

氏名	神 好人
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 8961 号
学位授与年月日	平成 31年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	ECR プラズマ流を用いた高精度加工技術の研究

主査	筑波大学教授	博士(工学) 末益 崇
副査	筑波大学教授	理学博士 黒田 眞司
副査	筑波大学教授	博士(工学) 大野 裕三
副査	筑波大学教授	博士(工学) 柳原 英人
副査	物質・材料研究機構	博士(工学) 鶴岡 徹

## 論 文 の 要 旨

審査対象論文は、電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance; ECR)により生じたプラズマを、高精度加工技術に応用することを目的とする。第 1 章では、本研究の背景と目的が述べられている。1980 年台に発明された ECR プラズマは、高密度かつ低エネルギーのプラズマを利用できるため、高精度加工を実現する上で多くのメリットを有する技術と考えられてきた。しかし、ECR プラズマの発生には、マイクロ波と磁場を同時に印加する必要があり、制御パラメータが多く装置構成も複雑であるため、生産現場への導入が進んでいなかった。そこで、本研究では、ナノメートル級の高精度エッチング技術と成膜技術への ECR プラズマの適用性を検討すると述べられている。

第 2 章では、ECR プラズマの生成原理が説明されていて、一般的な容量結合型プラズマや誘導結合型プラズマと比べられている。ECR プラズマでは、プラズマ生成に電極が不要なため、コンタミネーションが抑制できるとともに、低ガス圧で高密度かつ低エネルギーのプラズマを生成できる特徴があると説明されている。

第 3 章では、ECR プラズマを用いたエッチング加工として、ECR プラズマ流からの中性粒子流の抽出とその加工への適用について述べられている。

第 4 章では、ECR プラズマエッチングを用いたデバイス応用への取り組みとして、GaAs-MESFET 用ゲート電極(WSiN)の高精度エッチングと、エッチングの終点検出法について述べられている。特に、組成の異なる  $W_{0.77}Si_{0.13}N_{0.1}/W_{0.50}Si_{0.13}N_{0.37}$  の 2 層構造からなるゲート電極を、100nm 幅の垂直性を保ったまま、アンダーカットすることなく異方性エッチングすることに成功したこ

とが述べられている。このようにして作製した MESFET の遮断周波数は 131GHz に達したことから、GaAs にダメージを与えることなくエッチングが行えたといえると説明されている。このようなエッチングに成功したのは、0.01Pa 程度の分子流領域の高真空下でプラズマを生成できることで、イオンの指向性を極限まで高められたためと説明されている。

第 5 章では、ECR プラズマを用いたスパッタ製膜技術について述べられている。金属酸化膜を成膜する場合、導入する酸素流量によって成膜速度が大きく異なるメタルモードと酸化物モードの 2 つのモードが現れることを明らかにしている。その原因として、金属ターゲット表面の酸化状態が関係していることを示している。また、この方法で成膜した  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜は、Si 基板と同様の平坦性をもち、8 インチの基板サイズで膜厚揺らぎが 1.5% 以内、屈折率の揺らぎが 1.3% 以内と、極めて均一な製膜が出来たことが示されている。

第 6 章では、ECR プラズマの高誘電体ゲート酸化膜堆積への適用について説明されている。ECR スパッタ法を高誘電体ゲート膜に適用するために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  積層膜、 $\text{ZrO}_2$  膜の薄膜を形成し、高誘電率特性や構造解析が示されている。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の形成では、ECR スパッタ成膜時の酸素流量により、成膜速度の速いメタルモードと遅い酸化物モードがあることを示し、界面酸化層を形成しないメタルモードの高誘電率特性改善が行われた。フラットバンドシフトや C-V 曲線のヒステリシスの起源として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜とシリコン基板界面の負の固定電荷が考えられると説明され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を成膜後に、550°C の高真空アニールにより、フラットバンドシフトが改善できることが示されている。また、1 kHz の測定周波数で見られる C-V 曲線のトラップを、水素アニールで改善できることが示されている。さらに、成膜後に  $\text{Ar}/\text{O}_2$  プラズマ照射を 30 秒行うことで、C-V 特性のヒステリシスが改善されることが述べられている。これらの結果を基に、酸化膜換算膜厚 1.0 nm で  $10^4 \text{A}/\text{cm}^2$  の小さなリーク電流を示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の作製条件を明らかにしている。

第 7 章では、ECR プラズマスパッタを強誘電体薄膜の成膜に適用し、抵抗変化スイッチング素子への応用とデバイス動作のメカニズムについて詳しく述べられている。ECR スパッタで加熱成膜した  $\text{BiTiO}$  膜について、抵抗スイッチ特性を明らかにすると共に、バイポーラー動作とユニポーラー動作でスイッチングすることを明らかにしている。また、パルス駆動でも動作することを確認し、10000 回以上の繰り返し動作を実現している。高抵抗状態と低抵抗状態の長期安定性を確認し、10 年以上データ保持できることが述べられている。実験結果の詳細な解析から、高抵抗状態では 3 次元のバリアブルホッピング伝導が支配的であり、一方、低抵抗状態は、金属のフィラメント伝導で説明できると説明されている。このような膜の室温形成は、ECR スパッタ法の特徴であると述べられている。以上より、ECR スパッタ法が、抵抗変化メモリ膜の成膜に十分に適用可能であることが示された。

以上より、ECR プラズマによる成膜およびエッチング技術は、プラズマ発生時の圧力等を制御することで、ダメージを殆ど与えないナノメートル級の高精度エッチングを可能にすること、さらに、高誘電率材料や抵抗変化型メモリへの応用が可能な材料の薄膜堆積に威力を発揮することが明らかになり、高精度加工技術として高い可能性をもつことが示されたと結論付けられている。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

ECR プラズマについて、半導体にダメージを与えず、ナノメートル級の高精度エッチングを可能にし、さらに、それを GaAs-MESFET のトランジスタ動作で実証したことは高く評価できる。これにより、今後、エッチング技術として、生産現場への導入が加速すると期待される。ECR プラズマのスパッタ堆積として、高誘電率ゲート酸化膜への適用と、抵抗変化型メモリへの適用例が示されたことも高く評価できる。一方、抵抗変化を示した BiTiO 膜について、ホッピング伝導としてどのようなキャリア捕獲サイトが考えられるのか、現状では必ずしも明確になっておらず、今後の研究の進展が待たれる。

### 〔最終試験結果〕

平成31年2月16日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。