



山梨大学大学院先端材料理工学コース ○豊田純一、小沢一貴、齋藤 僚、佐藤哲也

【今後の展開 商品イメージ応用できる分野】

次世代半導体の製造プロセスへの応用：超微細加工技術、環境負荷低減技術

クライオエッチングは、 $-50\sim-150^{\circ}\text{C}$ の極低温で基板を冷却しながら行う反応性イオンエッチング（RIE: Reactive Ion Etching）であり、イオン衝撃と化学反応により材料選択性が高く、高アスペクト比の高速微細加工を可能とする技術である。課題として、半導体界面のイオン衝撃ダメージを抑制する必要がある。我々は低速電子線誘起反応を利用したクライオエッチング／成膜法を独自に考案し、デバイスの低温創製における有効性の検証に取り組んでいる。

実験1 クライオエッチングによる材料耐性評価

$\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{SF}_6$ の3種混合ガスを用いてSi、 SiO_2 、DLC、SiCなどのエッチング耐性を調べた[2]

近年、HFを用いたクライオエッチングが注目されており、 SiO_2 基板における反応性イオンエッチング（RIE）のクライオエッチングにてHFを用いると -70°C までEtch Rateが増大することが報告されている[1]
→代替ガスとして、 CH_2F_2 、 H_2 、 SF_6 の3種混合ガスを用いエッチングを試みた

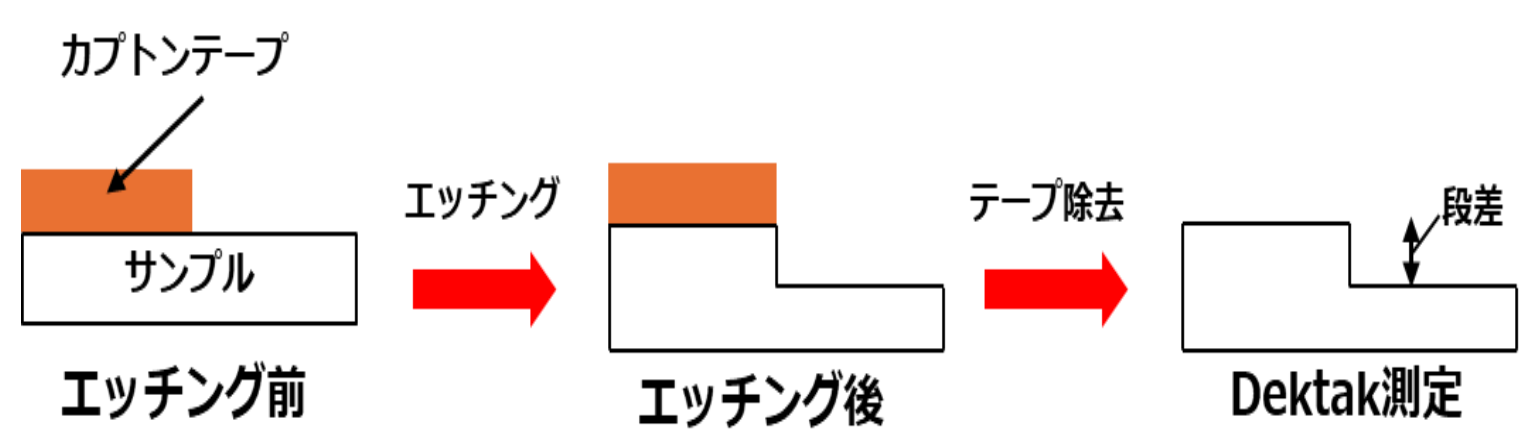
[1] Kihara et al., "Beyond 10 μm Depth Ultra-High Speed Etch Process", 2023 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits (2023)

実験装置



最大試料サイズ: 8inchウエハ対応
発振周波数: 13.56MHz
温度領域: -40°C から 60°C
冷媒: Galden® HT170 (PFPE 熱媒体)

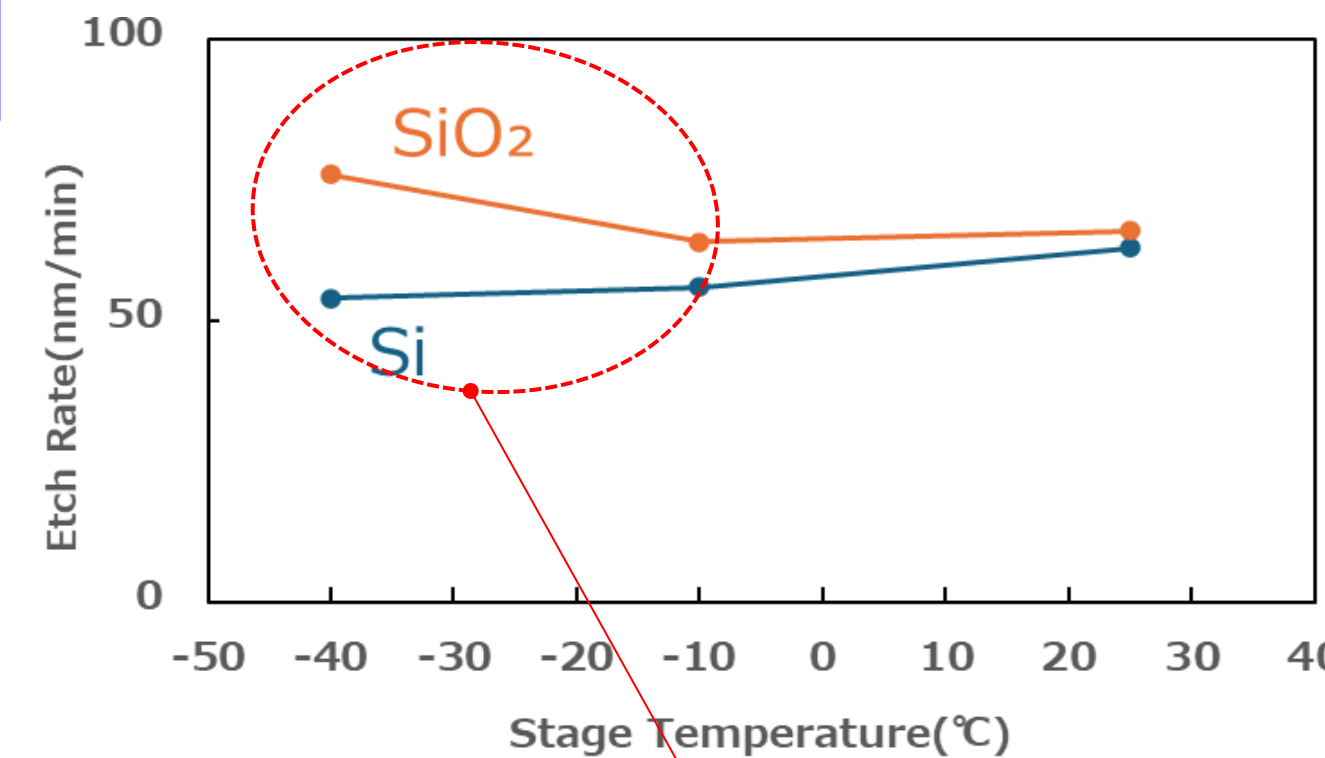
Samco社製RIE装置 RIE-10NR



評価方法：触針式表面形状測定装置（Veeco社製Dektak150）
膜厚減少量をTime (min) で割り、Etch Rateを算出した

<実験条件>

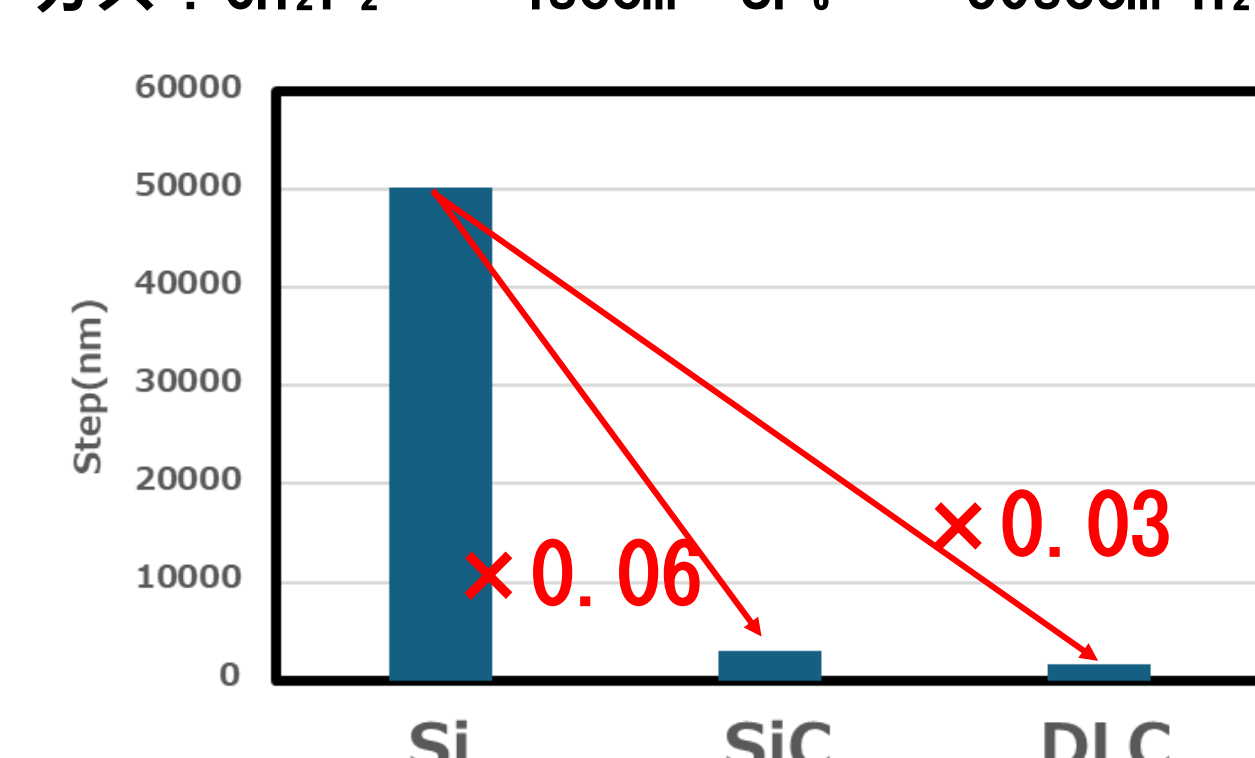
基板: SiO_2 (100nm) /Si, Si RF: 100W Pressure: 3.3Pa
ガス: CH_2F_2 ... 4sccm SF_6 ... 50sccm H_2 ... 25sccm



基板温度の低下に伴い
 SiO_2 のエッチレートが増加した

<実験条件>

基板: Si, SiC, DLC RF: 100W Pressure: 13.3Pa
Time: 300min ステージ温度: -40°C
ガス: CH_2F_2 ... 4sccm SF_6 ... 50sccm H_2 ... 8sccm



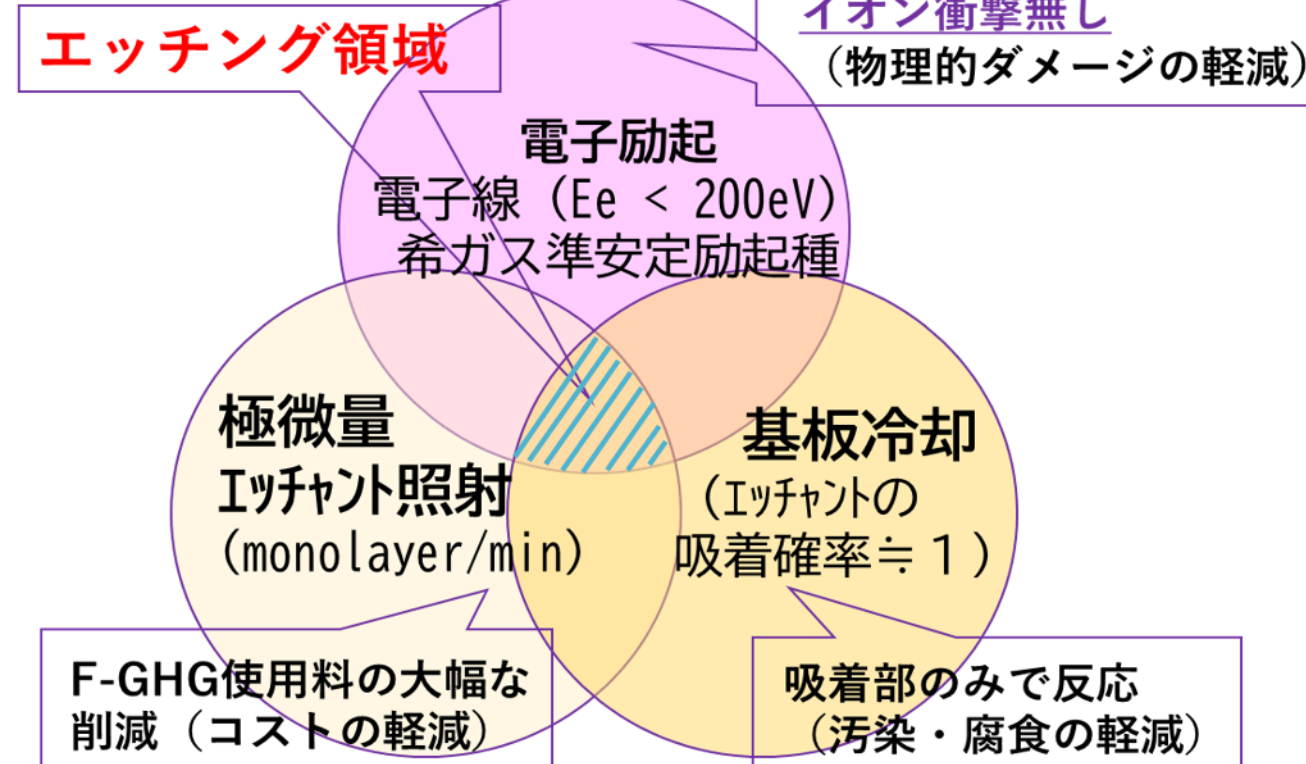
SiCおよびDLCはエッチングされにくい

[2] 豊田 純一他, "Si系およびカーボン系材料のプラズマエッチング耐性評価"
第86回応用物理学会秋季学術講演会, 7p-P01-15 (2025) [日本サムスンと共同研究]

実験2 反応生成物を利用した自己停止型エッチング

Si_3N_4 /Si基板への SF_6 誘導結合プラズマ（ICP）照射による等方性エッチングにおいて、エッチングの自己停止が発現する条件を見出した[3]

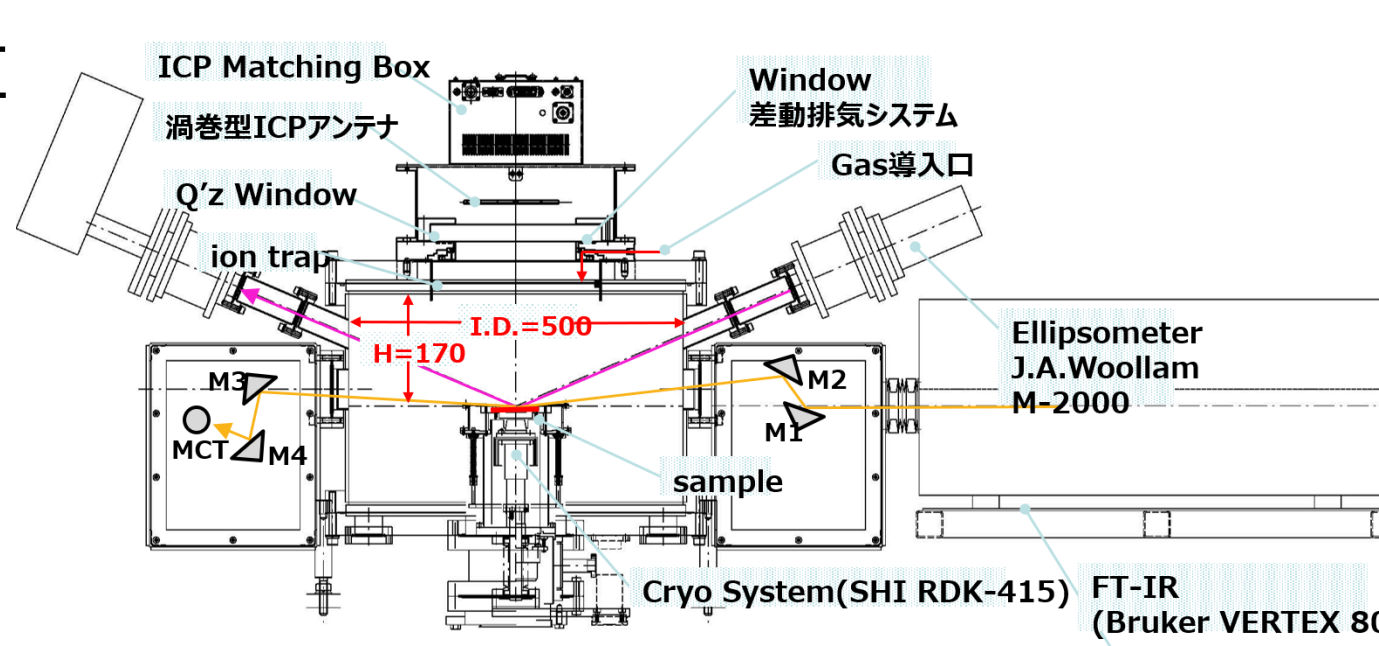
凝縮層（数分子層）/基板表面近傍の電子励起
→化学結合の切断 → ラジカルは速やかに反応
高密度ラジカル形成



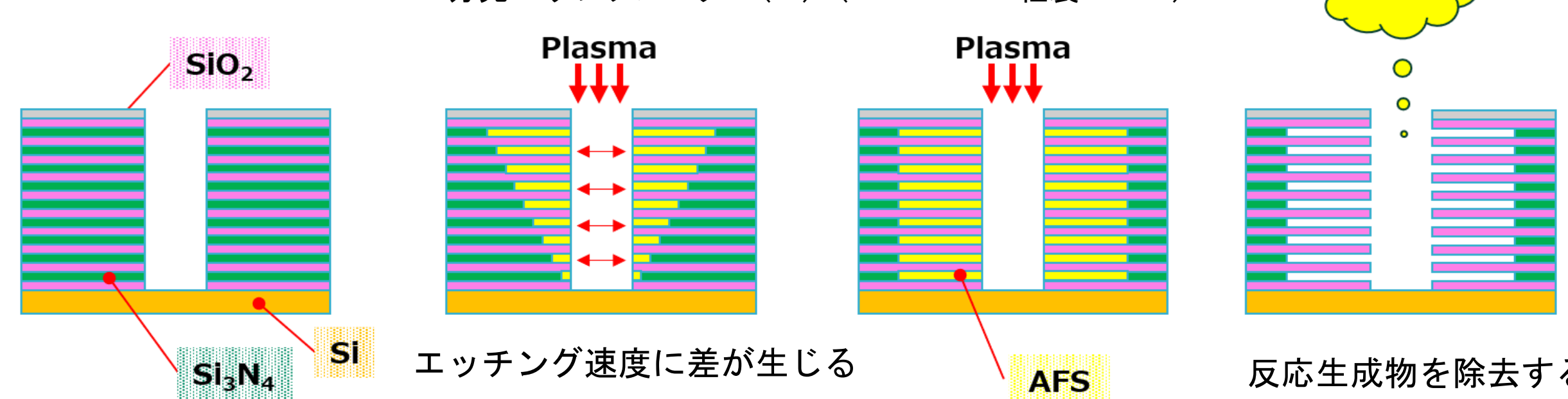
<特徴>

- ・反応が最表面で起こる（基板ダメージが少ない）
→エネルギー イオン衝撃≫電子衝突
- ・原料ガスの利用効率が高い
→低温で基板に吸着
- ・反応生成物が分解される
→連続的にエッチングされる

実験装置



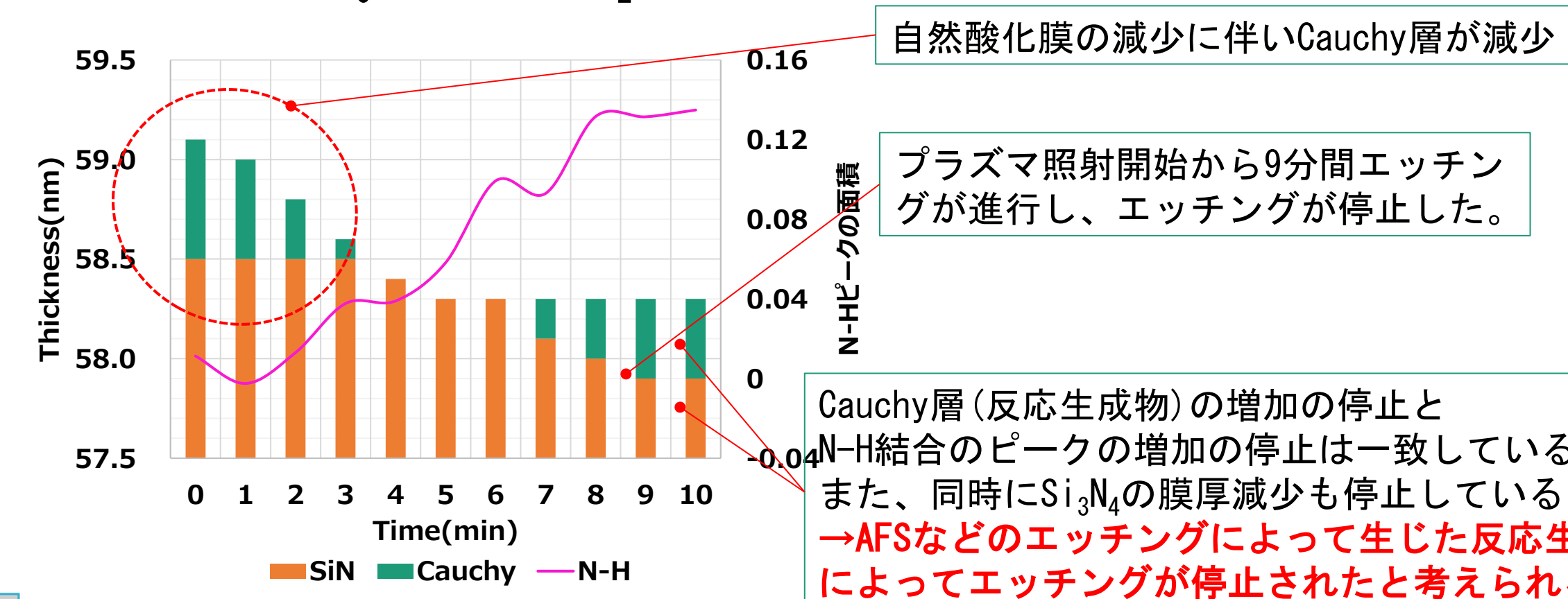
評価方法：フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）（Bruker社製IFS66v/s）
分光エリプソメーター（SE）（J. A. Woolam社製M-2000）



反応生成物を堆積させ、
エッチングを停止させる

<実験条件>

基板: Si_3N_4 (60nm) /Si RF: 200W Chamber Pressure: 0.4Pa
基板温度: 240K ガス: SF_6 ... 5sccm H_2 ... 4sccm



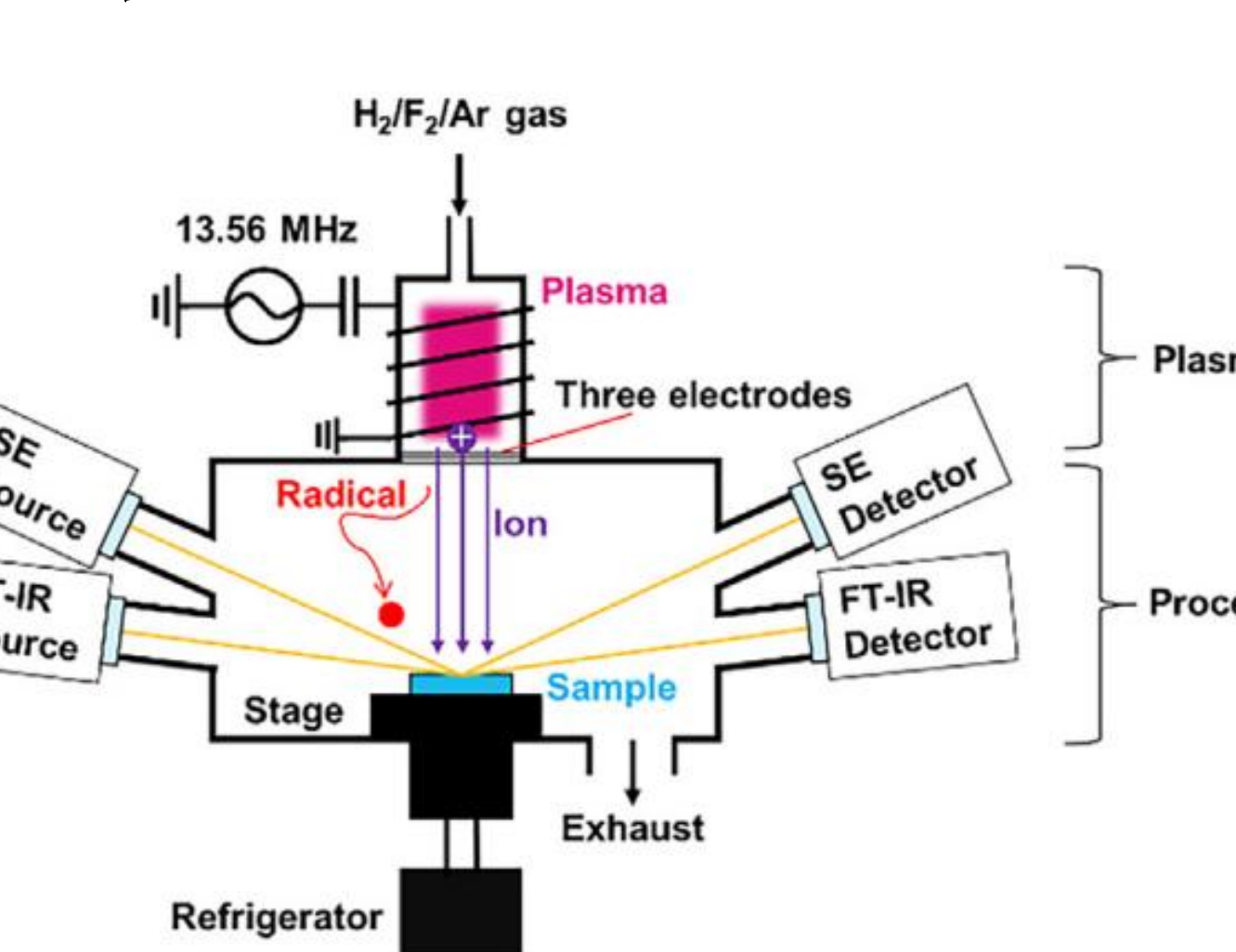
極薄の反応生成物であっても
エッチングを停止させることができる

[3] 小澤一貴他, "Si3N4およびSiのNF3 / SF6誘導結合プラズマ照射によるSelf-limitationエッチングプロセス"
第85回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A31-15 (2024) [東京エレクトロンと共同研究]

実験3 SiO_2 クライオエッチングの反応機構解明

$\text{H}_2/\text{F}_2/\text{Ar}$ 混合ガスICPによる SiO_2 の極低温エッチング機構を解明した[4]

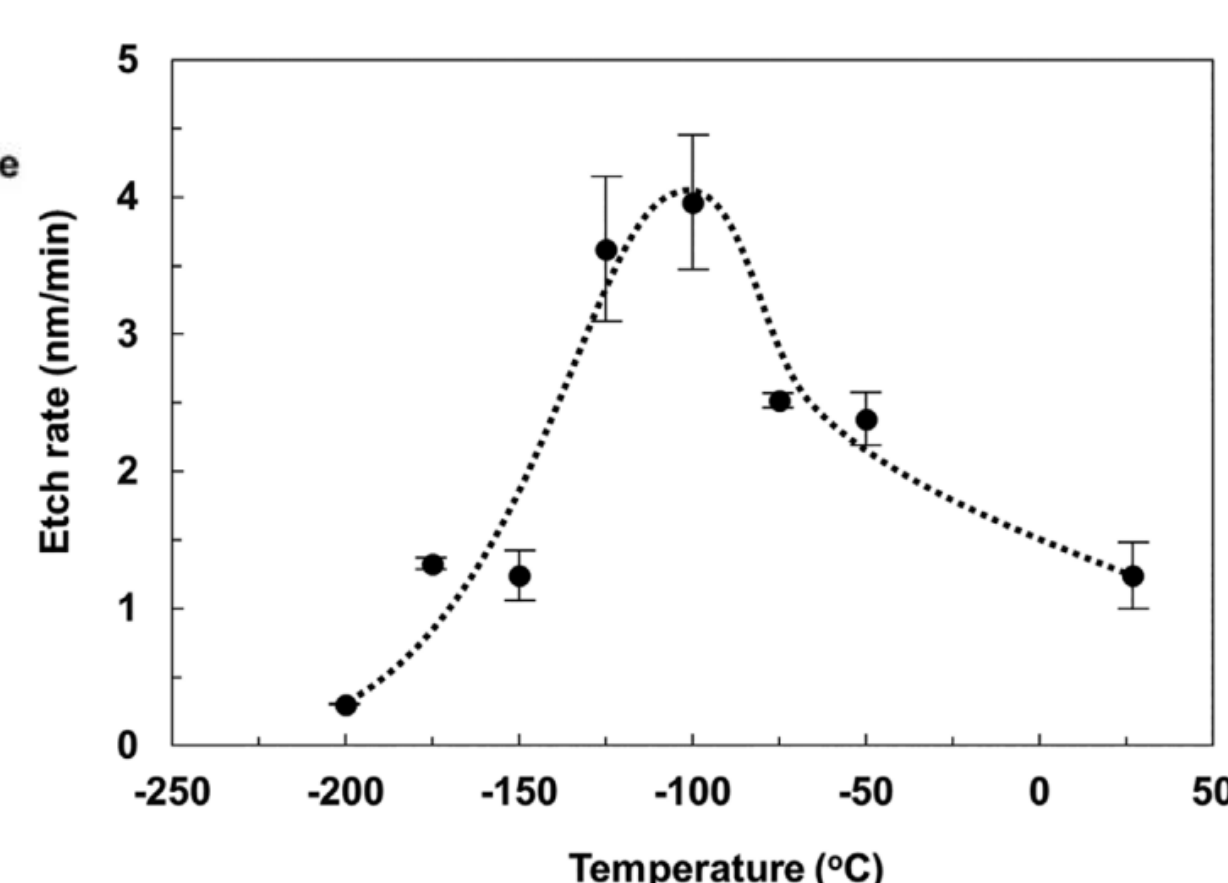
実験装置



評価方法：フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）
分光エリプソメーター（SE）

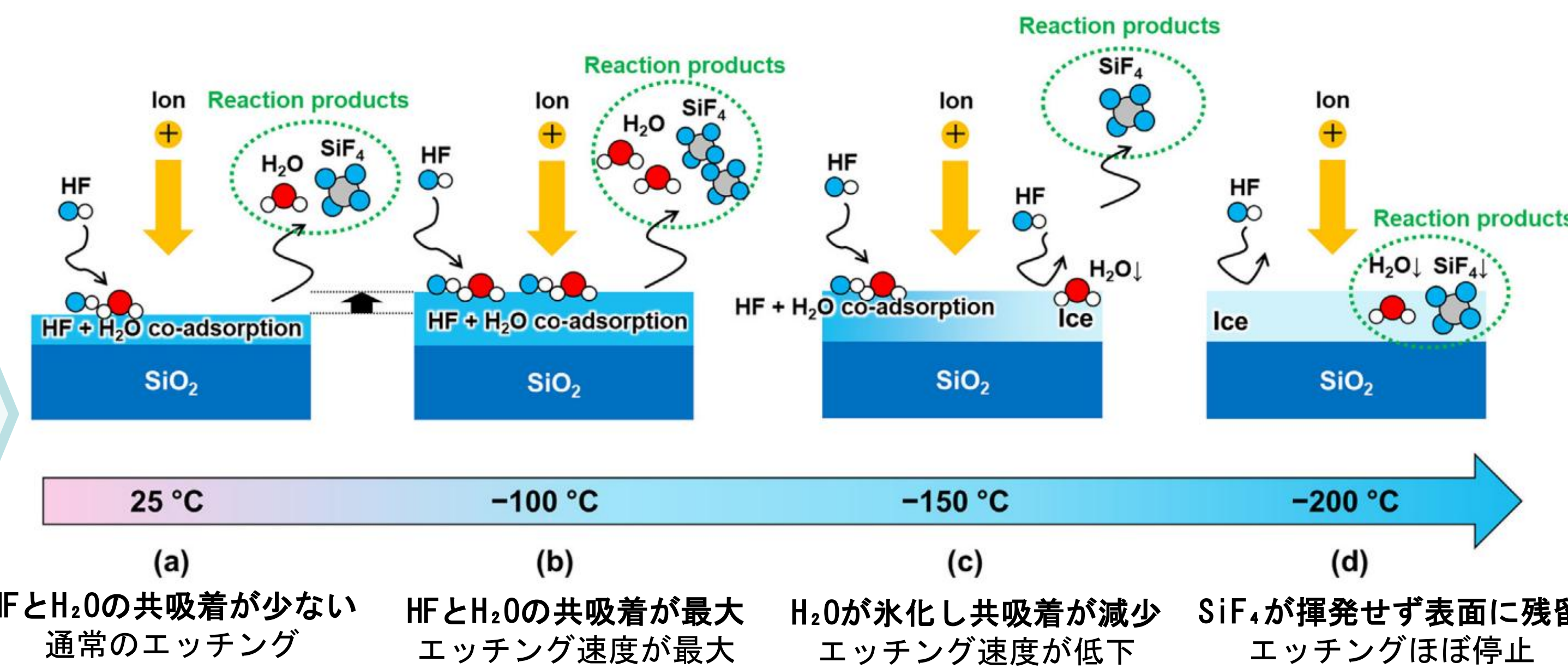
<実験条件>

基板: SiO_2 (100nm) /Si RF: 200W
加速電圧: 1kV 時間: 5min 圧力: 0.6Pa
ガス: F_2 ... 1sccm Ar ... 9sccm H_2 ... 1sccm



エッチング速度は温度低下とともに増加し、
約 -100°C で最大値を示した後、さらに低温側で減少した

なぜ？



SiO_2 の極低温エッチングではHFと H_2O の共吸着によりエッチング速度が -100°C で最大となり、それ以下では H_2O の氷化と SiF_4 の不揮発化によって反応速度が低下する

[4] Y. Kato et al., "In situ analysis of SiO_2 films etched under cryogenic conditions," Applied Physics Letters, Vol. 128, 061602 (2026) [キオクシアと共同研究]

まとめ

実験1：クライオエッチングにおける基板温度依存性および各種材料のエッチング耐性を評価し、SiCおよびDLCが極低温下で高いエッチング耐性を示すことを確認した。

実験2：極低温下で生成した反応生成物によって Si_3N_4 のエッチングが自己停止することを確認し、反応生成物の堆積を利用したエッチング制御の可能性を示した。

実験3： SiO_2 の極低温エッチングはHFと H_2O の共吸着により -100°C で最速となり、それ以下では H_2O の氷化と SiF_4 の不揮発化によって反応速度が低下することを明らかにした。