

O₂-GCIB とアセチルアセトンによる SiNx 膜原子層エッチングプロセスの 反応機構の検討

Reaction mechanism of atomic layer etching process of SiNx film using O₂-GCIB and acetylacetone

兵庫県立大工, °竹内雅耶, 藤原怜輝, 山下大晴, 豊田紀章

Univ. of Hyogo, °Masaya Takeuchi, Reki Fujiwara, Taisei Yamashita, Noriaki Toyoda

E-mail: m_takeuchi@eng.u-hyogo.ac.jp

【序論】 溶液セルを用いた溶液の XPS 測定は、電池や触媒などの分野で強力な分析ツールとなる。その溶液セルの最重要パーツは、液体から光電子を取り出すための光電子透過窓であり、先行研究では SiNx 膜が利用されている¹。SiNx 膜を数 nm までの極薄化することで高感度な分析が可能になるが、同時に溶液封止のために一気圧以上の耐圧性が要求される。我々は、低損傷エッチングが可能なガスクラスタイオンビーム (GCIB) と原子層エッチングプロセス (Atomic layer etching; ALE) を組み合わせ、SiNx 膜の機械特性を保持したまま原子層レベルで膜厚制御可能なプロセス開発に取り組んできた²。本研究では、反応性ガスとしてアセチルアセトン (acetylacetone; acac)、反応層の除去源として O₂-GCIB を用いた SiNx 膜の ALE プロセスを実証し、SiNx 膜表面に対する acac の反応層形成および O₂-GCIB 照射による反応層除去機構の検討を行う。

【実験・結果】 本実験の ALE プロセスは、Si 基板上の成膜された SiNx 膜に acac ガスを曝露後、acac ガスの排気、O₂-GCIB 照射により行われる。ここで acac ガスの曝露時間を 10 s、acac ガスの分圧を 1.0×10^{-3} Pa、O₂-GCIB の運動エネルギーは 5 keV とした。上記のプロセスを 1 サイクルとし、数百サイクル繰り返したあと段差計によりそのエッチング深さを測定し、1 サイクルあたりのエッチング深さ (Etching per cycle; EPC) を算出する。その結果、O₂-GCIB の dose 量が 1.0×10^{14} ions/cm² 以上でエッチングの自己停止が起き、その EPC は約 0.4 Å であった。これより O₂-GCIB と acac を用いることで SiNx 膜に対して ALE プロセスが実行されている事が確認された。

次に各ステップにおける表面状態を XPS で評価した。Fig. 1 (a)は未照射 SiNx 膜、Fig. 1 (b)は O₂-GCIB 照射後、Fig. 1 (c)は O₂-GCIB 照射後に Ar-GCIB 照射を行ったもの、Fig. 1 (d)は O₂-GCIB 照射後 acac を導入しながら Ar-GCIB 照射した SiNx 膜の XPS 測定結果である。O₂および Ar-GCIB の加速エネルギーは 5 keV、照射量は 1.0×10^{15} ions/cm² である。Fig. 1 (b)より O₂-GCIB 照射後の SiNx 膜表面は SiO₂ のピーク位置 (103.4 eV) にシフトし酸化層の形成を示した。この表面に Ar-GCIB 照射後の Fig. 1 (c)では Fig. 1 (b)と形状に変化はなく表面酸化層が残存している。一方、acac 雰囲気

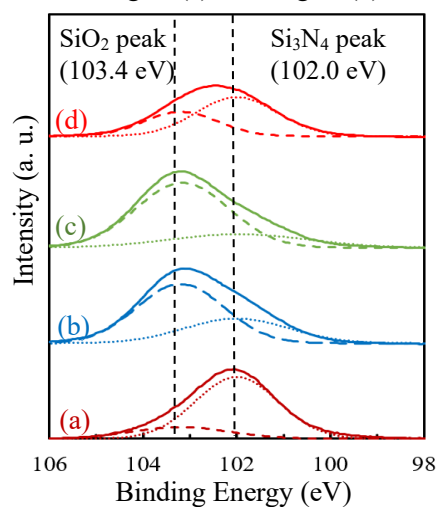


Fig. 1 XPS spectra at each condition. (a) Original SiNx, (b) O₂-GCIB irradiation, (c) Ar-GCIB irradiation after O₂-GCIB irradiation, (d) Ar-GCIB irradiation with acac vapor after O₂-GCIB irradiation

気で Ar-GCIB を照射した Fig. 1 (d)では Si₃N₄ のピーク位置 (102.0 eV) の方向へシフトしており、acac が SiNx 表面に形成された酸化層に吸着・反応し、除去されると考えられる。これらの結果から、O₂-GCIB と acac を用いた SiNx 膜の ALE は、O₂-GCIB 照射による SiNx 膜表面の酸化 (Fig. 2 (a))、その酸化層への acac ガスの吸着 (Fig. 2 (b))、O₂-GCIB 照射による反応層の除去 (Fig. 2 (c)) を繰り返して進むと考えられる。講演ではこの反応プロセスの詳細について定量的に議論する。

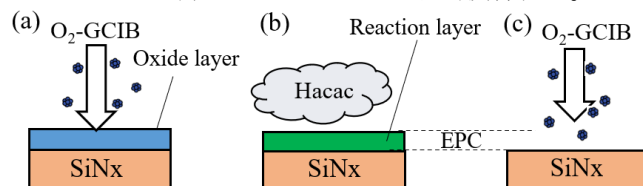


Fig. 2 Etching mechanism of the ALE process

[1] R. Endo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, (2019).

[2] 竹内雅耶 他, 第 83 回 応用物理学会秋季学術講演会 22p-C205-6 (2022)