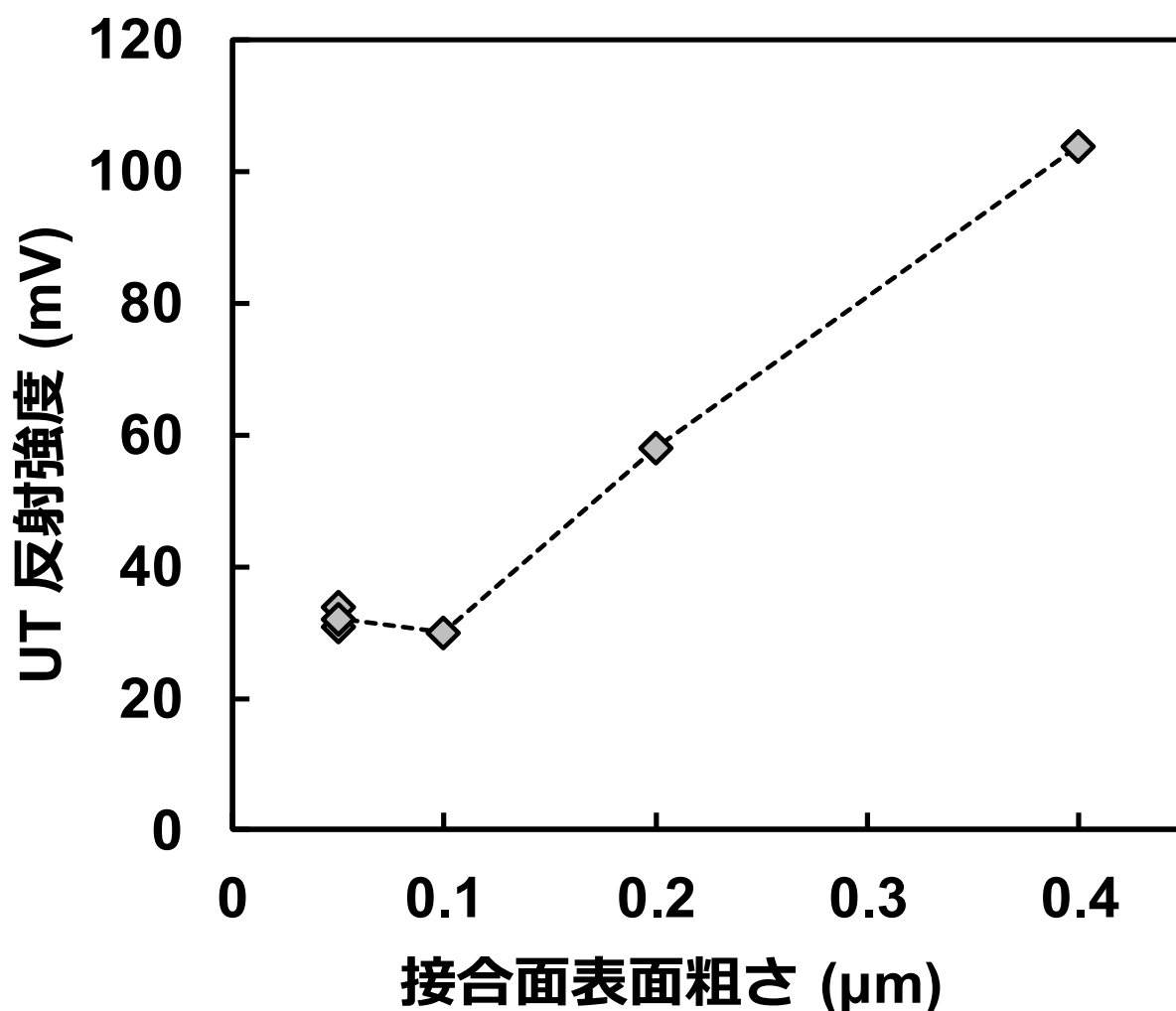


図 3.5 接合面表面粗さと UT 反射強度の関係

図 3.6 に引張強さと UT 反射強度の関係を示す。引張強さは、UT の反射強度が増加するにつれて減少する。この結果は、接合面の表面粗さが大きいとき、引張強さが小さくなることを示している。図 3.7 に接合面の表面粗さと拡散接合イメージを示す。拡散接合とは、部材を密着させ、母材の融点以下の温度条件で塑性変形をできるだけ生じない程度に加熱し、接合面間に結合する方法である[12]。

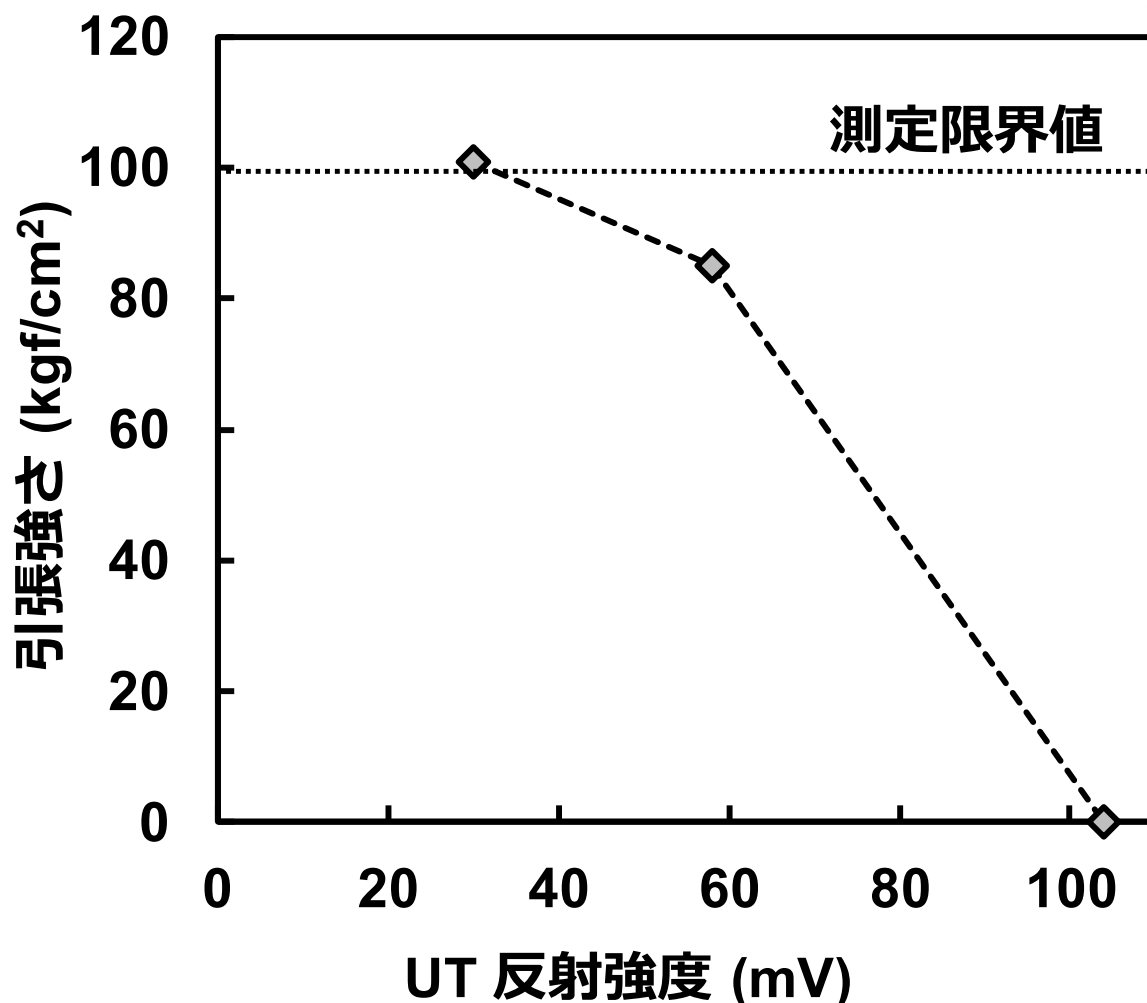


図 3.6 引張強さと UT 反射強度の関係

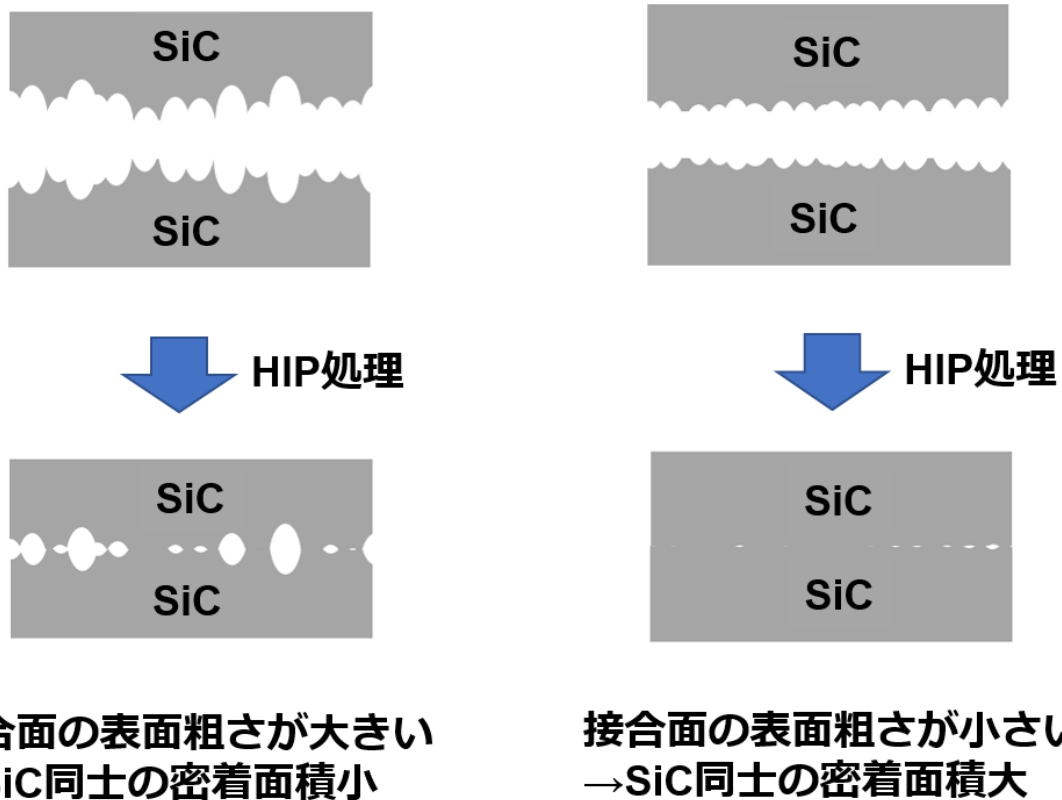
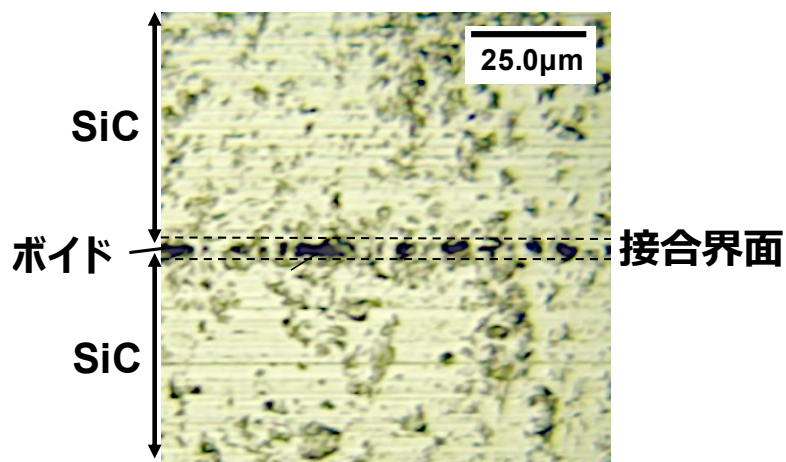


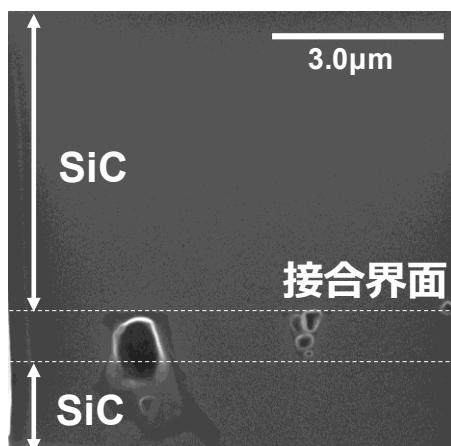
図 3.7 接合面の表面粗さと拡散接合イメージ

接合面の表面粗さが大きいと SiC フォーカスリングの密着面積が減少し拡散接合が促進されないため、UT 反射強度が大きくなり引張強度も小さくなったと考えられる。接合面の表面粗さが小さい場合、SiC フォーカスリングの密着面積が増加したことで拡散接合が促進し、ポイドなどの内部欠陥が減少し、引張強度が増加したと考えられる。大橋らが報告している先行文献では、拡散接合は接合面の表面粗さが減少するにつれて引張強度が増加することを報告しており、本研究の結果はこの報告と一致している[10]。以上の結果から、表面粗さが減少するにつれて引張強さが増加していることが明らかになった。この結果は、表面粗さの減少が SiC 接合表面の密着面積増加により引張強さが増加していることから拡散接合を促進する可能性を示している。

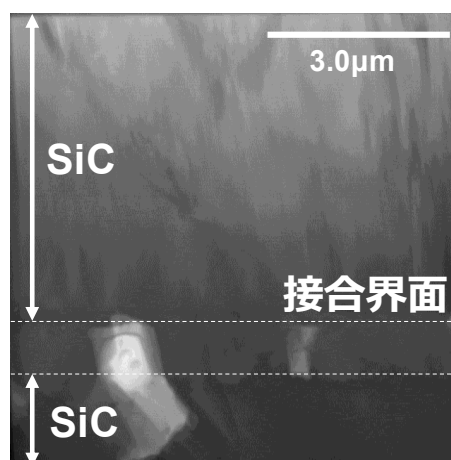
図 3.8 (a), (b), (c) に、それぞれ光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(Scanning electron microscope : SEM)、STEM の断面写真を示す。



(a) 光学顕微鏡写真



(b) SEM写真



(c) STEM写真

図 3.8 SiC 接合界面断面写真 (接合界面表面粗さ 0.05 μm)

観察したサンプルは、SiC 接合表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  で拡散接合を行った。光学顕微鏡画像の断面では、拡散接合部にボイドが観察された。接合界面の黒い点はボイドである。図 3.9 にボイド発生メカニズムを記載したイメージを示す。

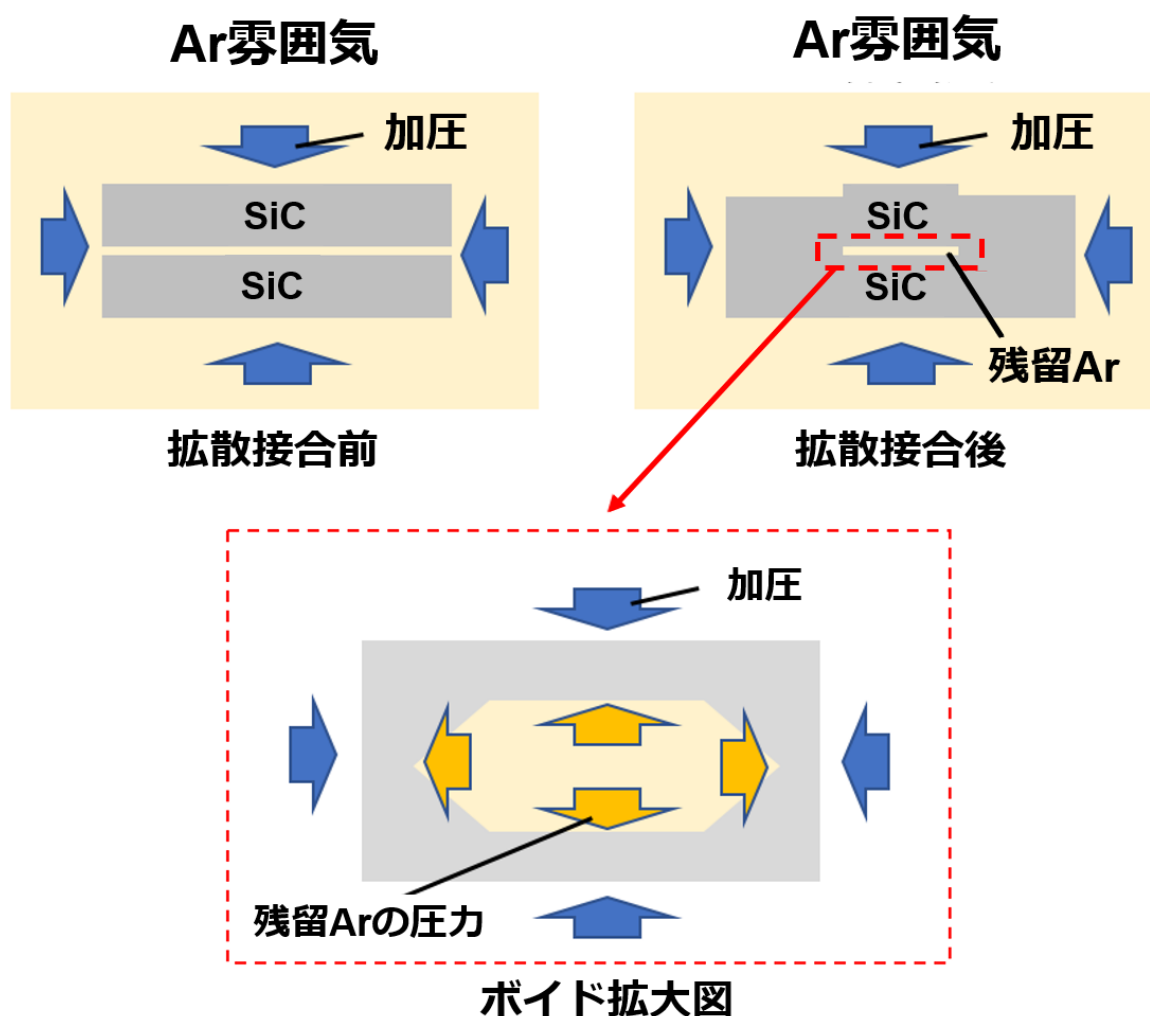


図 3.9 ボイド発生メカニズム

HIP 法は Ar 雰囲気処理されるため、拡散接合時に SiC 接合面のボイド内部に Ar が残留し、SiC の密着を妨げるためボイドとして残っていると考えられる。大橋による先行研究では、Ar 雰囲気での拡散接合を行った場合、Ar がボイド内に残り、ボイドの収縮を防ぐことが報告されている[13]。この結果は、大橋による先行文献と一致している。さらに、SEM と STEM により拡散接合界面の断面を詳細に観察した。SEM および STEM 画像では、SiC の拡散接合が確認された。また、接合界面の SEM 画像ではボイドがはっきりと観察され、STEM 画像ではボイドが明るく

観察された。これらの結果は、SiC 接合面の粗さを 0.05 $\mu\text{m}$  に設定したことで、拡散接合が行われたことを示している。

図 3.10 は、XPS 深さ分析による Si<sub>2p</sub> ナローキャンスペクトルを示す。結合エネルギー104.0eV の SiO<sub>2</sub> ピークは、SiC 表面の酸化層を示し、結合エネルギー100.1 eV の Si-C ピークは、SiC の母材を示している。スパッタリング開始時、SiO<sub>2</sub> ピークは高く、その後減少した。一方、Si-C ピークは、スパッタリングが進むにつれて強くなった。これは、SiC 表面の酸化層が Ar スパッタリングによって除去され、SiC の母材が露出したことを示している。この結果から、SiC 表面が135nmの厚さまで酸化されていることが確認できた。

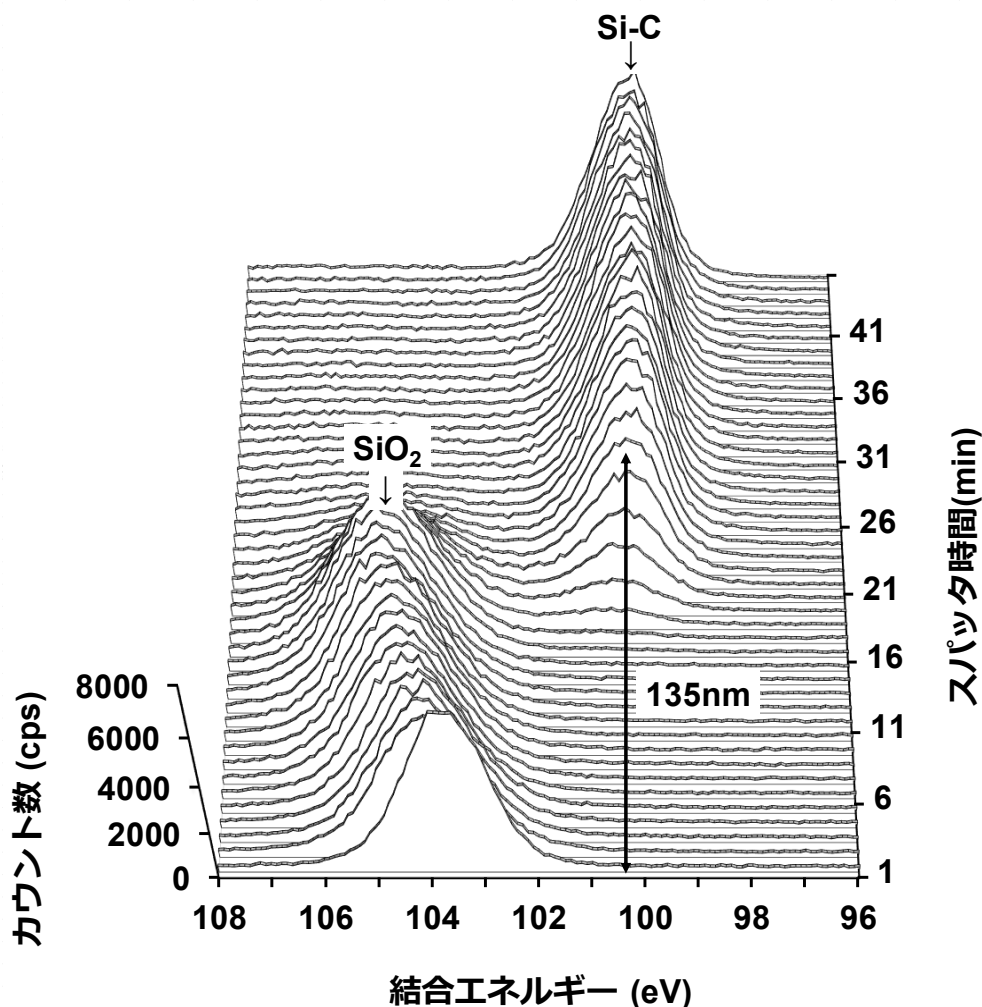


図 3.10 Si<sub>2p</sub> の XPS ナローキャンスペクトル

図 3.11 に水溶液洗浄前後の XPS ナローズキャンスペクトルを示す。水溶液洗浄前は、大気焼成で形成した SiC 表面の酸化層を示し、104eV の結合エネルギーで強い SiO<sub>2</sub> ピークが観察された。水溶液洗浄後は、結合エネルギー100.1eV の Si-C ピーク強度が増加した。この結果は、XPS 深さ分析によって得られた SiC 母材の Si-C ピークと一致している。したがって、水溶液洗浄により、SiC 表面の酸化層が完全に除去されていることが確認できた。

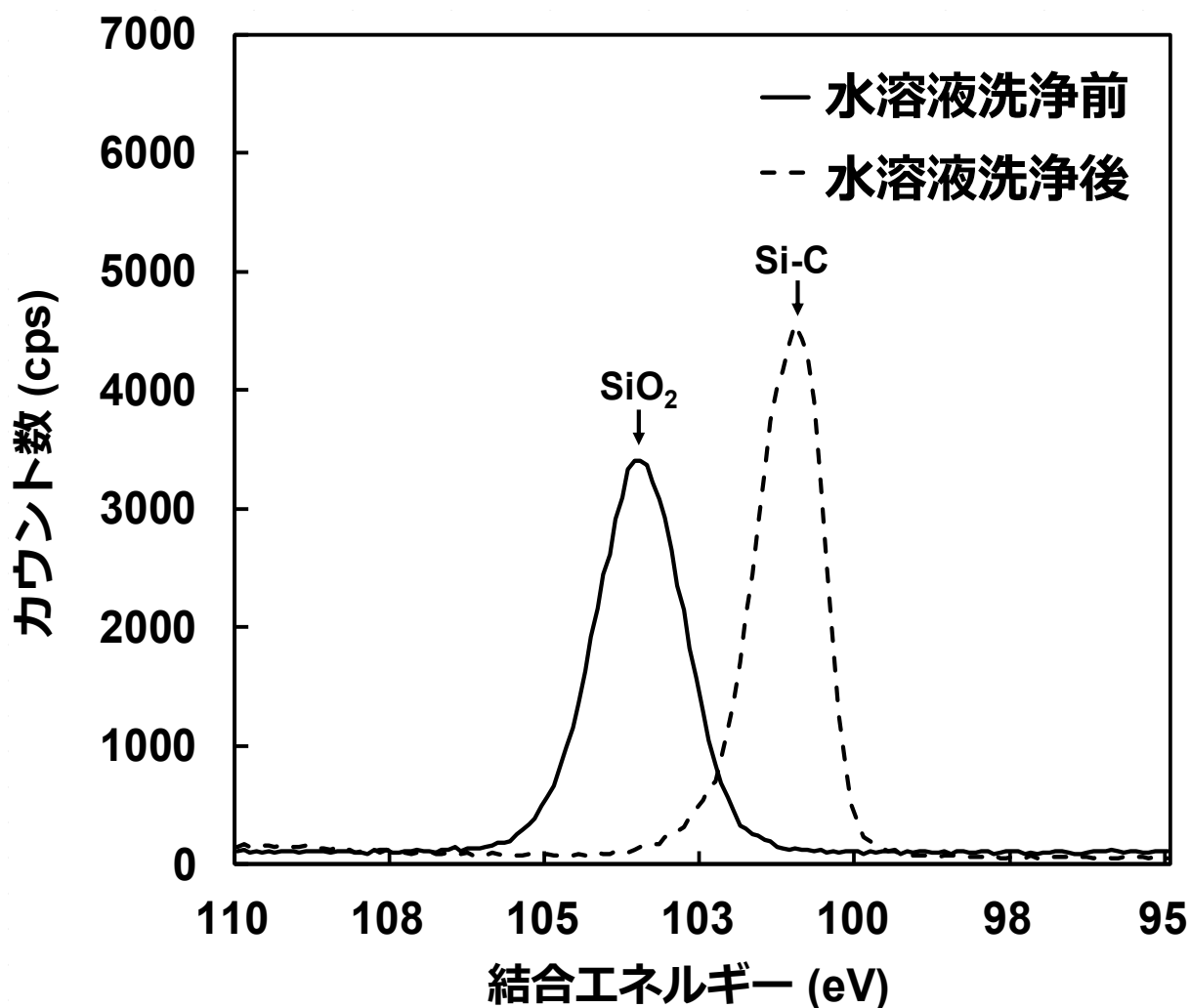


図 3.11 水溶液洗浄前後の Si<sub>2p</sub> の XPS ナローズキャンスペクトル

### 3.4 まとめ

本章では、HIP を用いた拡散接合による SiC フォーカスリングリサイクル法を検討した結果を述べた。得られた結果は以下の通りである。

- ・ HIP 前後で SiC 結晶構造はほぼ変化しない
- ・ 接合界面の表面粗さを小さくすると強固に接合
- ・ 1000℃の大気焼成により、SiC 表面が 135nm 酸化
- ・ 水溶液洗浄にて SiC 表面の酸化層を除去

以上のことから、SiC フォーカスリングは、研削、ドライクリーニング、HIP 法、大気焼成、水溶液洗浄の一連のプロセスでリサイクルできることが確認できた。HIP 処理後、接合界面の粗さを 0.1 $\mu$ m 以下にすることで、SiC の接合界面を強固にできる。また、大気焼成後の水溶液洗浄は、SiC 表面の酸化層を除去できることがわかった。



## 参考文献

1. M. Sekine, *J. Plasma Fusion Res.*, 83, 319 (2007).
2. N. Y. Babaeva and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, 101, 113307 (2007).
3. Y. Uchida, (2015), U.S. Pat. 9,209,060.
4. M. R. Jang, Y. K. Paek, and S. M. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 49, 328 (2012).
5. T. Iseki, M. Imai, and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 91, 259 (1983).
6. J. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster, *J. Japan Inst. Metals*, 59, 978 (1995).
7. J. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster, *J. Japan Inst. Metals*, 61, 636 (1997).
8. T. Yano, N. Takada, and T. Iseki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 357 (1987).
9. H. Takashio, *J. Text. Mach. Soc. Jpn.*, 43, 313 (1990).
10. O. Ohashi and T. Hashimoto, *J. Jpn. Weld. Soc.*, 45, 485 (1976).
11. S. Tsurekawa, *Materia Japan*, 34, 604 (1995).
12. 日本工業規格, 溶接用語-第2部:溶接方法, JIS Z 3001-2:2018.
13. O. Ohashi, *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, 4, 514 (1986).

## 第4章 衝撃焼結法のプロセス再現性改善とパーティクル低減

### 4.1 はじめに

本章では高アスペクト比加工で使用する反応性イオンエッチング(RIE)装置のチャンバーライナーや上部電極のプラズマ損傷を軽減するため、大気圧プラズマ溶射(APS)コーティングよりも緻密な衝撃焼結(CASP)法によるコーティングを検討した結果を述べる。

高アスペクト比の RIE プロセスでは、高い RF 電力を必要とするため、RIE 装置のチャンバーライナーへのプラズマ損傷が懸念される[1-3]。この問題を解決するため、チャンバーライナーの保護材料としてプラズマ耐性が高い APS 法によるイットリア( $Y_2O_3$ )コーティングを使用している。しかし、APS コーティングは、表面と内部にクラックやボイドが存在し、付着力が弱いため、プラズマに暴露されたコーティング膜からパーティクルが発生し歩留まりを低下させる[4]。図 4.1 にウエハー上に落下したパーティクル分析結果を示す。検出されたパーティクルには、イットリウム元素の Y が含まれていることが分かる。

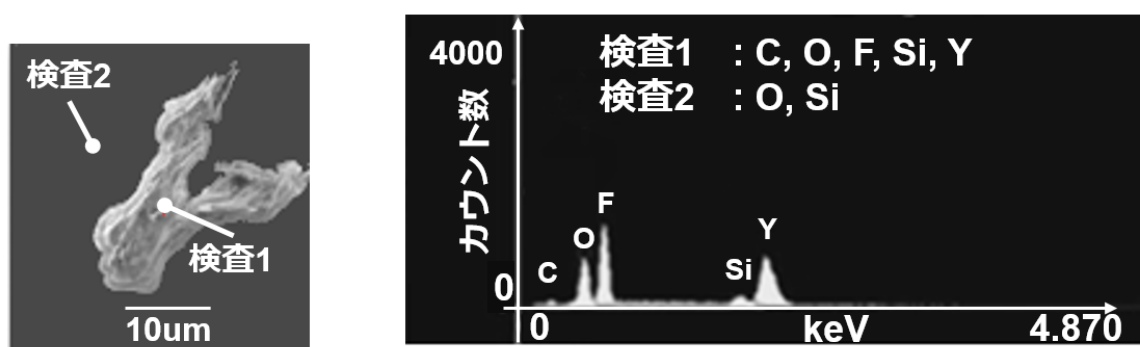


図 4.1 ウエハー上のパーティクル分析結果 (SEM-EDX で分析)

したがって、コーティング材料は、表面および内部のクラックやボイドなどの欠陥が少なく、緻密であることが必要である。化学気相成長(CVD)法、エアロゾルデポジション(AD)法は緻密なコーティング方法の候補であるが、これらの手法では 100µm の厚膜を形成することは難しく、チャンバーライナーや上部電

極のコーティング膜に使用するのが困難であった [5-7]。本研究ではウエハー表面でのラジカル輸送量とイオンフラックスが変化するため、プロセスの再現性をプラズマ状態が変動することとして定義している。これらのプラズマ状態は、チャンバーライナー表面のラジカル反応、表面積の変化、および反応生成物の付着により変化する[8-10]。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化物セラミックコーティング膜は、CF<sub>4</sub> などの腐食性ガスを用いるプラズマによって簡単に腐食され、コーティング膜の表面でのフッ化反応は、コーティング膜の組成変化を引き起こす[11]。その結果、パーティクル発生とプロセス再現性が低下することが報告されており、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の代替として3フッ化イットリウム(YF<sub>3</sub>)が研究されている[7、12-14]。しかし、前述のように、APS 法によるチャンバーライナーと上部電極の YF<sub>3</sub> コーティング膜は、膜密度が低いという問題がある。したがって、チャンバーライナーと上部電極のコーティング膜の密度を改善するために、第 1 章 2 節で説明した CASP 法を用いて YF<sub>3</sub> コーティングを検討した[15]。

本研究では、APS 法および CASP 法で形成した YF<sub>3</sub> コーティングのパーティクル発生とプロセス再現性を相互に比較した。パーティクルの発生量を調べるため、アルミニウム(Al)基材上に APS 法、CASP 法で形成した YF<sub>3</sub> コーティング膜について、エッチング量、コーティング膜の内部欠陥、接着特性を調べた。プロセスの再現性については、CF<sub>4</sub> プラズマによるコーティング膜の組成変化と表面粗さの変化を調べた。

## 4.2 実験方法

Al 基材(高さ 20 mm、幅 20 mm、厚さ 2 mm)上に、APS 法、CASP 法により形成した YF<sub>3</sub> コーティング膜をサンプルとした。コーティング装置については、第 2 章の図 2.9 で APS 法、図 2.17 で CASP 法の装置概略を示した。表 4.1 に、APS 法の堆積条件をまとめて示す。APS 法で用いる YF<sub>3</sub> 粉末の粒径は数 10μm であり、アルゴン(Ar)ガスは陰極と陽極の間に発生する強いアーク放電によってイオン化し、

プラズマは粉末を約 10,000℃に加熱する。水素(H<sub>2</sub>)ガスは、加熱温度を上昇させるための添加ガスとして使用している。YF<sub>3</sub> 粉末は、100~400 m/s の速度で溶融・加速した後、基材上で急冷凝固する。基材温度は、空冷により 60℃以下に保った。

CASP 法では、YF<sub>3</sub> 粉末を溶剤に分散することで、チャンバーへの供給配管の目詰まりを防ぎ、溶剤を含む粉末がチャンバーに噴霧される。表 4.2 に、CASP 技術の堆積条件をまとめて示す。粉末材料の融点と粉末サイズに応じて最適化した条件である。灯油と酸素(O<sub>2</sub>)ガスが燃焼室に導入され、高温の燃焼ガスがノズルの細孔から超高速で導入される。燃焼ガスは YF<sub>3</sub> 粉末を約 1,700℃に加熱し、700 m/s から 1000 m/s の速度で数 μm サイズの YF<sub>3</sub> 粒子を基材に吹き付ける。高速粒子が基材に衝突すると、コーティング膜は高温で焼結される。また、空冷により基材温度を 100℃以下に保った。

第 1 章の第 2 節で、CASP 法を用いた Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜は APS 法の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜よりもクラックやボイドが少なくパーティクル低減可能であることを報告している[15]。表 4.3 に、上記の 2 つの方法でコーティングしたサンプルをまとめて示す。本章第 1 節で述べているように表面積の変化によるラジカル反応や反応生成物の付着により、プロセス再現性が低下することを述べた。そこで RIE 処理後の消耗量、表面積変化、F ラジカルによる構造変化に影響があるか調べるため、APS 法を用いたコーティング膜は、表面研磨処理無し、表面研磨処理有りの 2 種類サンプルを用意した。研磨条件は、研磨圧力 0.15MPa、送り速度 12m/min、研磨時間 10min である。APS-YF<sub>3</sub> コーティングの研磨速度は 1.96μm/min である。CASP 法は、第 2 章 2 節で説明したように小さな原料粒子を高速で基材に衝突させて焼結させるため、コーティング膜の内部応力が高く 150μm より膜厚が厚くなるとクラックが発生する可能性がある。したがって、CASP 法を用いたコーティング膜による RIE 処理前後のクラックやボイドなどの

欠陥、消耗量、コーティング膜の密着力を確認するため、CASP法のコーティング膜厚 150 $\mu\text{m}$ であるCASPYF<sub>3</sub>単層コーティング膜とCASPCoating膜厚が50 $\mu\text{m}$ であるCASPYF<sub>3</sub> / APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造コーティング膜を用意した。すでに先行研究で報告したCASPY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング膜は、クラックやボイドが少なくパーティクル低減に効果があったコーティング膜であるため、比較するコーティング膜としてサンプルに加えた [15]。

表 4.1 APS法の堆積条件

APSパラメータ	APS - YF <sub>3</sub>	APS - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arガス流量 (L/min)	40	100
H <sub>2</sub> ガス流量(L/min)	6	10
電力 (kW)	37	55
粒子供給圧 (MPa)	0.6	0.2
粒子サイズ ( $\mu\text{m}$ )	29	33
距離 (mm)	120	120

表 4.2 CASP法の堆積条件

CASPパラメータ	CASP - YF <sub>3</sub>	CASP - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O <sub>2</sub> 流量 (L/min)	580	580
灯油流量 (L/min)	184	218
圧力 (MPa)	0.12	0.43
粒子サイズ ( $\mu\text{m}$ )	1	3
溶射-基材距離 (mm)	120	120

表 4.3 実験サンプル

水準	方法 – 粒子材料	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面処理
(a)	APS - $\text{YF}_3$	150	-
(b)	APS - $\text{YF}_3$	150	Polished
(c)	CASP - $\text{YF}_3$	150	-
(d)	CASP - $\text{YF}_3$ / APS - $\text{Y}_2\text{O}_3$	50 / 100	-
(e)	CASP - $\text{Y}_2\text{O}_3$	50	-

図 4.2 に実験手順を示す。RIE プロセスでのプラズマ損傷によるコーティング膜表面および内部状態の変化を加速するために、各サンプルを Si ウエハーに設置し、繰り返しプラズマ暴露した。

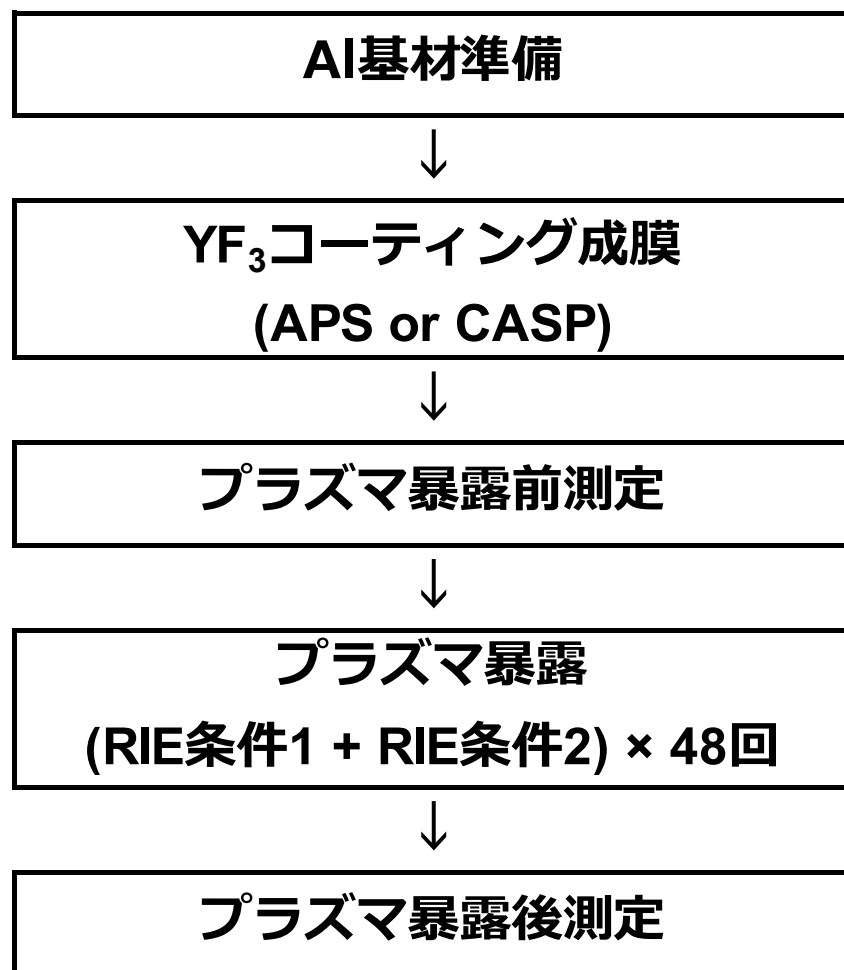


図 4.2 実験手順

プラズマ装置には、東京エレクトロン株式会社製の Vesta-RBH を使用した。この装置は、13.56MHz および 100MHz の電源を備えた容量結合プラズマ RIE である。表 4.4 に、プラズマ曝露の RIE 条件を示す。

表 4.4 RIE 条件

RIE パラメータ	条件 1	条件 2
	(エッチング)	(チャンバークリーニング)
処理時間 (sec)	300	100
圧力 (mTorr)	20	200
100 MHz Power (W)	500	2700
13.56 MHz RF Power (W)	1500	0
CF <sub>4</sub> 流量 (sccm)	50	0
Ar 流量 (sccm)	200	0
O <sub>2</sub> 流量(sccm)	10	1500

通常、RIE プロセスではウエハーエッチング後にチャンバー側壁に付着した反応生成物を除去するためにクリーニングが必要である。条件 1、2 は、それぞれウエハーエッチングとチャンバーのクリーニング条件を想定して設定した。RIE 装置に搭載された 13.56MHz と 100MHz の 2 つの電源は、それぞれシース電圧とプラズマ密度を独立して制御できる。条件 1 は CF<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、Ar の混合ガスを酸化膜エッチングに使用し、条件 2 は O<sub>2</sub> ガスをチャンバークリーニングに使用する。コーティング膜の内部欠陥は、サンプル断面を研磨し、イオンミリング処理 (TM3000、Hitachi High-Technologies)を行った後、走査電子顕微鏡(SEM) (TM3000、Hitachi High-Technologies)で観察した。イオンミリング処理は、加速電圧 2kV、イオンビーム電流 120μA、Ar ガス流量 0.07cm<sup>3</sup>/min、ステージ回転速度 25rpm、処理時間 5min で行った。コーティング膜表面の欠陥は、SEM(TM3000、Hitachi High-

Technologies)により観察した。またプラズマ耐性は、RIE プラズマ暴露前後の重量変化からエッチング量を算出し評価した。各サンプルの表面積と表面状態は、3D レーザー顕微鏡(VK-9710、KEYENCE)を使用して、 $210 \times 280 \mu\text{m}^2$  の範囲で  $0.1 \mu\text{m}$  ピッチで測定した。プラズマ曝露後の粒子の接着特性の評価は、SEM 観察に使用するカーボンテープをコーティング面に貼り、35g の荷重で 3 回プレスした後、剥離した。SEM を用いたエネルギー分散型 X 線分析(SEM-Energy dispersive X-ray spectroscopy : SEM-EDX) 装置 (SU8060、Hitachi High-Technologies)により、サンプル表面から転写されたパーティクルを含む剥離テープ領域の元素分析を行った。カーボンテープ上の剥離粒子の占有率は、2 値化された画像を処理することによって計算し、粒子面積比として定義した。コーティング膜の表面近くの原子組成は、X 線光電子分光(XPS)法によって調べた。測定には、Versa Probe II、ULVAC-PHI を使用した。X 線源は波長  $0.835 \text{nm}$  の Al- $K\alpha$  線であり、光電子検出角度は  $30^\circ$  と  $90^\circ$  とした。プラズマ曝露前後の  $O_{1s}$  および  $F_{1s}$  軌道の強度変化は、 $Y_{3d}$  によって規格化し比較した。

### 4.3 実験結果と考察

図 4.3 に、APS- $YF_3$ 、CASP- $YF_3$  コーティング膜の断面 SEM 画像を示す。APS- $YF_3$  コーティング膜内部には多くのクラックやボイドが確認できる。一方、CASP- $YF_3$  コーティング膜内部にはクラックやボイドは見られなかった。



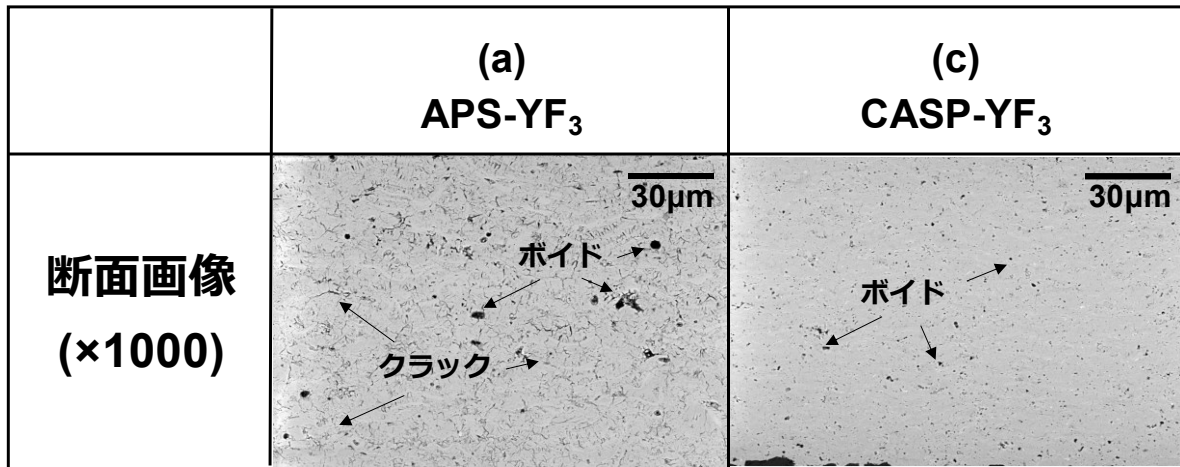


図 4.3 APS-YF<sub>3</sub>、CASP-YF<sub>3</sub>コーティング膜の断面 SEM 画像

図 4.4 に APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜のメカニズムを示す。APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜は、大気圧プラズマにより 10000℃以上に加熱された YF<sub>3</sub> 粒子が基材上で急速に固化するため、高い残留応力が生じる。この残留応力緩和のため、コーティング膜表面と内部にクラックとボイドが発生したと考えられる[17]。この応力緩和は YF<sub>3</sub> 粒子ごとに発生するため、YF<sub>3</sub> コーティング膜内部には多くのクラックやボイドが存在する。

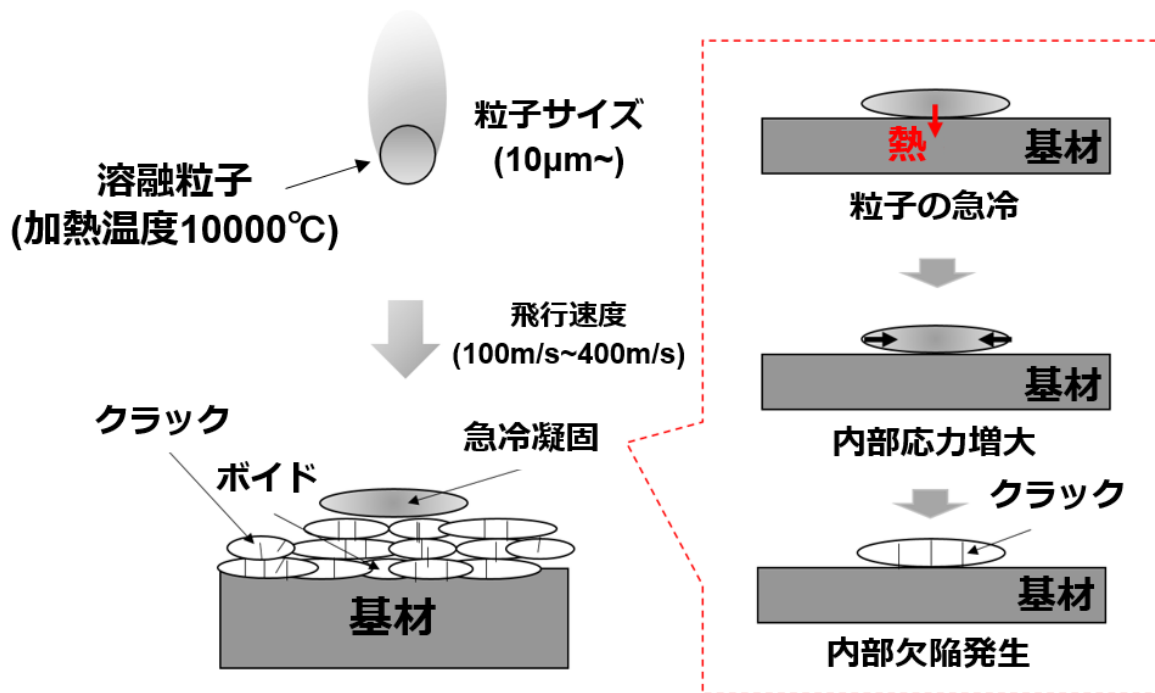


図 4.4 APS-YF<sub>3</sub>コーティング膜のメカニズム

図 4.5 に CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜のメカニズムを示す。CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜は、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜と比較して、O<sub>2</sub> や灯油の燃焼量により粒子の加熱温度を制御できるため、コーティング膜表面と内部にクラックやポイドが少なくなるように調整可能である。CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜の形成条件は、粉末材料の融点と粉末粒径に応じて最適化しているため、表 4.2 に示す条件で形成された CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜には、クラックやポイドがほとんど確認できない。

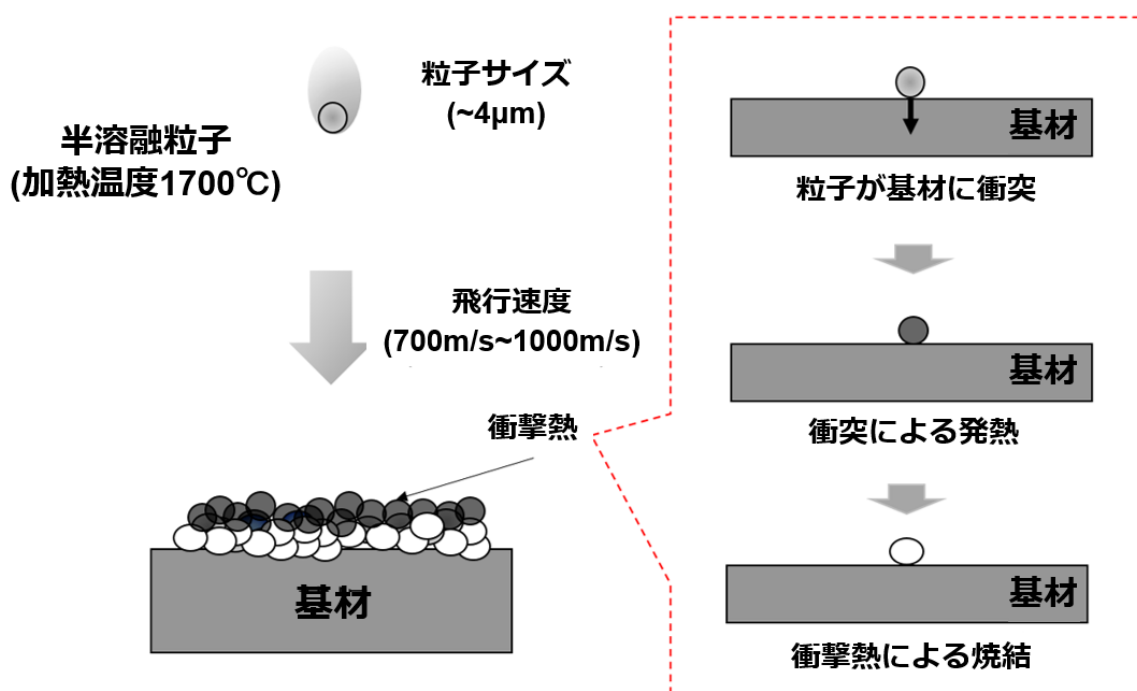


図 4.5 CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜のメカニズム

図 4.6 に、プラズマ曝露前後の各サンプル表面の SEM 画像を示す。

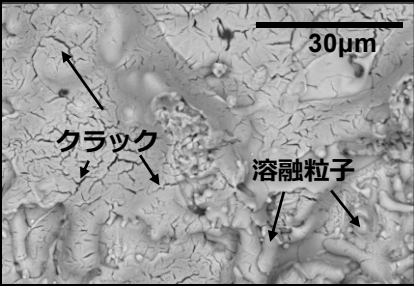
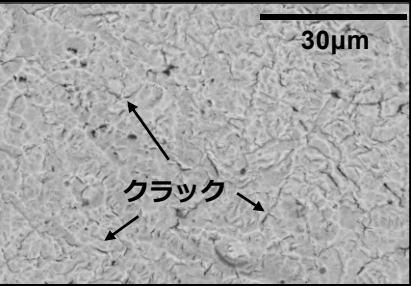
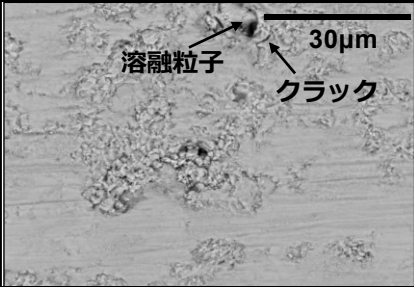
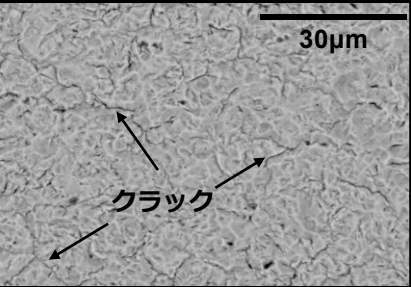
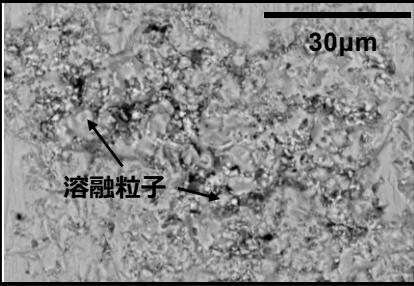
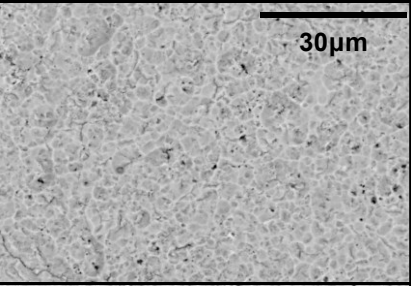
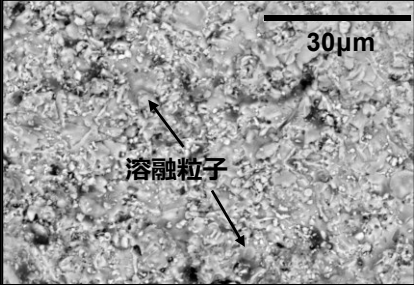
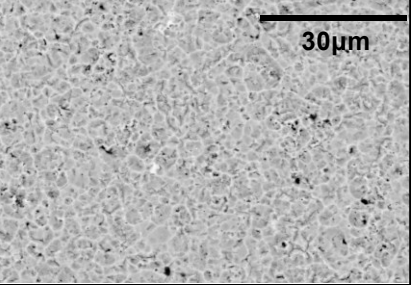
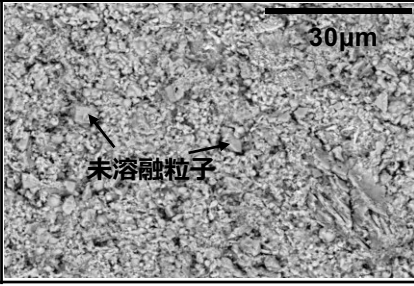
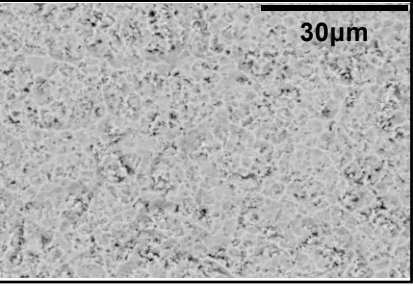
	プラズマ曝露前 (×2000)	プラズマ曝露後 (×2000)
(a) APS-YF <sub>3</sub>		
(b) APS-YF <sub>3</sub> + Polish		
(c) CASP-YF <sub>3</sub>		
(d) CASP-YF <sub>3</sub> /APS-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
(e) CASP-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

図 4.6 プラズマ曝露前後のコーティング膜の表面 SEM 画像

プラズマ曝露前の APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜表面にクラックや溶融粒子が観察される。これは、図 4.4 に示したように、基材到達時の急凝固によりクラックが生じ

るためである。表面研磨を施すと、表面が滑らかになり、クラックが観察されなかったが、一部溶融粒子が残存していた。表面研磨後にクラックが観察されないのは、表面研磨時の研削屑がクラックなどの窪みに入りこみ見えなくなっていると推測する。ただし、表面研磨した APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜は、プラズマ暴露後表面にクラックが観察された。この結果は、表面研磨した APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜がプラズマ暴露によりエッチングされ、コーティング膜内部のクラックやボイドがコーティング膜表面に現れたためである。したがって、プラズマ暴露後の APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜の表面形状は、表面研磨有無に関わらず差はみられない。

プラズマ暴露前の CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜表面にはクラックは観察されないが、表面に溶融粒子が確認できる。図 4.5 に示したように、数 μm の YF<sub>3</sub> 粉末が衝撃熱によって緻密化され、表面にクラックが発生しなかったためと考えられる。プラズマ曝露後でも表面は滑らかで、クラックはほとんど観察されない。ただし、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜と比較して、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜では多くの小さなボイドが観察された。一方、CASP-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜では、溶融形状は見られなかった。これは、YF<sub>3</sub> の融点が Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも低いためと考えられる。プラズマ暴露後、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜と CASP-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜の両方で、クラックを含む表面状態の違いは観察されなかった。

以上の結果から、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜は APS-YF<sub>3</sub> コーティングよりもクラックやボイドなどの欠陥が少ないと考えられる。この結果は、CASP-YF<sub>3</sub> 膜は欠陥が少ないため、プラズマ暴露により表面エッチングが進行してもパーティクル発生を抑制できると考えられる。

表 4.5 に、プラズマ暴露前後の重量変化量を示す。また、図 4.7 に、プラズマ暴露前後の重量変化を比較して示す。サンプル間のエッチング量の差は小さいが、APS-YF<sub>3</sub>、CASP-YF<sub>3</sub>コーティング膜と比較して、CASP-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング膜のエッチング量が最も小さい。先行研究では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と YF<sub>3</sub>の沸点温度は、それぞれ 4570K と 2500K であり、同じ条件でのエッチング反応において、YF<sub>3</sub>コーティング膜は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング膜よりもエッチング速度が大きいことが報告されている [7]。YF<sub>3</sub>コーティング膜間で比較すると、CASP 法を用いたコーティング膜のエッチング量は APS 法でコーティングしたものよりも少ない。また、表面研磨により APS-YF<sub>3</sub>コーティング膜のエッチング量が減少するため、表面研磨によりプラズマ耐性も向上する可能性がある。APS-YF<sub>3</sub>コーティング膜は、図 4.3、図 4.6 に示すように、表面と内部にクラックやボイドがあるため、エッチングが加速される。表面研磨により、表面のクラックやボイドがなくなり、プラズマ耐性が向上したが、エッチングが進むと表面に内部クラックやボイドが発生し、プラズマ耐性が低下する。CASP-YF<sub>3</sub>コーティング膜は、表面と内部にクラックやボイドがほとんどないため、APS-YF<sub>3</sub>コーティング膜よりも高いプラズマ耐性を備えていると考えられる。

表 4.5 プラズマ暴露前後の重量変化量

水準	方法 - 粒子材料	プラズマ暴露		重量減少率 (%)
		前(g)	後 (g)	
(a)	APS - YF <sub>3</sub>	2.4924	2.4418	2.03
(b)	APS - YF <sub>3</sub>	2.4899	2.4415	1.94
(c)	CASP - YF <sub>3</sub>	2.4825	2.4825	1.89
(d)	CASP - YF <sub>3</sub> / APS - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3970	2.3511	1.91
(e)	CASP - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4838	2.4398	1.78

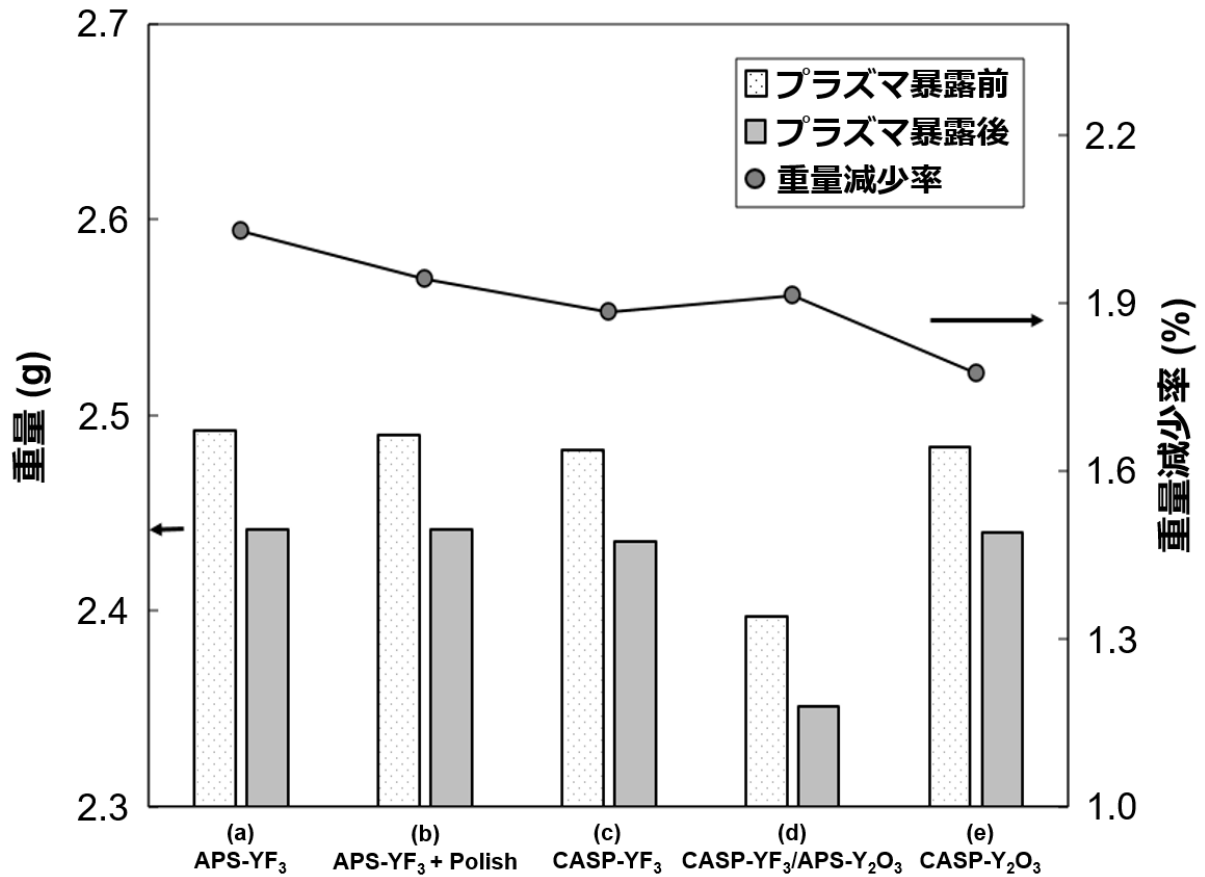


図 4.7 プラズマ暴露前後の重量変化

図 4.8 に、プラズマ曝露前後の表面粗さの変化を示す。プラズマ曝露前後の APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜の表面粗さは、すべてのコーティング膜の中で最大である。図 4.6(a)の SEM 画像では、プラズマ暴露前に溶融粒子が堆積しているため、表面粗さが大きい。プラズマ暴露後には、表面がエッチングされることで、表面粗さが減少した。また、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜の研磨された表面は、初期の表面粗さは小さいが、プラズマ曝露後に表面粗さが増加した。表面の凹凸が大きいと、エッチングの表面反応が進行し、表面粗さが減少することが報告されている。また、表面が平坦になると一定値に収束することが報告されている[18,19]。前述の図 4.6 に示したように、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜の表面と内部には、クラックやボイドなどの欠陥が観察されたが、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜表面を表面研磨で、表面粗さを小さくしても、エッチングが進むにつれて膜内部に存在するクラックやボイドが膜表面に現れるため、プラズマ曝露後に表面粗さが増加したと考えられる。

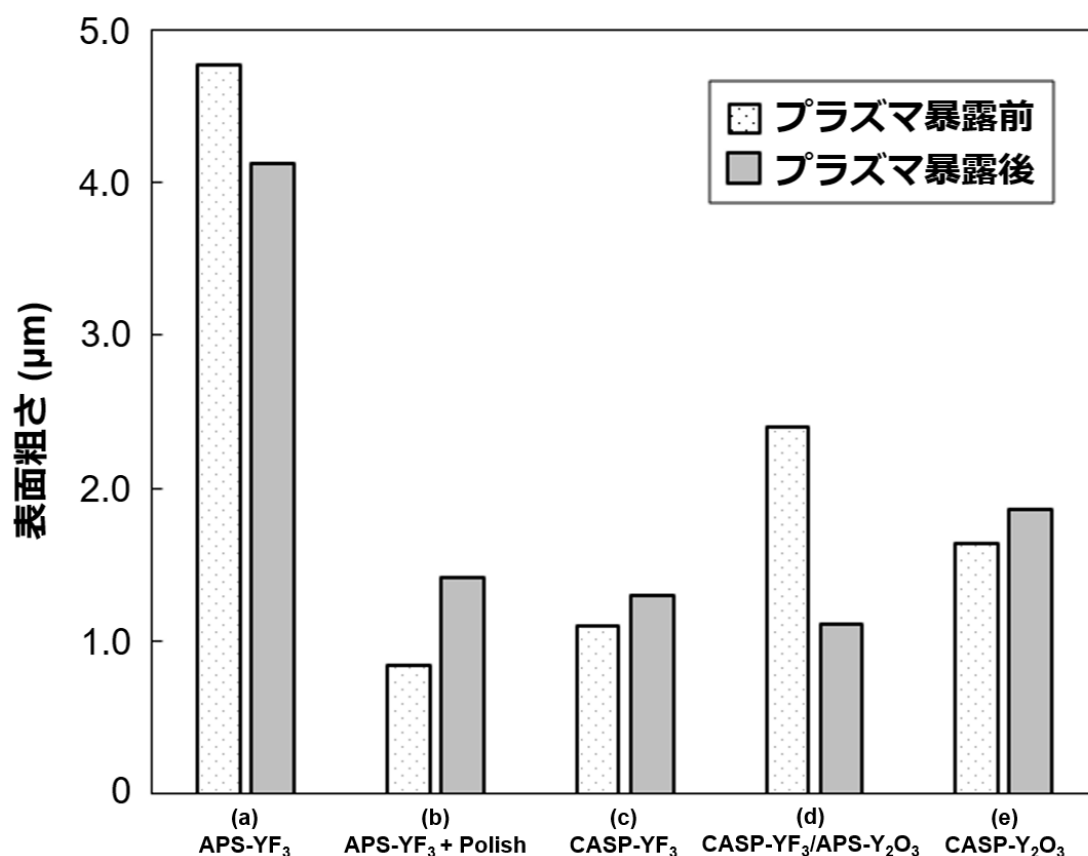


図 4.8 プラズマ曝露前後の表面粗さの変化

一方、表 4.2 に示すように CASP 法は、APS-YF<sub>3</sub> よりも YF<sub>3</sub> 粒子サイズが小さいため、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜の初期表面粗さは APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜の初期表面粗さよりも小さいと考えられる。CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜では、プラズマ曝露後に表面粗さがわずかに増加した。CASP-YF<sub>3</sub>/APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜では、初期の表面粗さが大きかったため、プラズマ曝露後、表面エッチングが進行し、表面粗さが減少したと考えられる。プラズマ曝露後、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜および CASP-YF<sub>3</sub>/APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜の表面粗さは APS-YF<sub>3</sub> コーティングの表面粗さよりも小さかった。したがって、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜および CASP-YF<sub>3</sub> / APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜は、APS-YF<sub>3</sub> コーティングよりも表面および内部のクラックやボイドが少なく、プラズマ曝露後の表面粗さが小さくなったと考えられる。CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜と CASP-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜を比較すると、CASP-YF<sub>3</sub> はプラズマ曝露後の表面粗さが小さくなる。したがって、CASP 法による YF<sub>3</sub> コーティング膜は、表面粗さを低減し、プロセス再現性が高くなる可能性がある。

図 4.9 に、各コーティング膜のプラズマ曝露後に生成された粒子の脱粒率を示す。脱粒率とは、測定面積に対して YF<sub>3</sub> コーティング膜が付着した割合を示す。脱粒率 0%とは、YF<sub>3</sub> コーティング膜がカーボンテープに完全に付着していない状態である。APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜では、表面研磨により脱粒率が大幅に低下することが分かった。また、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜は脱粒率が非常に高くなった。CASP-YF<sub>3</sub>/APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜は、サンプルの中で最も低い値であり 1/10 以下に減少した。この CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜と CASP-YF<sub>3</sub>/APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜の違いは、まだ明らかではなく引き続き解析を進めていく。CASP-YF<sub>3</sub>/APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜を使用することで、脱粒率を改善できる可能性があり、コーティング膜の結晶構造および内部応力を解析する必要がある。



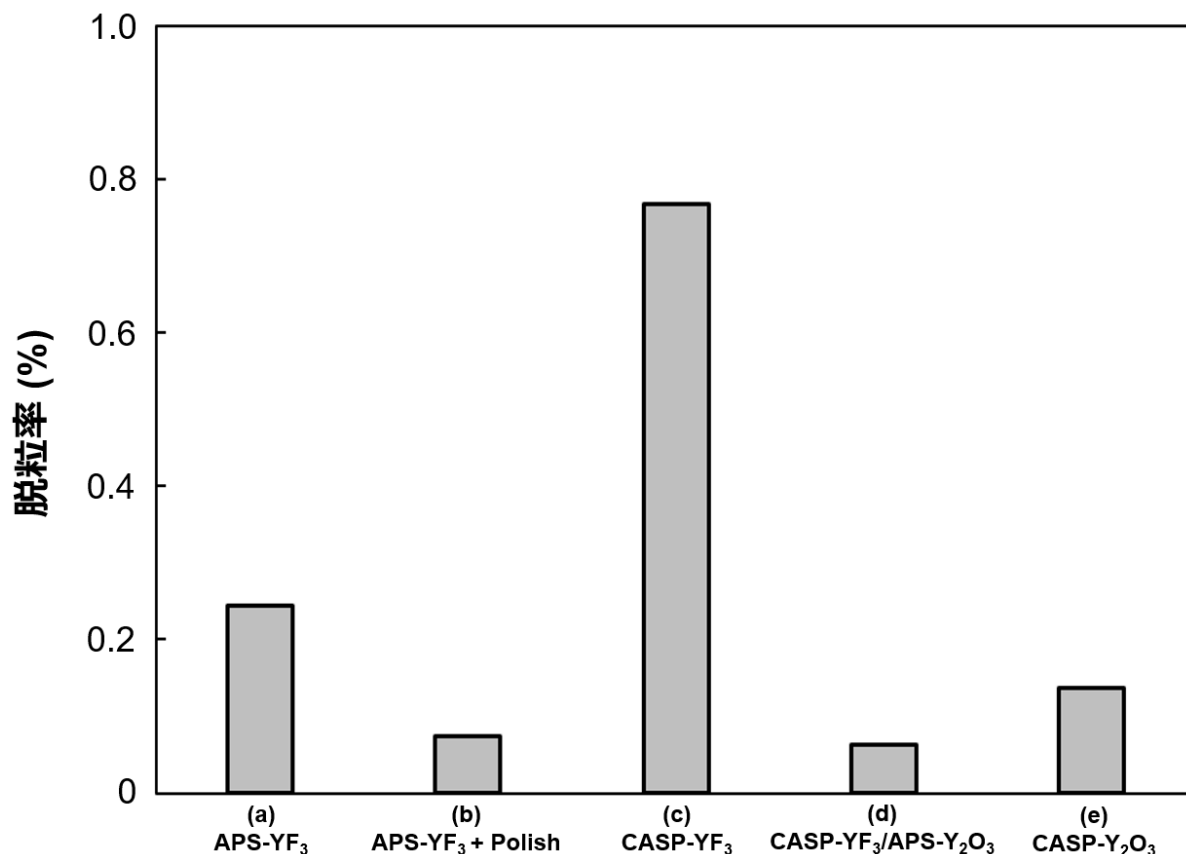


図 4.9 プラズマ暴露後のパーティクル脱粒率

図 4.10 に、 $Y_{3d}$  で正規化された  $O_{1s}$  と  $F_{1s}$  の原子組成比の変化を示す。CASP- $Y_2O_3$  コーティング膜はプラズマ曝露によってフッ化され、その組成はプラズマ曝露後に大きく変化する。一方、 $YF_3$  コーティング膜では、プラズマ曝露後に  $F_{1s}$  が減少し、 $O_{1s}$  が増加したが、CASP- $Y_2O_3$  と比較して組成の変化はそれほど大きくない。この結果から、 $YF_3$  コーティング膜表面が酸化したと考えられる。プラズマ曝露後、APS 法と CASP 法の両方で、 $YF_3$  コーティング膜の表面と内部の組成比に違いはみられない。先行研究では、 $YF_3$  および  $Y_2O_3$  の APS 法を用いたコーティング膜の研究において、フッ素の電気陰性度は酸素より高いため、フロロカーボンガスを用いたプラズマにより表面のフッ化反応が促進することを報告している[13]。また、コーティング表面では、フロロカーボンガスを用いたプラズマにより Y-O 結合および Y-F 結合との炭素反応により揮発性の CO および  $CF_x$  を形成し、オキシフッ化イットリウム(YOF)に変質することも報告している。これらの結果は、 $YF_3$

コーティング膜表面の酸化が上面から内側にわずかに進行することを示唆している。

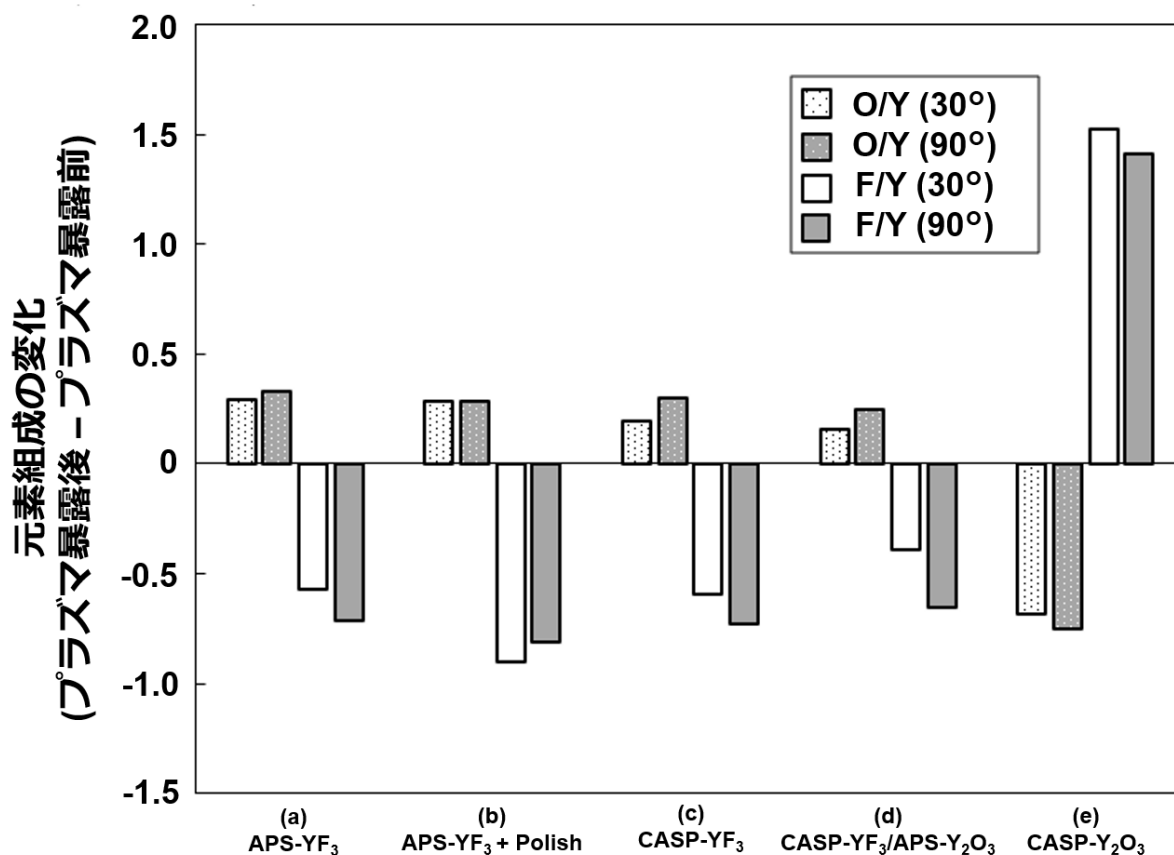


図 4.10 Y<sub>3d</sub>で規格化した元素組成比

図 4.11 に、プラズマ曝露前後の Y<sub>3d</sub> による O<sub>1s</sub> と F<sub>1s</sub> の規格化した原子組成比の変化を示す。30°の検出角度で、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜の規格化した O<sub>1s</sub> 原子比の変化は、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜の変化よりも大きくなっている。この結果は、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜は APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜よりもプラズマ曝露前の F<sub>1s</sub> が少なく、O<sub>1s</sub> が多いため、原子組成比の変化が少ないことを示している。プラズマ曝露後、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜と CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜の間で原子組成比に差は見られなかった。これらの結果から、YF<sub>3</sub> コーティング膜は、CASP-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜と比較して元素組成比の変化が少ないことがわかる。

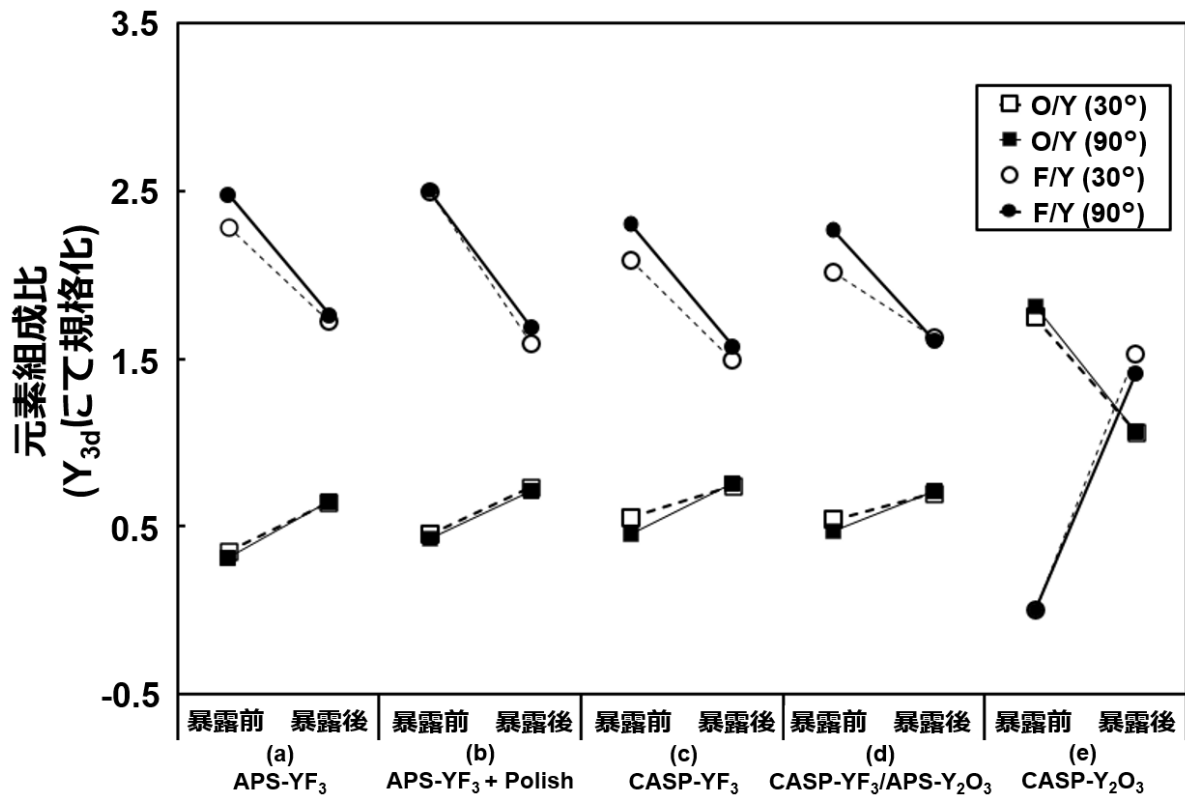


図 4.11 Y<sub>3d</sub> で規格化した元素組成比の変化量

これらの分析結果から、YF<sub>3</sub> コーティング膜の元素組成比の変化は、APS 法と CASP 法の両方で Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜の変化よりも小さいことがわかった。APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜には、表面と内部に多くの欠陥があるため、表面欠陥によりエッチングが進みやすく、表面積の変化が大きくなる。また、欠陥が多いため、表面の密着力も弱い。表面研磨により表面欠陥は除去しても、プラズマ曝露により表面に内部欠陥が現れた。一方、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜は、表面と内部のクラックやボイドが少なく、APS-YF<sub>3</sub> コーティング膜よりも密度が高くなる。そのため、CASP-YF<sub>3</sub> コーティング膜は耐エッチング性が高く、表面積変化が少ない。また、CASP-YF<sub>3</sub> / APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング膜は密着性に優れており、パーティクル発生の抑制やプロセス再現性に優れている。CASP 法で形成した YF<sub>3</sub> コーティング膜は非常に緻密であり、パーティクル発生を抑制し、プロセスの再現性を向上させることが可能である。

## 4.4 まとめ

本研究では、APS 法と CASP 法により形成した、 $YF_3$  コーティング膜のパーティクル低減とプロセスの再現性を比較した。得られた結果は以下の通りである。

- ・ CASP コーティング膜では、エッチング量、表面粗さの変化、表面の原子組成の変化が少なく、表面にクラックが見られない。
- ・ 表面研磨により、APS- $YF_3$  コーティング膜のエッチング量と脱粒率を低減できる。
- ・ APS- $Y_2O_3$  コーティング膜上に形成した CASP- $YF_3$  コーティング膜では、粒子の脱粒率を低減できる。

これらの結果は、APS- $YF_3$  コーティング膜の代わりに CASP- $YF_3$  コーティング膜を使用することで、パーティクルを減らし、プロセス再現性を向上できることを示している。今後は、CASP- $YF_3$  / APS- $Y_2O_3$  構造コーティング膜の結晶構造および内部応力の解析を実施し、粒子の脱粒率が低減する理由を検証する。また、上記の結果を踏まえ CASP- $YF_3$  コーティング膜と CASP- $YF_3$  / APS- $Y_2O_3$  構造コーティング膜の表面研磨を検討していく。

## 参考文献

1. M. Kiyohara, H. Hatano and J. Iwasawa, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 53(10), 573 (2010).
2. T. Hayashi, *J. Plasma Fusion Res.*, 83(4), 341 (2007).
3. M. Ishiguro, K. Ikenaga, T. Tamura, S. Shirayone, M. Nawata and M. Sumiya, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 28(3), 247 (2015).
4. S. J. Kim, J. K. Lee, Y. S. Oh, S. Kim and S. M. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, 52(6), 395 (2015).
5. R. Banal, T. Kimura and T. Goto, *Mater. Trans.*, 46(9), 2114 (2005).
6. J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(8), 2327 (2007).
7. J. B. Song, E. Choi, S. G. Oh, J. T. Kim and J. Y. Yun, *Coatings*, 9(5), 310 (2019).
8. S. J. Ullal, H. Singh, J. Daugherty, V. Vahedi and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol*, A20(4), 1195 (2002).
9. T. W. Kim, E. S. Aydil, *J. Electrochem. Soc.*, 150(7), G418 (2003).
10. G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos and C. Maurice, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14 599 (2005).
11. N. Hara, S. Mukuhara, K. Ohtomo, Y. Shimizu and K. Sugimoto, *ECS Trans.*, 149(7), (2002).
12. T. K. Lin, D. S. Wu, S. Y. Huang and W. K. Wang, *Coatings*, 8(10), 373 (2018).
13. T. K. Lin, W. K. Wang, S. Y. Huang, C. T. Tasi and D. S. Wu, *Nanomaterials*, 7(7), 183 (2017).
14. Y. Takai, N. Hamaya, Japan Patent kokai JP201782325A, 2017-031457 (2017.02.09).
15. T. Matsumoto, R. Ikariyama and M. Saito, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 30(4), 362 (2017).
16. T. Hino, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 69(11) 490 (2018).
17. S. Tobe, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 43(7) 650 (1992).
18. Y. Kusumoto, K. Kudou, A. Nakao, and S. Uesa, *Rep. Fac. Sci., Kagoshima Univ.*, 35, 1 (2002).
19. T. Sugano, Y. Ochiai and J. Ito, *Research reports of Akita National College of Technology*, 44, 1 (2009).

## 第5章 反応性イオンエッチング装置の上部電極ガス穴垂直化

### 5.1 はじめに

3次元フラッシュメモリの大容量化に伴い反応性イオンエッチング(RIE)装置では、高アスペクト比加工によるRFパワー増加により、部材消耗が激しく交換頻度が増加している。本章では第1、2章で述べたように、アルミニウム(Al)基材上に大気圧プラズマ溶射(APS)法でイットリア( $Y_2O_3$ )をコーティングした上部電極のガス放出穴垂直化による長寿命化について報告する。

高アスペクト比加工で使用するRIE装置では、プラズマ耐性向上のためAPS法で $Y_2O_3$ をコーティングした上部電極を使用している。図5.1に上部電極の構成を示す。

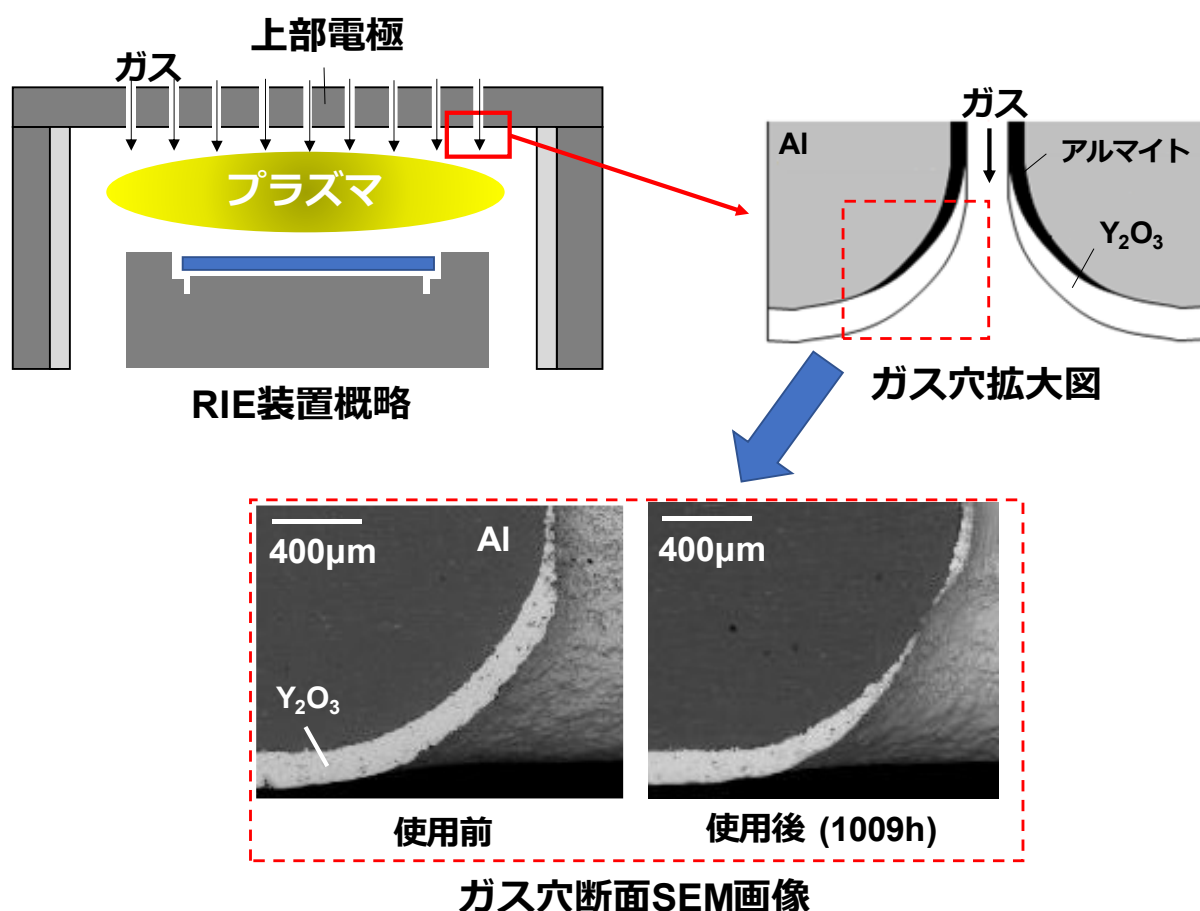


図 5.1 上部電極の構成

上部電極の基材は Al で作製され、プロセスガスを導入するガス穴があり、平行平板型 RIE 装置の電極として機能する。またガス穴内部は、アルマイト処理により保護されており、上部電極のガス放出部は SEM 画像で示すようにラッパ形状でありガス穴側壁面は、プラズマ損傷を防ぐため  $Y_2O_3$  コーティング膜で覆われている。ガス放出穴部周辺では、プロセスガスの導入により、圧力勾配が生じており、イオンや電子密度が高くなることが流体モデルによるシミュレーションにより明らかになっている[1]。そのため、ガス放出穴部周辺では、プラズマ密度が上昇し部品消耗が加速するため、上部電極の寿命が短くなる。特に、近年の高アスペクト比加工では、高パワーで RIE 処理を行うため、図 5.1 のガス穴断面 SEM 画像の右図に示すように、 $Y_2O_3$  コーティング膜でさえも消耗し交換が必要となる。図 5.2 に上部電極使用後のガス穴断面 SEM 画像に角度を挿入した図を示す。

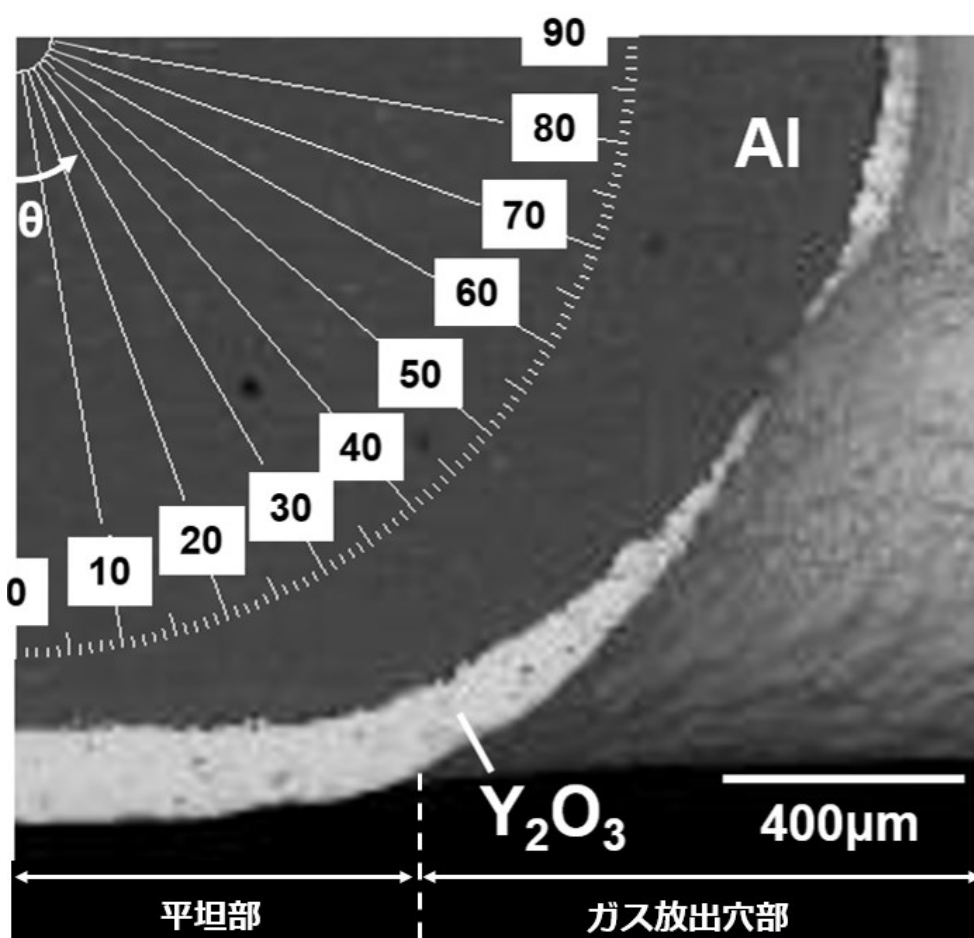


図 5.2 上部電極ガス穴断面 SEM 画像の消耗角度確認

上部電極の平坦部は消耗しておらず  $Y_2O_3$  コーティング膜が残っている。上部電極のガス穴部では、垂直方向を  $0^\circ$  とした場合、 $65^\circ$  付近でガス穴側壁面の  $Y_2O_3$  コーティング膜の消耗量が大きくなっていることが確認できる。この結果は、ガス穴付近では、圧力勾配によりプラズマ密度が高くイオンや電子密度が増加しているため平坦部とは異なり  $Y_2O_3$  コーティング膜の消耗量が大きくなったと考えられる。また、上部電極の  $Y_2O_3$  コーティング膜は、 $45^\circ$  から  $75^\circ$  で消耗しているため角度依存性があると考えられる。このように消耗する理由は、プラズマにより発生したイオンの入射角度によってエッチングレートが変化するためである[2-5]。図 5.3 に集束イオンビーム(Focused ion beam : FIB)装置のイオン入射角度とエッチングギールドの関係を示す[2]。

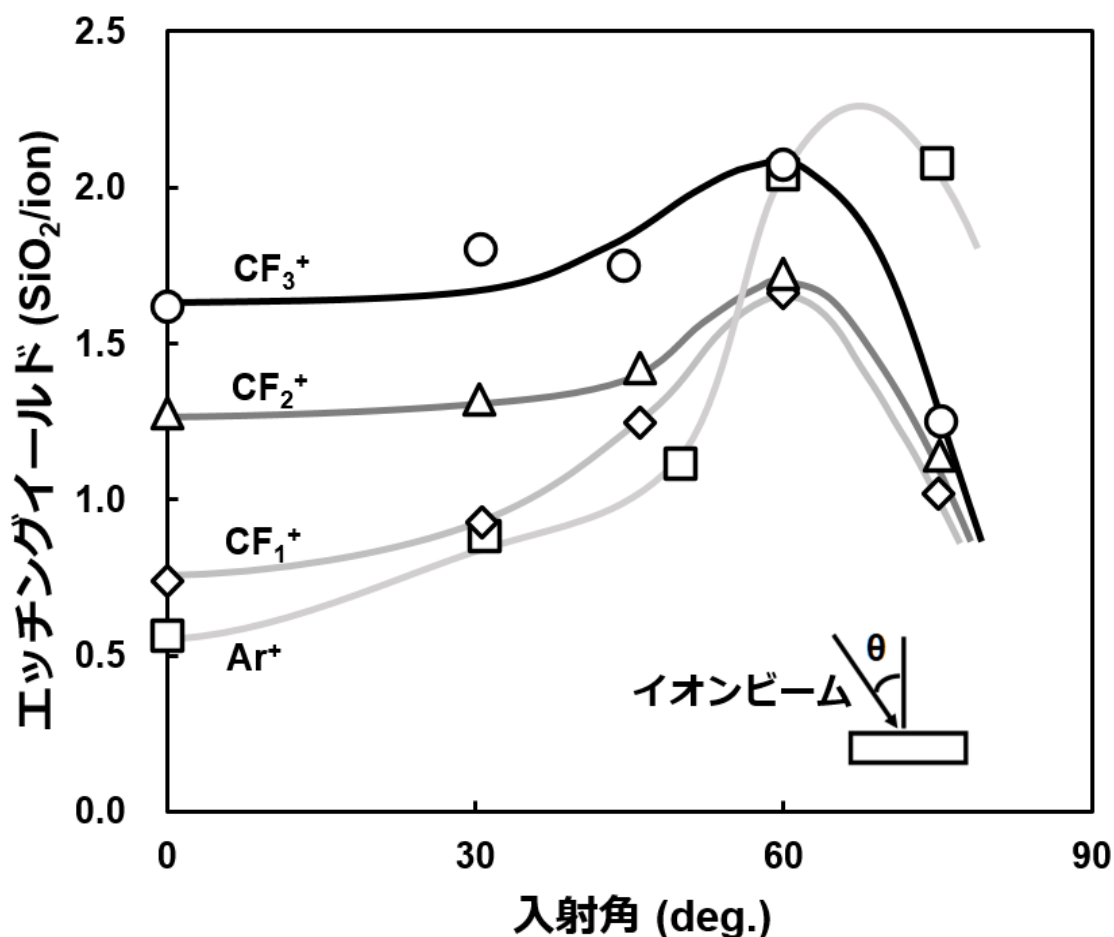


図 5.3 イオン入射角と相対エッチングギールドの関係[2]

出典：唐橋 一浩, 質量分離フルオロカーボンイオンビームによるシリコン酸化膜エッチング表面反応, 表面化学, 28(2), 60 (2007).



上部電極の垂直方向 0°からイオン入射角度を増加させると、エッチングイールドが増加する。図 5.3 では、入射角 60°でエッチングイールドが最大値に達し、さらにイオン入射角度を増加させるとエッチングイールドが減少する。エッチングイールドが減少する理由は、表面で入射イオンが反射されるためである。以上の理由から、上部電極の寿命を延ばすには、ガス放出部周辺の  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くし、消耗量が多いイオン入射角度をなくすためガス穴側壁部の垂直化を検討した。

## 5.2 実験方法

上部電極のガス穴形状の垂直化のため、角度溶射と表面研磨によるガス穴垂直化の検討を行った。角度溶射の検討には、図 5.4 に示す Al 基材(高さ 20 mm、幅 20 mm、厚さ 2 mm)に、0.5mmφ のガス穴をドリルにて加工し、ガス放出部は、R1.5mm 形状のサンプルを作製した。

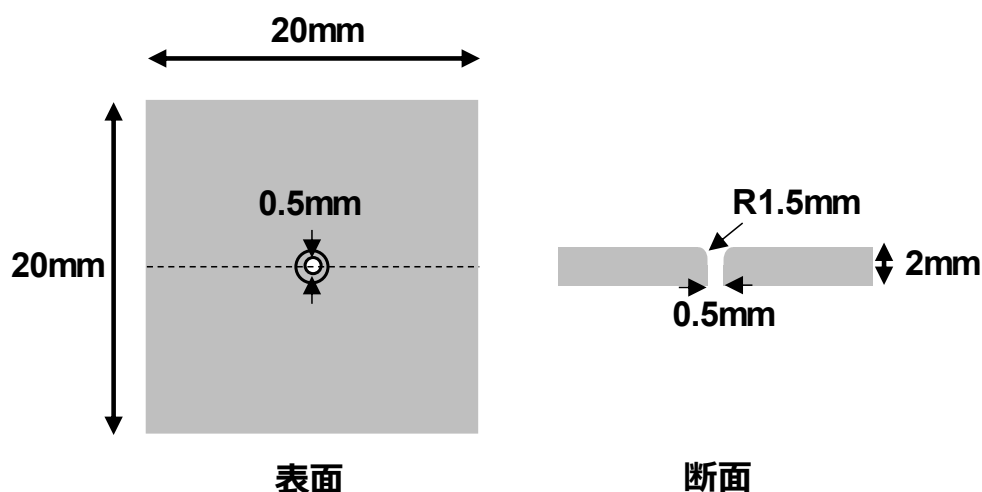


図 5.4 角度溶射用サンプル

APS 法の堆積条件は、表 5.1 の条件を使用し、溶射角度 40°、50°、90°に傾けて  $Y_2O_3$  コーティング膜を堆積した。通常溶射角度は、90°でコーティングを行う。その理由は、溶射角度が小さくなると下地との食い込みが悪くなり密着強度が低下するためである[6]。しかし、ガス穴側壁部の溶射角度を適正化することで、ガス

穴側壁部の  $Y_2O_3$  コーティング膜厚を厚くできるため、APS 法の溶射角度と  $Y_2O_3$  コーティング膜厚の関係を調べた。

表 5.1 APS 法の堆積条件

APS パラメータ	$Y_2O_3$
アルゴン(Ar) ガス流量 (L/min)	100
水素(H <sub>2</sub> ) ガス流量(L/min)	10
電力 (kW)	55
粒子供給圧 (MPa)	0.2
粒子サイズ (μm)	33
距離 (mm)	120

次に、上部電極のガス穴を垂直形状にするため、 $Y_2O_3$  コーティング膜の表面研磨を行った。表 5.2 に表面研磨条件を示す。表面研磨は  $Y_2O_3$  コーティング膜厚制御を行う研磨 1 と表面仕上げを行う研磨 2 からなる。

表 5.2 表面研磨条件

	研磨 1	研磨 2
砥石材料	グリーンカーボナイト	ダイヤモンド
加工物回転速度 (rpm)	60	20
送り量(mm/回転)	10	

角度溶射を実施したサンプル断面を研磨し、SEM(TM3000、Hitachi High-Technologies)で観察した。観察したサンプル断面から  $Y_2O_3$  コーティング膜の厚さを確認した。角度溶射の結果から、図 5.5 に示す上部電極の  $Y_2O_3$  コーティングフローにより上部電極を作製した。溶射を傾斜溶射と溶射角度  $90^\circ$  の垂直溶射

に分けたのは、傾斜溶射でガス穴側壁に  $Y_2O_3$  コーティング膜を堆積させるとガス穴が閉塞するため、ガス穴径の検査と加工を行うためである。RIE 装置には、東京エレクトロン株式会社製の Vesta-RBM を使用した。この装置は、3.2MHz および 100MHz の電源を備えた容量結合プラズマ RIE である。RIE 装置に搭載された 3.2MHz と 100MHz の2つの電源は、それぞれシース電圧とプラズマ密度を独立して制御できる。

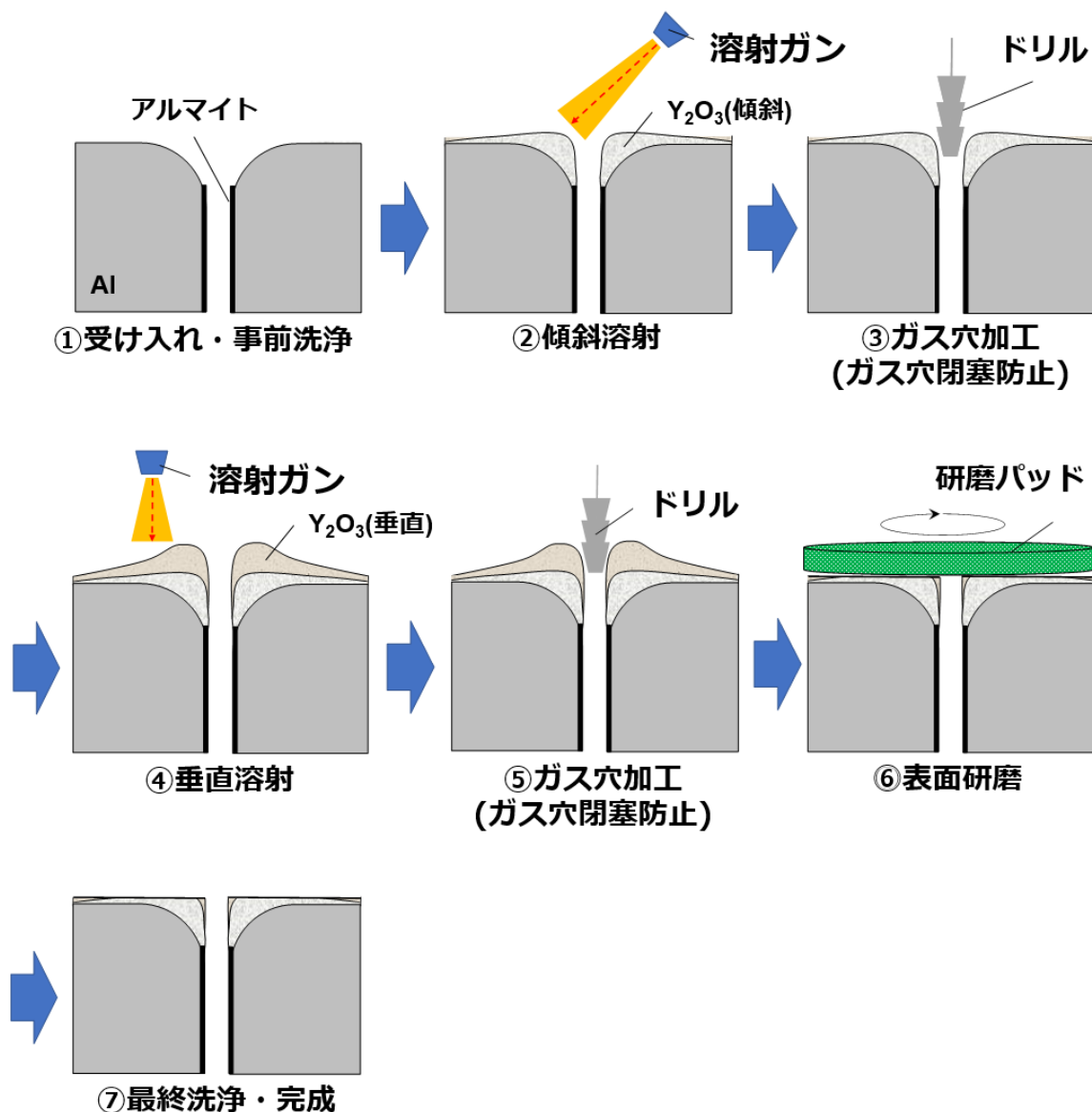


図 5.5 上部電極の  $Y_2O_3$  コーティングフロー

作製した上部電極を RIE 装置に実機装着し使用した。作製した上部電極を RF 印加時間 1000、2200、5200 時間まで使用した上部電極のガス穴側壁部消耗量を確認するため、機械加工によりガス穴部を切り出し、SEM(TM3000、Hitachi High-Technologies)で断面観察を実施した。

### 5.3 実験結果と考察

図 5.4 で示したサンプルに角度溶射を実施し SEM による断面観察を実施した。図 5.6 に  $Y_2O_3$  コーティング膜厚の測定結果を示す。測定位置は Al 平坦部を基準として、0 $\mu$ m、600 $\mu$ m、900 $\mu$ m 下の位置の  $Y_2O_3$  コーティング膜厚を測定した。

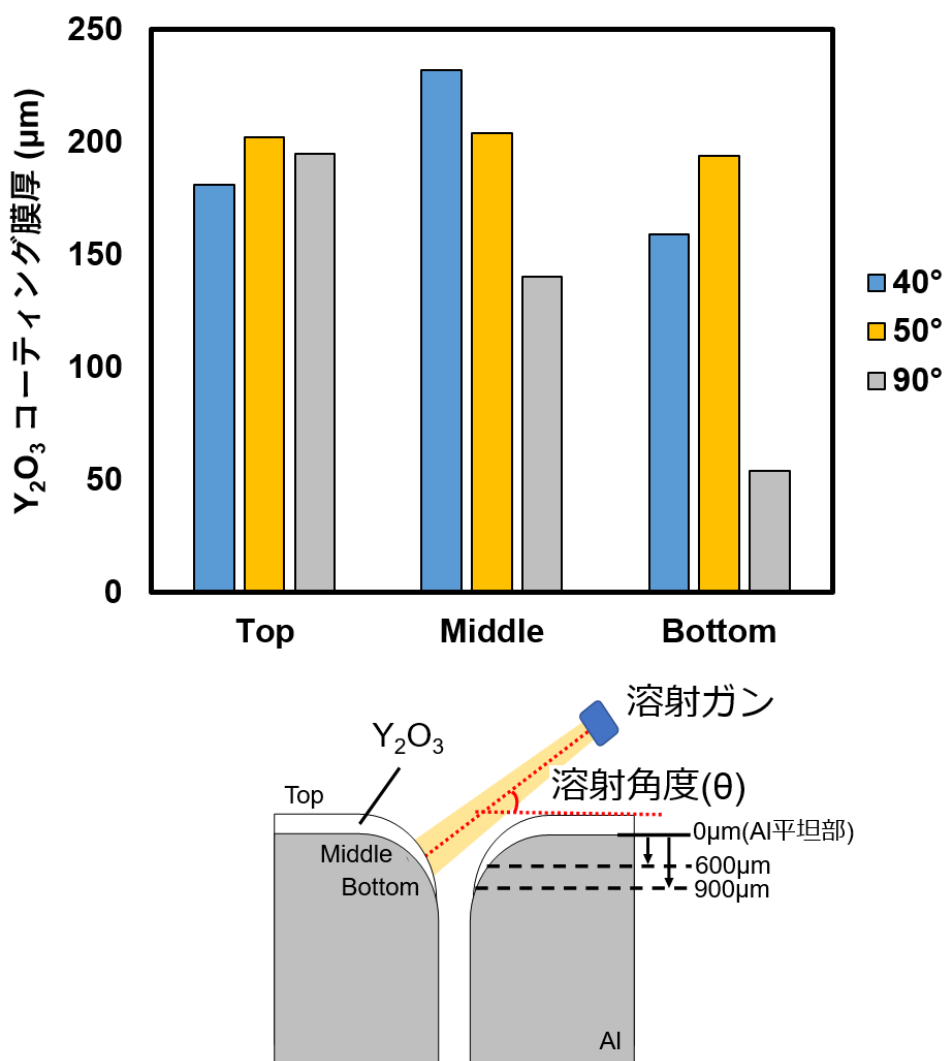


図 5.6 傾斜溶射後の  $Y_2O_3$  コーティング膜厚と溶射イメージ

図 5.6 の結果から溶射角度  $90^\circ$  は、Top 部で  $Y_2O_3$  コーティング膜厚が厚く Middle、Bottom とガス穴内部に入るほど膜厚が薄くなることが分かった。溶射角度を傾けると Middle、Bottom 部の  $Y_2O_3$  コーティング膜厚が溶射角度  $90^\circ$  に比べて厚くなる。APS 法は、大気圧プラズマ中に原料である粒子を噴出し、基材にコーティングする手法であるため基材の形状により堆積速度が異なる。その理由を図 5.7 に示す。上部電極の Al 基材平坦部の Top 部では、APS 法で噴出する  $Y_2O_3$  粒子はすべて垂直にコーティングされるため堆積速度は大きくなる。ガス穴部は基材に傾斜があるため、 $Y_2O_3$  粒子の跳ね返りなどによりガス穴側壁部では堆積速度が小さくなる。傾斜溶射の場合は、ガス穴側壁部に対してほぼ  $90^\circ$  に近くなるためガス穴側壁部の堆積速度が大きくなるがガス穴が閉塞する可能性がある。しかし、上部電極の Al 基材平坦部の Top 部では  $Y_2O_3$  粒子の跳ね返りなどにより、堆積速度が小さくなったと考えられる。

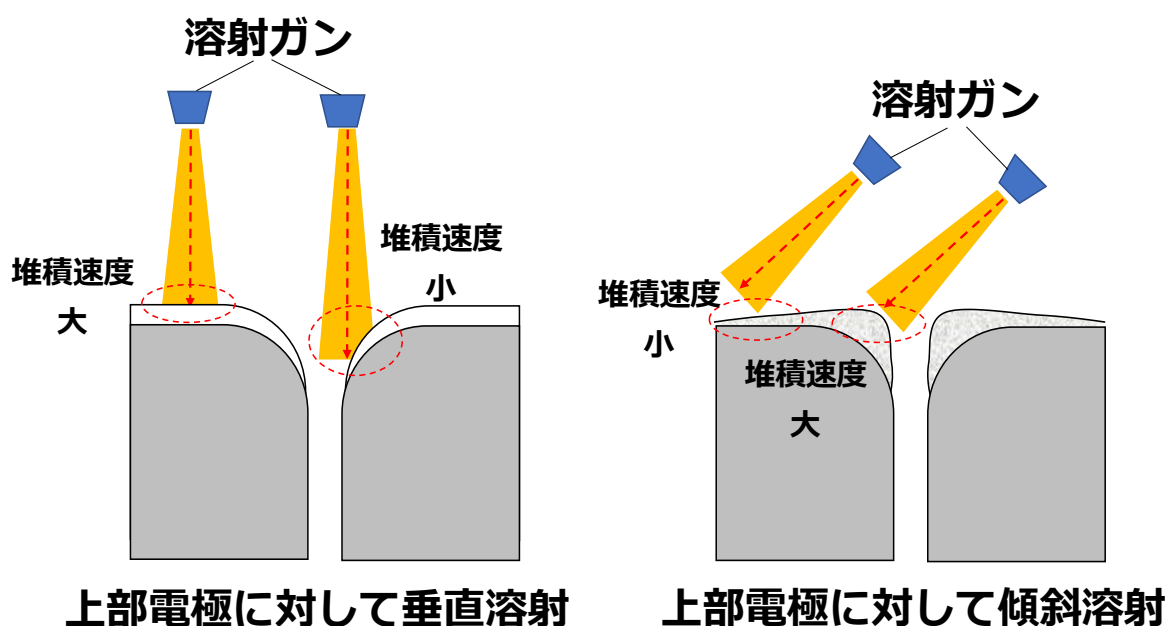


図 5.7  $Y_2O_3$  コーティング膜の堆積速度差イメージ

次に、図 5.5 に示した上部電極の  $Y_2O_3$  コーティングフローにより作製した上部電極を RIE 装置に装着し、RF 印加時間 1000、2200、5200 時間使用したガス放出穴断面を観察した。図 5.8 に従来品と改善品のガス放出穴 SEM 画像を示す。

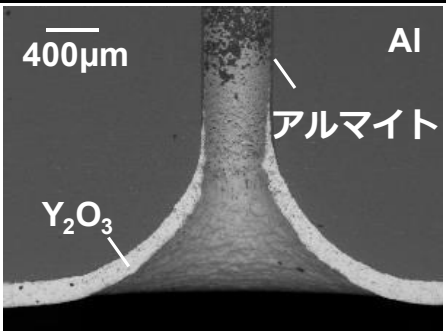
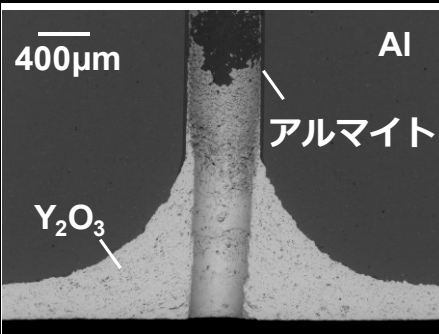
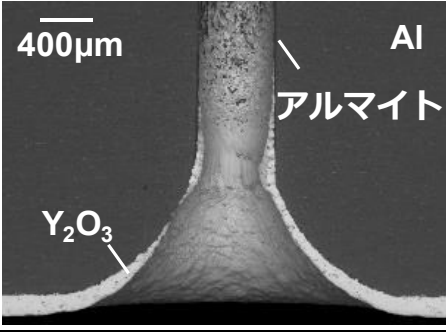
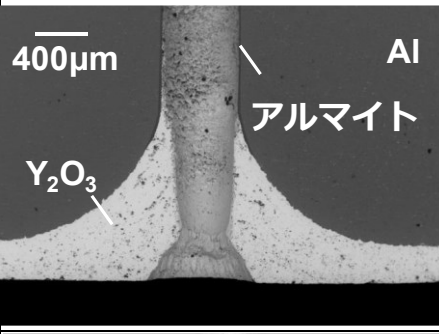
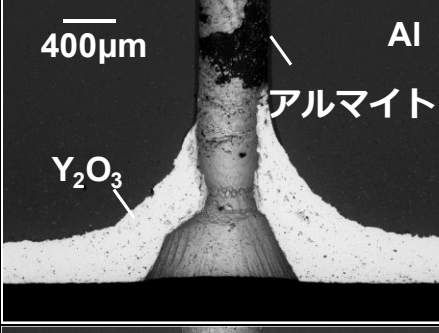
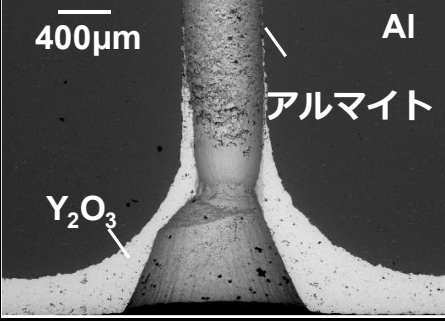
RF印加時間	従来品	改善品 (ガス穴垂直品)
0時間 (未使用)		
1000時間		
2200時間	使用不可	
5200時間	使用不可	

図 5.8 従来品と改善品のガス放出穴 SEM 画像

従来品は、RF 印加時間 1000 時間で下地の Al が露出してしまい、 $Y_2O_3$  コーティング膜が薄くなるため、プラズマ印加時に耐圧が低下し異常放電が発生するため、上部電極の交換が必要となる。改善品では、RF 印加時間 1000 時間使用しても十分な  $Y_2O_3$  コーティング膜が残っており使用可能である。RF 印加時間 5200 時間まで使用したガス放出穴 SEM 画像を確認しており、 $Y_2O_3$  コーティング膜の残膜量から 6000 時間まで使用可能であることが分かった。

## 5.4 まとめ

本研究では、上部電極の寿命を延ばすため、ガス放出部周辺の  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くし、ガス穴側壁部の垂直化を検討した。

- ・ 上部電極の消耗は、平面部よりガス穴側壁部で大きく  $45^\circ$  から  $75^\circ$  の間で消耗し、 $65^\circ$  で最大となる。
- ・ 傾斜溶射によりガス穴側壁部の  $Y_2O_3$  コーティング膜を厚くすることができる。特に溶射角度  $50^\circ$  ではガス穴側壁部に厚くつけることができる。
- ・ 上部電極のガス穴側壁部の厚膜化と形状垂直化により 5 倍以上長く使用可能

これらの結果は、APS 法の  $Y_2O_3$  コーティング膜の成膜方法を工夫することで、ガス穴消耗の改善を行い上部電極の寿命を延ばすことができることが分かった。今後は、第 4 章で検討した衝撃焼結(CASP)法などのコーティング手法の検証とガス穴形状の適正化でさらなる長寿命化を検討する。

## 参考文献

1. K. Ikeda, *J. Plasma Fusion Res.*, 93(7), 327 (2017).
2. 唐橋 一浩, 質量分離フルオロカーボンイオンビームによるシリコン酸化膜エッチング表面反応, *表面化学*, 28(2), 60 (2007).
3. 保坂 純男, 鹿又 一郎, 橋本 誠也, イオンビーム加工法によるスパッタ率, 18(11) (1975).
4. 日本電子株式会社, FIBの加工特性 : エッチングレート  
<https://www.jeol.co.jp/applications/detail/566.html>
5. T. Matsumoto, H. Hashiguchi and M. saito, US Patent, US11164726B2 (2021).
6. 沖幸男 監修, 乾保之, 上野和夫, 沖幸男, 杉江他曾宏, 袖岡賢, 高谷泰之, 富田友樹 共著, *溶射技術入門(三訂版)*, 一般財団法人 日本溶射学会



## 第6章 エッチング速度と表面粗さの多結晶シリコン結晶方位の影響

### 6.1 はじめに

本章では第1、2章で述べたように、反応性イオンエッチング(RIE)で使用するシリコン(Si)部品は、高アスペクト比加工を行うため、上部電極の寸法は大きくする必要があり、そのため500mm $\Phi$ 以上のサイズの部品については多結晶Siを用いるため、多結晶Siのエッチングレートと表面粗さに対する結晶方位の影響を調べた結果を述べる。

従来の上部電極には、アルミニウムまたはカーボンベースの材料が使用されてきた。しかし、これらの材料にはアルカリ金属や重金属などの不純物が含まれている。これらの材料からRIE処理中生成された粒子は、ウエハー上に落下し、エッチングを阻害するため、配線ショートなどの不良を引き起こす[1,2]。この解決策としてSiは非常に高純度で、従来の材料よりも汚染が少ないため、上部電極の材料に使用される。また、Siとフロロカーボンガスとの反応により、揮発して排気されるため、パーティクル発生を抑制できる。単結晶Siの主な結晶方位は(100)、(110)、(111)であり、結晶方位によってエッチング速度が異なるため、マイクロマシンの分野にも応用されている[3]。また、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液でエッチングした単結晶Siの表面粗さは、式田らによって結晶方位に依存することが報告されている[4]。さらに電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマを使用したSi基材のエッチング速度は、佐々木らによって(111) < (110) < (100)であることが報告されている[5]。しかし、第2章の図2.11で述べたように電極に誘導される自己バイアス電圧は電極面積に依存し、大きな自己バイアスが発生する。また、RIEは高アスペクト比加工となるため、300mm $\Phi$ ウエハーの加工には大きな上部電極が必要となる[6]。そのため、500mm $\Phi$ を超える上部電極には多結晶Siを使用している。

多結晶 Si は、太陽電池の原料としても使用されている。結晶欠陥は太陽電池の特性を劣化させるため、品質改善の研究が活発に行われている[7-9]。多結晶 Si は通常、鑄造法で製造されている。一方、半導体分野では、MOS-FET のゲート電極に多結晶 Si が使用されており、選択性の高いエッチングの研究が行われている[10-13]。しかし、ほとんどの研究は半導体デバイスの製造プロセスに関するものであり、RIE 装置の部品への多結晶 Si の適用はまだ報告されていない。

本研究では、RIE 装置の部品に使用する多結晶 Si の結晶方位、粒界によるエッチング速度、および表面粗さの関係を調べた。RIE プロセスでは、通常、部品消耗によるエッチング速度の変動や、チャンバーライナーに反応生成物が堆積し、パーティクル発生の原因となるため、定期的にメンテナンスが行われる[14]。そのため、エッチング速度が遅く、表面粗さの変化が少ない多結晶 Si の部品への適用可能性を検討した。

## 6.2 実験方法

表 6.1 に、多結晶 Si のサンプルをまとめて示す。サンプル 1 は部品そのものから切り出され、他のサンプルは日本と韓国のベンダーから提供された。高さ 20mm、幅 20mm、長さ 2mm に加工したサンプルを用いて実験を行った。

表 6.1 多結晶 Si のサンプルリスト

	原料入手先	抵抗値
サンプル 1	パーツから切り出し	Unmeasured
サンプル 2	ベンダー 1	1 - 10 $\Omega$ cm
サンプル 3	ベンダー 2	1 - 10 $\Omega$ cm
サンプル 4	ベンダー 3	1 - 10 $\Omega$ cm
サンプル 5	ベンダー 4	1 - 10 $\Omega$ cm

実験手順は、RIE プロセスでのプラズマ損傷による多結晶 Si の表面状態の変化を加速するために、各サンプルを Si ウエハーに接着し、繰り返しプラズマ暴露した。プラズマ装置には、ラムリサーチ株式会社製の Exelan-FlexGX を使用した。この RIE 装置は、2MHz、27MHz、60MHz の RF 電源を備えた容量結合プラズマを用いている。

表 6.2 に、プラズマ曝露条件をまとめて示す。プラズマ曝露は、20 回繰り返した。通常、RIE プロセスではウエハーエッチング後に反応生成物などが付着しパーティクルとなるため、チャンバークリーニングが必要である。条件 1 と 2 はウエハーのエッチング条件であり、条件 3 はチャンバークリーニング条件である。条件 1 では、フッ素カーボン(C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)、ジフルオロメタン(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、および酸素(O<sub>2</sub>)の混合ガスを使用し、SiO<sub>2</sub> 膜や SiN 膜をエッチングする。条件 2 では、O<sub>2</sub> ガスとアルゴン(Ar)ガスを使用し、条件 1 で堆積したウエハー上の反応生成物を除去する。条件 3 では、O<sub>2</sub> ガスを使用してチャンバー内をクリーニングする。使用する RF 電源は、自己バイアス電圧とプラズマ密度を個別に制御可能である。

表 6.2 RIE 条件

RIE パラメータ	条件 1	条件 2	条件 3
処理時間 (sec)	1680	50	120
圧力 (mTorr)	40	50	600
60 MHz RF Power (W)	2400	400	2000
27 MHz RF Power (W)	0	300	0
2 MHz RF Power (W)	12500	800	1000
Power モード	Pulsing	Pulsing	Continuous
Duty Cycle (%)	40	50	-
C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> 流量 (sccm)	54	0	0
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> 流量(sccm)	50	0	0
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 流量(sccm)	93	0	0
SF <sub>6</sub> 流量(sccm)	5	0	0
Ar 流量(sccm)	0	200	0
O <sub>2</sub> 流量(sccm)	100	20	2000

エッチング量は、RIE 処理前後の重量変化から算出した。RIE 処理前後の表面粗さは、ポータブル表面粗さ測定器(HANDYSURF+35、東京精密株式会社)で測定した。結晶方位は、電子後方散乱回折(EBSD)法(JSM-6500F、JEOL Ltd.)を使用して評価した。結晶方位を解析する手法は、X 線回折(XRD)が多用されるが、位置分解能が 100 $\mu$ m 程度であり、測定領域内の平均値が算出されるため結晶方位の分解ができない問題がある。それに対して EBSD 法は、位置分解能が 50nm 程度で非常に優れた空間分解能により、異なる結晶粒間の結晶方位と結晶構造を分析できる方法である[15,16]。測定条件は、加速電圧 15.0kV、照射電流 16 nA、サンプル傾斜 70度、測定間隔 50  $\mu$ m/Step で測定した。また、多結晶 Si の表面形態を SEM(JCM-7000、日本電子株式会社)で観察した。

### 6.3 実験結果と考察

図 6.1 に、EBSD によって測定した結晶方位マップを示す

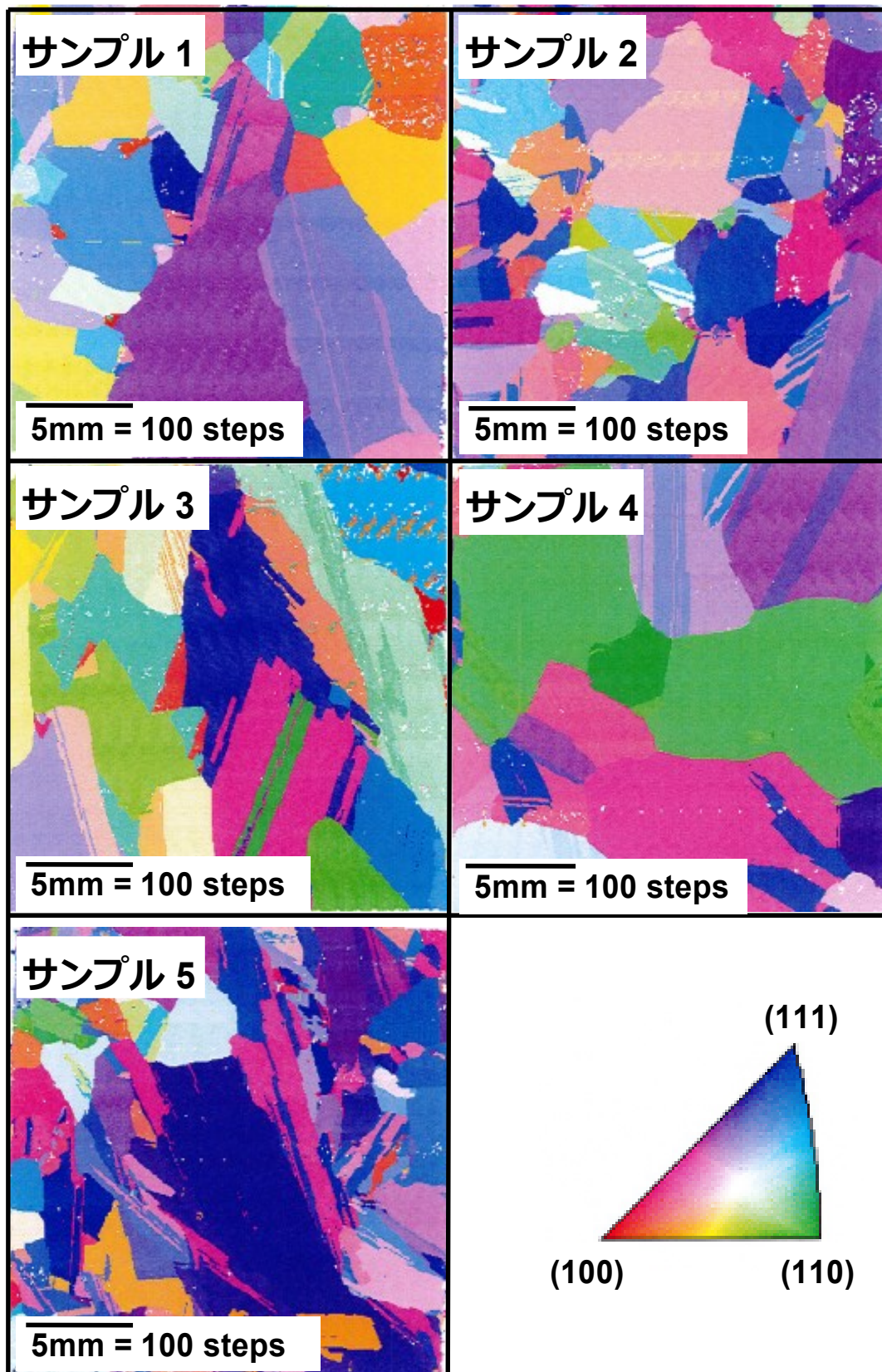


図 6.1 結晶方位マップ

サンプルでは、粒子サイズ、粒界長、結晶方位を示す色の違いが見られる。表 6.3 に、結晶方位マップから得られた結晶方位、粒子粒サイズ、および粒界長をまとめて示す。結晶方位については、サンプル 3 と 4 で(110)の配向が強く、サンプル 5 で(111)の配向が強い。また、サンプル 1 の平均結晶粒サイズが最も大きく、サンプル 2 の平均粒子サイズは最小であった。さらに、サンプル 4 の最大粒径が最も大きく、サンプル 2 の最大粒径が最も小さくなっている。粒界長は、サンプル 5 が最も長く、サンプル 1 が最も短い。これらの違いは、多結晶 Si の製造工程の違いと考えられる。

表 6.3 EBSD 法測定結果

	結晶方位(%)			平均結晶粒	最大結晶粒	粒界長さ
	(100)	(110)	(111)	サイズ(μm)	サイズ(μm)	(cm)
サンプル 1	6	11	13	4858	9750	54.5
サンプル 2	3	6	22	3124	6750	88.6
サンプル 3	6	35	20	4416	7250	79.4
サンプル 4	0	40	8	4726	8250	62.9
サンプル 5	4	2	47	3140	8250	114

表 6.4 に、プラズマ曝露前後の重量変化をまとめて示す。また、図 6.2 は、プラズマ曝露前とプラズマ曝露前後のサンプルの重量損失によって規格化した重量を示す。各サンプルの重量変化はわずかであるが、サンプル 4 とサンプル 5 は、それぞれ最大の重量変化と最小の重量変化となった。

表 6.4 プラズマ暴露前後の質量変化量

	プラズマ暴露		重量減少率
	前 (g)	後 (g)	(%)
サンプル 1	1.8702	1.8318	2.05
サンプル 2	1.8184	1.7806	2.08
サンプル 3	1.8135	1.7763	2.05
サンプル 4	1.7491	1.7080	2.35
サンプル 5	1.7747	1.7402	1.94

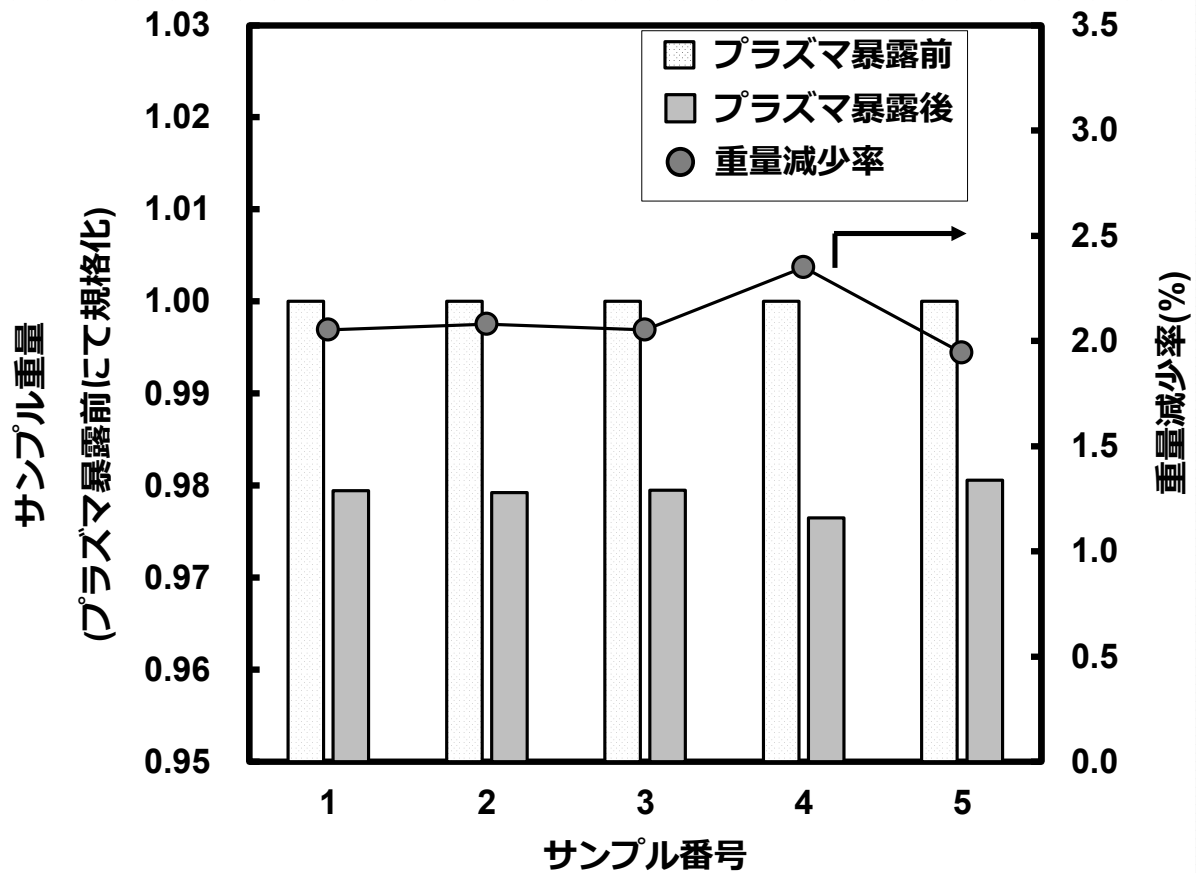


図 6.2 プラズマ暴露前で規格化した重量変化

図 6.3 に、EBSD 法で測定した結晶方位と重量変化の関係を示す。Si(100)の結晶方位の割合は全サンプルで 6%以下であり、エッチングレートと Si(100)の結晶方位との関係が確認されなかった。また、Si(110)結晶配向の割合の増加に伴い、エッチングレートが増加することがわかった。Si(110)配向が強いサンプルは、より高いエッチングレートを示した。さらに、Si(111)結晶配向の割合が増加すると、エッチングレートが減少することもわかった。Si(111)結晶方位 8%と 47%を比較すると、47%のエッチングレートは 84.7%低下した。多結晶とは、微小な単結晶が集まったものであるため、Si(111)結晶方位の割合が増加したことでエッチングレートに影響を与えたと考えられる。

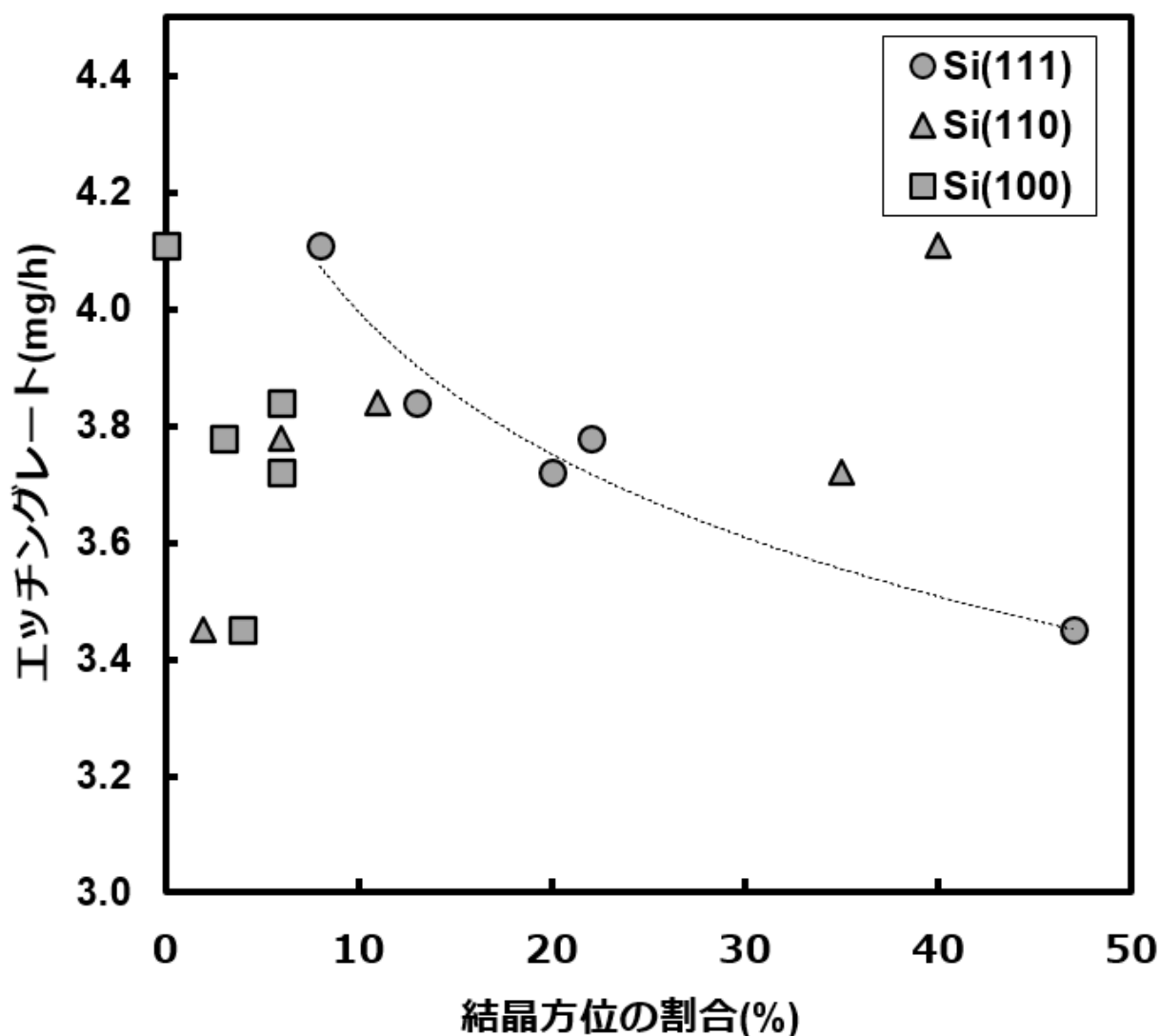


図 6.3 結晶方位とエッチングレートの関係



この結晶方位とエッチングレートの結果は、最表面 Si のタングリングボンド数の違いにより説明される[17]。図 6.4 に各結晶方位における Si 原子結合状態を示す。

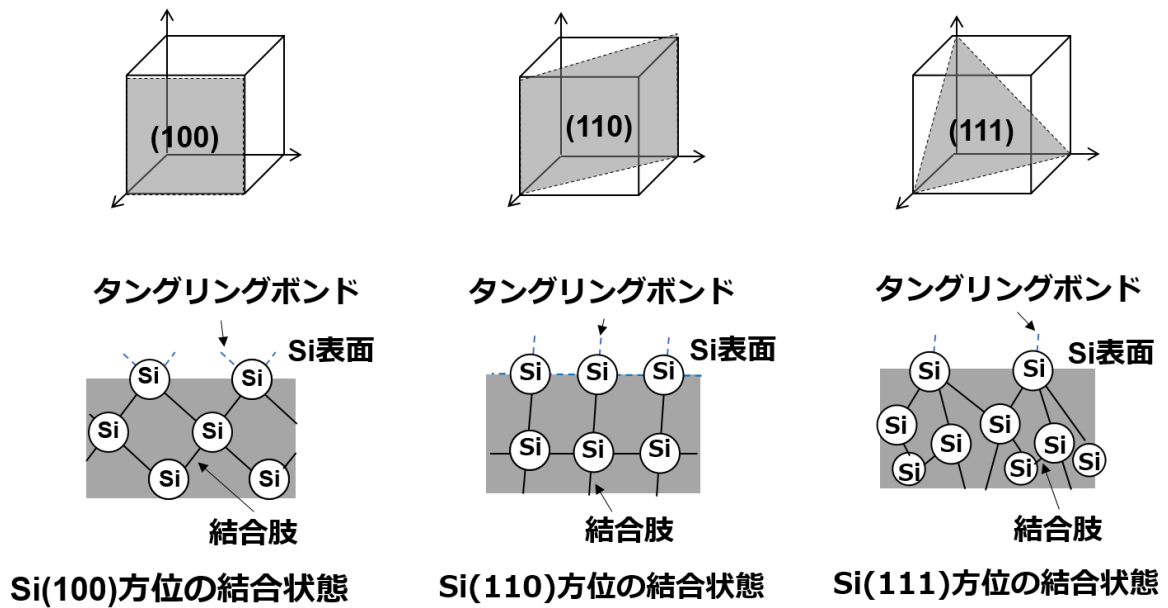


図 6.4 各結晶方位における Si 原子結合状態

Si 結晶方位によるエッチングレートの違いは、最表面 Si 原子のタングリングボンドの数が多きほどフロロカーボンガスと反応しエッチングレートが大きくなる。例えば、Si(100)原子 1 つのタングリングボンドの数は 2 本に対して、Si(111)原子 1 つのタングリングボンドの数は 1 本であるためエッチングレートが小さくなる。また、Si(110)原子 1 つのタングリングボンドの数は、1 本であるが最表面の結合枝が反応に寄与するためエッチレートの Si(111)より大きくなったと考えられる。したがって、多結晶 Si の結晶方位 Si(111)の割合が多いと、タングリングボンドの数が少なくなるため、フロロカーボンガスとの反応が少なくなり、エッチングレートが遅くなったと考えられる。

表 6.5 に、プラズマ曝露前後の表面粗さの変化をまとめて示す。また、図 6.5 にプラズマ曝露前で規格化した表面粗さの測定結果を示す。

表 6.5 プラズマ曝露前後の表面粗さの変化

	プラズマ曝露		表面粗さの変化率
	前 (μm)	後 (μm)	(%)
サンプル 1	0.5350	0.1655	69.1
サンプル 2	0.5963	0.2663	55.3
サンプル 3	0.8630	0.2490	71.1
サンプル 4	0.1270	0.0178	86.0
サンプル 5	0.8415	0.3488	58.6

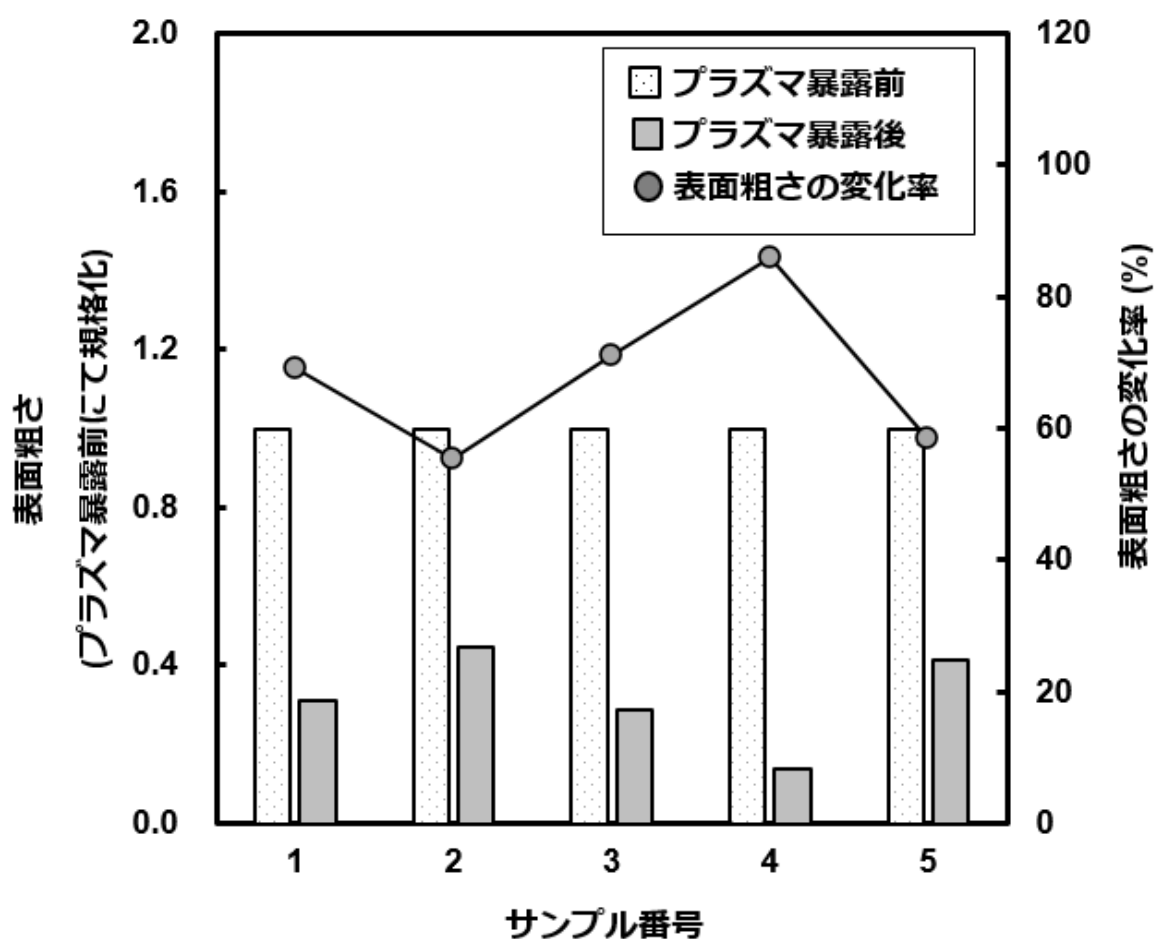


図 6.5 プラズマ曝露前で規格化した表面粗さの変化

すべてのサンプルでプラズマ曝露後に表面粗さが減少した。サンプル4は表面粗さが最大の変化を示し、サンプル2は最小の変化を示した。

図 6.6 に、表面粗さと結晶方位の割合との関係を示す。Si(100)の結晶方位の割合は6%以下であり、表面粗さと Si(100)の結晶方位との相関はない。Si(110)結晶配向の割合が増加すると、表面粗さが減少することがわかった。また、Si(111)結晶方位の割合が増加すると、表面粗さが増加することもわかった。

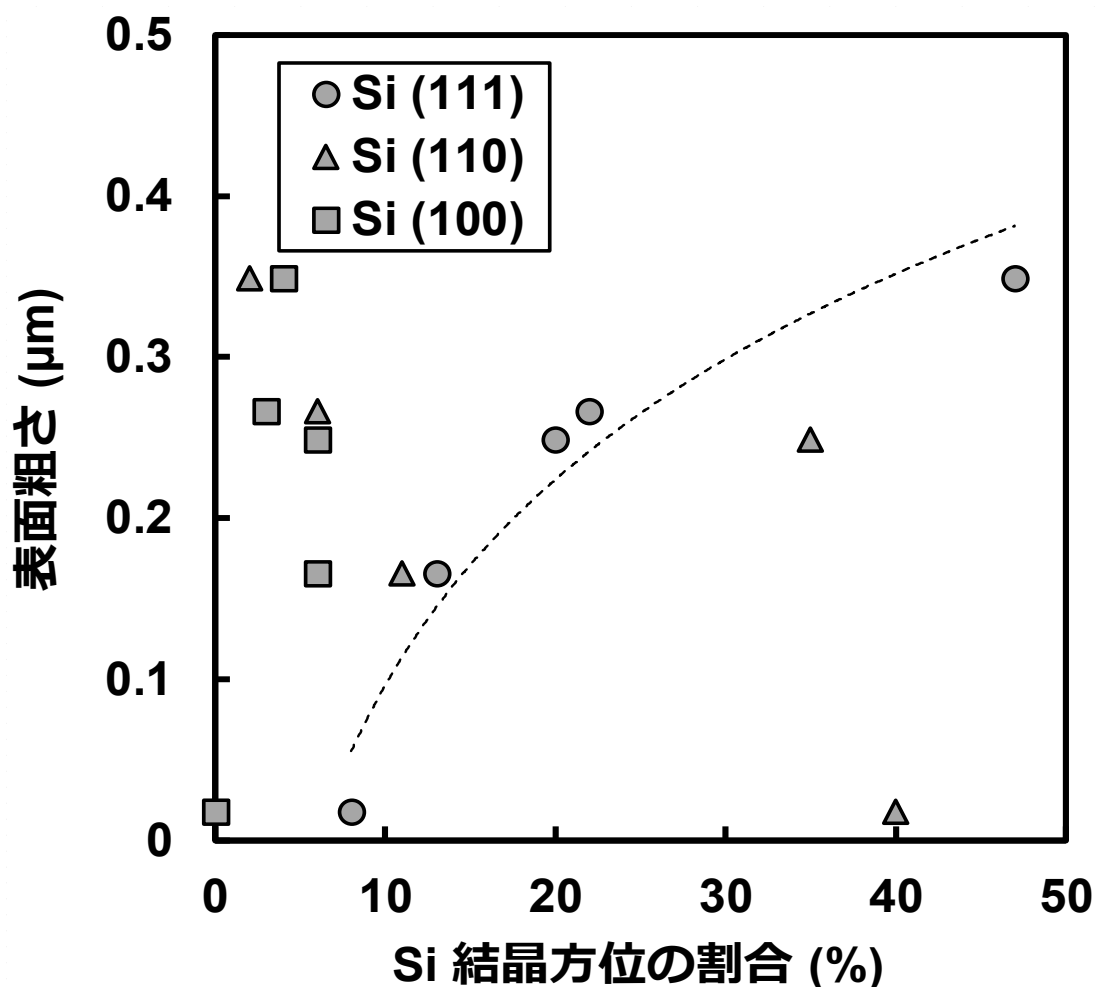


図 6.6 結晶方位と表面粗さの関係

Si(111)結晶方位が8%と47%のサンプルを比較すると、47%の表面粗さは19倍大きい結果となった。Si(111)の結晶方位は他の結晶方位に比べてエッチングレートが小さいため、表面粗さが増していると考えられる。Si 結晶方位と表面粗さの関係については、ウェットエッチングで結晶方位により表面形状が異なることが

先行研究で報告されており、薬液種類、濃度によっても変化することが示されている[4]。本研究で使用した RIE 条件では、Si(111)結晶方位が増加すると表面粗さが増加した。今後、本研究で使用した RIE 条件での表面粗さ増加について、結晶方位ごとの表面形状を分析し Si(111)結晶方位が増加すると表面粗さが増加する理由を解析する。したがって、本研究で使用した RIE 条件では、Si(111)の結晶方位が他の結晶方位に比べてエッチングされにくいいため、表面粗さが増加したと考えられる。

図 6.7 に、プラズマ曝露後のサンプル 1 の表面 SEM 画像を示す。多結晶 Si 表面に多くの窪みが観察された。図 6.7 の表面 SEM 画像では、異なるエッチング形状は確認されなかった。表面 SEM 画像についても結晶方位ごとで確認し表面粗さ変化の原因を評価する予定である。

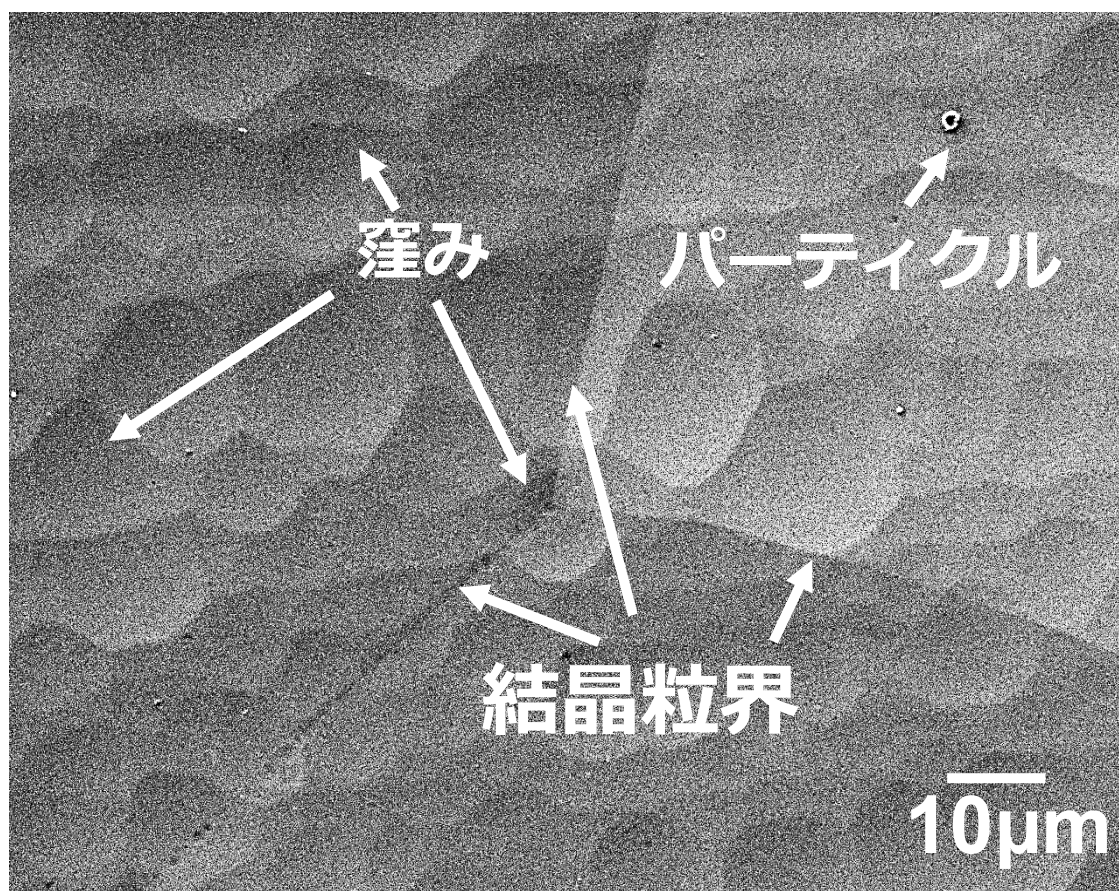


図 6.7 プラズマ曝露後のサンプル 1 の表面 SEM 画像

## 6.4 まとめ

本章では、RIE装置の部品に使用する多結晶Siの結晶方位、エッチングレート、表面粗さの関係を調べた。その結果、下記が明らかになった。

- ・ Si(111)結晶配向が増加するにつれて、エッチングレートが減少
- ・ Si(111)配向の割合が増加すると、表面粗さは増加した。

Si(111)結晶配向が強い多結晶 Si は、長寿命の上部電極に使用可能であることがわかった。今後、RIE装置の部品に使用される多結晶 Si について、Si 結晶方位の割合を制御できる他のプロセスを検討する。

## 参考文献

1. T. Geshi and M. Takatani, Japan Patent, JP1996-274068A (1996).
2. N. Odashima, M. Mori and S. Kondo Japan Patent, JP1992-073936A (1992).
3. K. Sato, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 51(8), 754 (2000).
4. M. Shikida, T. Masuda, D. Uchikawa and K. Sato, *Sens. Actuator A Phys.*, 90(3), 223 (2001).
5. K. Sasaki, T. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 402 (1998).
6. Y. Okamoto, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 59(7), 161 (2016).
7. K. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 64(7), 682 (1995).
8. L. C. Chuang, K. Maeda, H. Morito, K. Shiga, W. Miller and K. Fujiwara, *Scr. Mater.*, 148, 37 (2018).
9. K. Fujiwara, *Int. J. Photoenergy*, 2012, 16 (2012).
10. C. Lee, B. Graves and M. A. Lieberman, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 16(1), 99 (1996).
11. K. M. Chang, T. H. Yeh, S.W. Wang, C.H. Li and J.Y. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, 45, 22 (1996)
12. K. M. Chang, T. H. Yeh, I. C. Deng, and H. C. Lin, *J. Appl. Phys.*, 80(5), 3048 (1996).
13. K. Hamano, *J. Electrochem. Soc.*, 50(7), 535 (1982).
14. K. Eriguchi Japan Patent, JP1997-36102A (1997).
15. K. Suzuki, H. Oyama and K. Suzuki, *Fuji Electric Journal*, 80(3), 187 (2007).
16. T. Kogure, O. Tachikawa, *J. MINERAL. PETROL. SCI.*, 31(5), 275 (2002).
17. 下川 房男, はじめての精密工学 エッチング技術の基礎, 精密工学会誌, 77(2), 162 (2011)
18. 式田 光宏, シリコン半球による結晶異方性エッチングの加工特性評価, 表面技術, 51(8), 773 (2000).

## 第7章 結論

### 7.1 本研究のまとめと結論

本研究では、フラッシュメモリ製造における反応性イオンエッチング(RIE)装置部材の研究について述べた。フラッシュメモリの3次元化により高アスペクト比加工の重要性が増しており、低圧力、高パワー化のため多くの部品を頻繁に交換する必要があった。今後、さらなる3次元フラッシュメモリの積層数増加に伴い、パーティクルの低減やプロセス再現性の向上が重要となっている。フォーカスリングについては、(1)拡散接合によるフォーカスリングリサイクルの検討を行った。チャンバーライナーについては、(2) 衝撃焼結 (CASP) 法によるプロセス再現性改善とパーティクル低減について検討を行った。RIE 装置の上部電極については、(3)上部電極のガス放出穴の垂直化と(4)多結晶シリコン(Si)のエッチングレートと表面粗さについて Si 結晶方位の影響について検討した。以下に、得られた結果をまとめ、結論を述べる。また、残された課題を述べ今後を展望する。

#### 7.1.1 拡散接合によるフォーカスリングのリサイクル

本研究では、Si よりもプラズマ耐性が高い炭化ケイ素(SiC)のフォーカスリングについて化学気相成長(CVD)法を用いず、熱間等方圧加圧(HIP)法による拡散接合を用いたフォーカスリングリサイクル法の検討を行った。リサイクルフローとして、SiC フォーカスリングは、研削、ドライクリーニング、HIP、大気焼成、水溶液洗浄の一連のプロセスでリサイクルが可能であることを示した。拡散接合を強固に行うためには、接合面の表面粗さを  $0.1\mu\text{m}$  以下にする必要があることが明らかになった。また、RIE 処理で付着したフッ素カーボンと研削プロセスで付着した金属を除去するため、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の大気焼成後に水溶液洗浄を行うことで除去できることがわかった。これらの手法を用いることで、これまでの CVD 法を用いたリサイクル法とは異なる CVD 法を用いないフォーカスリングリサイクル法を確立

することができた。さらにフォーカスリングは、ウエハー近傍に設置させるため金属などがウエハーに付着すると歩留り劣化の恐れがあるが、表面研磨により引張強度を向上させたオリジナルな再生方法である。本研究の成果により、接合面の表面粗さと接合強度に関係があることを明らかにし学術的な意義を確認できた。また、本技術により SiC フォーカスリングのリサイクルを実用化し、産業廃棄物低減と製造コスト削減を両立し工学的に高い技術を開発した。

### 7.1.2 衝撃焼結法によるプロセス再現性改善とパーティクル低減

本研究では、高アスペクト比加工の RIE プロセスで使用される RIE 部品のプラズマ損傷の解決策として、大気圧プラズマ溶射(APS)法と衝撃焼結(CASP)法の技術を使用して、 $\text{YF}_3$  コーティング膜のパーティクル低減とプロセスの再現性を相互に比較した。CASP 法では、エッチング量、表面粗さの変化、表面の原子組成の変化が少なく、表面にクラックなどの欠陥が見られないことが明らかにし学術的な意義を確認できた。また、APS- $\text{YF}_3$  コーティング膜であっても、表面研磨によりコーティングのエッチング量と脱粒率を低下させることができることがわかった。さらに、APS 法を用いたイットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )コーティング膜上に形成された CASP- $\text{YF}_3$  コーティング膜では、粒子の脱粒率を低下させることができる。これらの結果は、CASP- $\text{YF}_3$  コーティングを使用すると、パーティクルを減らし、プロセスの再現性を向上させることができることがわかった。CASP 法は、クラックなどが少なく厚膜化できる手法であり、粒子に  $\text{YF}_3$  を用いたことは初めての試みである。CASP 法を用いた  $\text{YF}_3$  コーティング膜は、本研究により実用化されプロセス再現性とパーティクル低減の両立のため、RIE 装置の上部電極で使用されており、工学的にも高い技術であることが確認できた。



### 7.1.3 反応性イオンエッチング装置の上部電極ガス放出穴の垂直化

本研究では、高アスペクト比加工の RIE 装置で使用される APS 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティングの上部電極ガス放出穴消耗対策として、ガス放出穴垂直化の検討を行った。ガス放出穴垂直化のため、APS 法の溶射角度が  $50^\circ$  のとき、表面およびガス放出穴側壁部に均等に  $Y_2O_3$  コーティング膜が堆積することがわかった。また、表面研磨を用いることで、ガス穴を垂直形状にすることが可能となった。この手法により、上部電極の寿命が 5 倍以上になり部品交換頻度を少なくすることが可能となった。このガス放出穴垂直化の上部電極は、フラッシュメモリ製造の RIE 装置で使用されており、長寿命化により産業廃棄物低減と製造コスト削減を両立し工学的に意義のある技術を開発することができた。

### 7.1.4 エッチング速度と表面粗さの多結晶シリコン結晶方位の影響

単結晶 Si、多結晶 Si は非常に高純度で、フッ素カーボンガスとの反応により、揮発して排気されるため、パーティクルが少なく上部電極の材料として使用されている。また、電極に誘導される自己バイアスは電極面積に依存し、大きな自己バイアスが発生するため、高アスペクト比加工の RIE 装置では、 $500\text{mm}\Phi$  を超える上部電極に多結晶 Si が使用される。RIE プロセスでは、通常、部品消耗によるエッチングレート変動や、チャンバーライナーに反応生成物が堆積し、パーティクルの原因となるため、定期的にメンテナンスが行われる。したがって、RIE 装置の部品に使用される多結晶 Si の結晶方位によるエッチングレート、および表面粗さの関係を検討し、エッチング速度が遅く、表面粗さの変化が少ない多結晶 Si の指針を示した。Si(111)結晶配向が増加するにつれて、エッチング速度が減少することが明らかになった。一方、(111)配向が増加するにつれて、表面粗さは増加した。多結晶 Si のエッチングレートと表面粗さの変動はプロセス再現性に関わるため、結晶方位の制御ができれば工業的な意義がある。

以上述べた通り、本研究の取り組みにおいて、高アスペクト比加工の RIE プロセスで低圧力、高パワーに対応した技術であることを確認した。これらの研究で確立した技術により、3次元フラッシュメモリの高アスペクト比加工 RIE 装置の部品交換頻度が減少により産業廃棄物は低減し、パーティクル低減およびプロセス再現性が向上する手段であることを示した。今後の3次元フラッシュメモリ製造において、積層数の増加により高アスペクト比加工精度は、より高い技術水準を求められるため、パーティクル低減およびプロセス再現性の向上は課題となり本技術を利用することで、フラッシュメモリ製造の歩留り改善に貢献できる。また、本研究はフラッシュメモリに限らず集積化が進む他の半導体デバイスにも応用ができ、さらにディスプレイなど他のデバイスに応用できるため、学術的、工業的な意義のある研究である。

## 7.2 残る課題と今後の展望

今後、ソサエティ 5.0 の実現のため、フラッシュメモリはさらなる低消費電力、かつ高集積化の要求が高まることが予想できる。さらに、フラッシュメモリなどのメモリデバイスは低コストで高品質なものが要求される。特に、3次元フラッシュメモリは積層数の増加で大容量化を実現できることから、RIE 処理への要求は、現在よりも高精度なものが求められる。そのため、より低圧力、高パワー条件の RIE 処理が行われ、パーティクルやエッチングレート変動により部品の交換周期が現状よりも早くなることが予測される。

その解決策として、プラズマ耐性が高くパーティクルが少ない新規材料の開発が求められる。特にフォーカスリングは、消耗により RIE 処理のイオン入射方向に影響を及ぼし交換頻度が高いため、低コストでかつプラズマ耐性が高い材料が望ましい。本研究で報告したフォーカスリングリサイクルは、再生歩留りが 70% 程度であり、HIP 法において図 7.1 に示す課題が残る。再生歩留りを上げるには、

加熱温度の均一性向上と熱膨張によるSiCフォーカスリングずれ防止、脱ガス前処理が必要である。

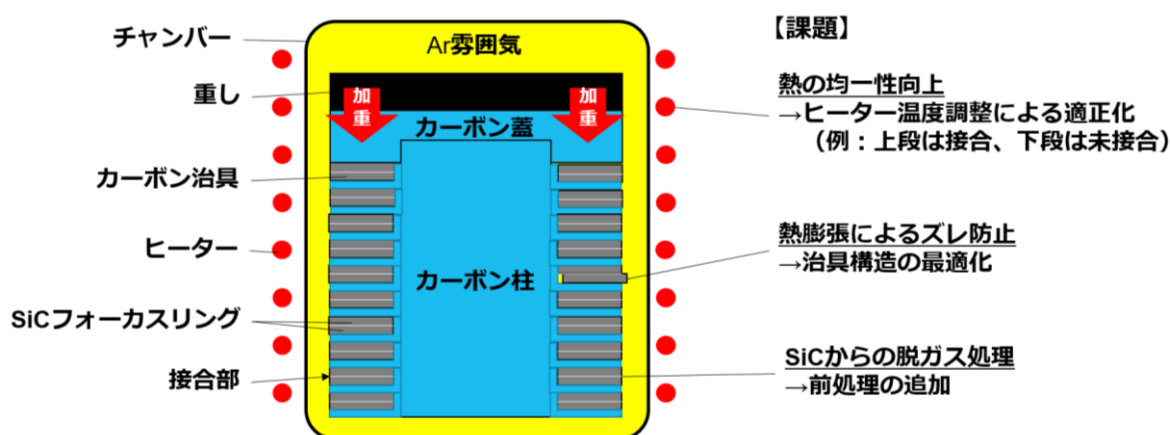


図 7.1 SiC リサイクルフローの課題

また、プラズマ耐性が高い材料の候補として導電性のセラミック  $Y_2O_3$  や酸化マグネシウム(MgO)、SiC に炭化ホウ素( $B_4C$ )を混合した新規材料の開発が行われている。これらの材料は Si よりもプラズマ耐性が高いため、高アスペクト比加工で使用するフォーカスリング材料の候補となる。しかし、半導体デバイス製造に使用する場合、パーティクルやコンタミネーションの問題だけでなく、高アスペクト比加工の RIE 処理では、複雑なプロセスステップで構成されており、熱サイクルによるセラミックスの破損があり、本格的な実用化に至っていない。これらの材料開発は、半導体デバイスメーカーだけでなく他のセラミックメーカーなどと共同で進める必要がある。

一方、チャンバーライナーのコーティングについては、APS 法をさらに改善した手法で、原料である  $Y_2O_3$  粒子をさらに微粒子化し、プラズマジェット出力を高めた緻密なコーティングが使われ始めている。また、パーティクルやエッチレート変動を改善するためには、本研究で報告した CASP 法やサスペンションスプレー(Suspension plasma spray : SPS)法を用いることで、さらなる改善が可能である。さらに近年は、ハイブリッドエアロゾルデポジション(Hybrid Aerosol Deposition :

HAD)法やイオンアシスト蒸着(Ion assist deposition : IAD)法が検討されている。これらのコーティング法は、膜厚は薄い非常に緻密で表面粗さの変動が少ないため、エッチングレートの変動抑制に効果があると期待される。

また、上部電極については、APS 法を用いた  $Y_2O_3$  コーティング膜の上部電極と多結晶 Si の上部電極について述べた。 $Y_2O_3$  コーティング膜の上部電極については、ガス放出穴の垂直化により長寿命化が可能であることを示した。さらに長寿命化するためガス放出穴形状の適正化を行う予定である。また、パーティクル低減およびプロセス再現性を向上させるため、CASP 法を用いて  $Y_2O_3$  や  $YF_3$  のコーティング膜でガス放出穴の垂直化を検討する。一方、多結晶 Si については、結晶方位がエッチングレートと表面粗さに影響することを示した。多結晶 Si の結晶方位の制御手法が開発できれば、高アスペクト比加工用の多結晶 Si 部品を作製できる。今後、多結晶 Si の結晶方位をコントロールできる新たな手法の開発を行う予定である。

## 謝辞

本論文の執筆にあたり、終始懇切なるご指導とご助言を賜りました、芝浦工業大学工学部 電子工学科 (大学院理工学研究科 機能制御システム専攻) 本間哲哉教授に、心から感謝申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり、有益なご教示をいただきました芝浦工業大学工学部 電子工学科 石川博康教授、同 上野和良教授、同 山口正樹教授、ならびに東京工科大学 工学部 電気電子工学科 高木茂行教授に厚く感謝申し上げます。

本研究は、筆者が株式会社 東芝 ストレージ&デバイス社および東芝メモリ株式会社 (現キオクシア株式会社) において、フラッシュメモリ製造における反応性イオンエッチング装置部材の研究開発業務をまとめたものである。研究を進めるにあたり、大学院への入学など十分な機会と環境を与えていただきましたキオクシア株式会社 企画部部長 金高秀海氏、同 第三生産技術部部長 柴克育氏、同 第三生産技術部 プロセス技術第四担当課長 早崎圭氏に深く感謝いたします。また、株式会社ディーエムアール 齋藤誠博士においては、研究を進めるにあたり有益なご指導、ご鞭撻、ならびに暖かい励ましをいただきました。心より感謝いたします。

論文作成全般にわたり、株式会社 東芝 生産技術センター 齋藤玲子博士ならびにキオクシア株式会社 プロセス技術研究開発センター プロセス技術開発第三部 片岡淳司博士には、解析・分析評価において大変お世話になりました。また有益なご助言を賜りましたこと、深く御礼申し上げます。

株式会社アイ・エム・シー 佐藤道雄氏には、手法の評価や量産適用など数々のご支援をいただき、大変お世話になりました。深く感謝いたします。

最後に、いつも私を支えてくれた妻 亜希子の理解と協力に感謝いたします。

## 本研究に関する学会・論文発表

### 1. 学術論文(査読付き)

- (1) T. Matsumoto, J. Kataoka, R. Saito, T. Homma, "Recycling SiC Focus Rings for Reactive Ion Etching Equipment by Insertless Diffusion Bonding using Hot Isostatic Pressing", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 9, 124006, Online, 2020年12月21日
- (2) T. Matsumoto, R. Saito, T. Homma, "Improvement of Process Reproducibility and Particle Reduction for  $YF_3$  Coating by Collision Assisted Sintering Process in Reactive Ion Etching", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 9, 064008, Online, 2020年7月21日

### 2. 学術発表(国内)

- (1) 松本哲之, 本間哲哉, 反応性イオンエッチング装置の上部電極ガス放出穴の垂直化の検討, 第82回応用物理学会秋季学術講演大会, 12a-S401-4, オンライン, 2021年9月12日
- (2) 松本哲之, 本間哲哉, 反応性イオンエッチング装置の単結晶,多結晶シリコン部品のエッチングによる変化, 第82回応用物理学会秋季学術講演大会, 12a-S401-3, オンライン, 2021年9月12日
- (3) 松本哲之, 本間哲哉, SiC フォーカスリングリサイクルのための洗浄方法の検討, 第68回応用物理学春季学術講演大会, 17a-Z04-5, オンライン, 2021年3月17日
- (4) 松本哲之, 本間哲哉, 衝撃焼結法により形成したフッ化イットリウムグレーンサイズと組成がエッチング耐性に及ぼす影響, 第68回応用物理学春季学術講演大会, 17a-Z04-4, オンライン, 2021年3月17日

### 3. 特許

- (1) T. Matsumoto, M. Saito, H. Hashiguchi, USA US2020/0258719A1 Gas supply member, plasma processing apparatus, and method for forming coating films.
- (2) 松本哲之, 斎藤誠, 橋口久志, 特開 2020-129606, ガス供給部材、プラズマ処理装置、およびコーティング膜の形成方法

### 4. その他の学会・論文発表

- (1) T. Matsumoto, R. Ikariyama, M. Saito, “Improvement of Preventing Particle Generation by Using Collision Assisted Sintering Process (CASP)”, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 30(4), 362 (2017)
- (2) T. Matsumoto, R. Ikariyama, M. Saito “Improvement of particle generation in etching apparatus”, 2016 International Symposium on Semiconductor Manufacturing (ISSM), PO-58, 12, Dec, Tokyo, Japan, (2016)