

課題番号 : F-13-NU-0042
利用形態 : 機器利用
支援課題名 (日本語) : プラズマエッチング中のポリマー表面反応解析
Program Title (English) : Analyses of surface reaction on polymeric materials in plasma etching
利用者名 (日本語) : 関根 誠
Username (English) : Makoto Sekine
所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院 工学研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要 (Summary)

超大規模集積回路 (ULSI) は微細化がすすめられている。ULSI 製造工程の絶縁膜加工にはプラズマエッチング技術が用いられているが、エッチングの際にマスクとして用いられる、ポリマー材料であるフォトレジスト表面に生じるラフネスによるパターン崩れや材料選択比が確保しづらいといった問題がある。今後、数 nm 級の精度でエッチング形状を制御するためには材料表面で誘起する反応を詳細に解明する必要がある。本解析では、In-situ 電子スピン共鳴 (ESR) 装置を利用して、プラズマプロセス中にポリマー上に発生するダングリングボンド (DBs) に着目し、その表面反応に与える影響について詳細な検討を行ってきた。その結果、ポリマー上に発生する DBs の実時間計測と DBs の同定に成功した。

2. 実験 (Experimental)

本研究では、ESR キャビティにガスを流通させ、サンプルを設置して、上流部で μ 波プラズマを生成して、ラジカルや光照射を施した。プラズマ処理中に発生する DBs を実時間その場観察した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

CF₄ プラズマ照射前、照射中並びに照射後におけるポリメチルアクリル酸 (PMMA) ポリマーの ESR 信号が得られた。プラズマ照射中に急峻なピークを複数持つ信号が観測される。これらは数値計算の結果から、それぞれアモルファスカーボン (a-C) DBs、フッ素近傍の a-C DBs、メトキシラジカル、主鎖切断型ラジカル、アルキルチェーンラジカルの 5 つの DBs の重畳信号であることがわかった。まず、PMMA のポリマーチェーン上でボンド切断されれば、主鎖切断型ラジカルの形で、C の DB が生成する。その一方で、PMMA の側鎖でメトキシラジカルの生成や側鎖のメチル基やメタクリル基が遊離すれば、それらのラジカ

ルとして検出される。これが複雑に生じることでアモルファス上の C-DB もまた生成したことがわかった。さらに興味深いことに、気相からは CF₄ プラズマであることから F の供給がなされ、その F との相互作用が見られた信号も検出される。プラズマ照射時に発生したこれらラジカルの動力学を解析し、プラズマプロセスが PMMA に与える影響を詳細に観察することができた。また、プラズマ照射後には、生成された DB が再結合等により消失する。この反応過程でも PMMA の変性やエッチングに係わる化学反応に係わっており、DBs の消滅から有益な情報がえられることわかった。

4. その他・特記事項 (Others)

- ・利用装置名 : In-situ 電子スピン共鳴 (ESR)
- ・担当 : 名古屋大学プラズマナノ工学研究センター堀勝
- ・参考文献

[1] K. Ishikawa, et al., J. Phys. Chem. Lett. 2, 1278 (2011).

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

- ・ Y. Miyawaki, et al., Dry Process Symposium 2013, Aug. 29 - 30, 2013, (Oral), B-3
- ・ 王浩然他、第 74 回秋季応用物理学会学術講演会 (9/16 ~20, 2013)、18a-C2-6.
- ・ Y. Miyawaki, et al., 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Mar. 2-6, 2014

6. 関連特許 (Patent)

なし。