

International Training Program アメリカ合衆国 カリフォルニア大学ロサンゼルス校 派遣報告

名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 山本洋

International Training Program (ITP)長期派遣プログラムにて、平成 23 年 6 月 15 日から 12 月 19 までの約半年間、アメリカ合衆国、カリフォルニア大学ロサンゼルス校に派遣され、Jane P Chang 教授の研究室で研究活動に従事させて頂いたので、ここに報告する。私の研究テーマは金属および金属酸化物におけるプラズマエッチングメカニズムの解明であった。

UCLA について

カリフォルニア大学ロサンゼルス校（カリフォルニア大学ロサンゼルス校、英語: University of California, Los Angeles）は、米国カリフォルニア州ロサンゼルス市に本部を置くアメリカ合衆国の州立大学である。1919 年に設置された。

カリフォルニア大学校群中バークレー校に次ぐ歴史を持ち、カリフォルニア州の大学で学生数が最も多い総合大学。大学の略称は UCLA。5 つの学部 (School) と 7 つの専門大学院 (Professional School) から構成され、2008 年現在、約 4 千人の職員と約 3 万 7 千人の学生が在籍している。アメリカ合衆国における有数の学術拠点であるほか、スポーツ分野でも NCAA（全米大学スポーツ連合）で過去最多の優勝を獲得するなどしており、プロ・スポーツ選手の輩出も多い。1998 年以來には、入学出願者数でも国内最多となっており、学生の出身地は全米 50 州、世界 100 カ国以上に及んでいる。[1]. Fig. 1 は UCLA のランドマークの一つであるロイスホールである。

Jane P Chang 教授の所属する化学・生物分子工学研究科(Cheical and Biomolecular Engineering Department) は 1983 年設立であるが、その設立年数の浅さにも関わらず、南カリフォルニアでもっとも成功した化学工学従事者育成所の一つとなっている。常時およそ 70 名の大学院生が在籍してお

り、その大部分が博士課程在籍である（ただし、日本と異なり、博士前期課程と博士後期課程に明確な区分はない）。また、ほとんどの学生はティーチングアシスタントやリサーチアシスタントをすることにより金銭的なサポートを受けている。内部および外部からの奨学金を受けるチャンスも多い。教育に携わること自体が大学院での重要な経験と考えられており、全ての大学院生はおよそ 275 名の学部生への教育活動に携わる [2]。



Fig. 1. ロイスホール



Fig. 2. グループランチの様子 (左から Diana Chien、James Dorman、Ya-Chuan (Sandy) Perng、Han Chueh、Jack Chen、Ju Choi、Jane P. Chang、Calvin Pham、Jea Cho、Hiroshi Yamamoto、Nathan Marchack、敬称略)。

研究背景：プラズマケミストリの選択

金属および金属酸化物はその物理的、電気的特性から様々な電子デバイスに応用されている。本研究は二つの応用例に焦点をあてた：一つ目は High-k 材料のエッチングプロセス、二つ目は Spin-Transfer Torque Random Access Memory (STT-RAM) における Magnetic Tunnel Junction (MTJ) 素子材料のエッチングプロセスである。

A. High-k/メタルゲートパターンニングプロセス

半導体産業は長らくムーアの法則およびスケールリング則に基づき発展してきた。コストパフォーマンスを上げるため、ウエハー口径はより大きく、性能向上のため、個々の素子サイズは微細化が進められた。素子の微細化に伴い、重大な問題が指摘されるようになってきている。その一つがゲート絶縁膜でのリーク電流である。伝統的にゲート絶縁膜には SiO_2 が使われてきたが、微細化の進んだ現在、その膜厚は数 nm 程度であり、量子トンネル効果によるリーク電流の増加が深刻な消費電力の増加をもたらす結果となっている。

リーク電流を減少させる方法としては、High-k/メタルゲートの採用が有力視されている。 ZrO_2 、 AlO 、 HfO_2 など、いくつかの金属酸化物が High-k 材料として提案されている。High-k/メタルゲートの採用においてはパターンニングプロセスが必要不可欠であり、プラズマを用いたドライプロセスによるものが望ましい。しかしながら High-k 材料の採用に伴い、プラズマエッチングにおいてゲート材料や基板との選択比を考慮せねばならず、様々な材料とプラズマプロセスの相互反応メカニズムを考察する必要がある。

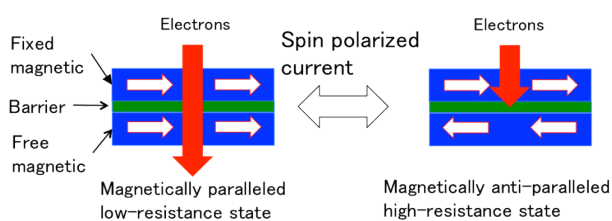


Fig. 3. Schematic representation of the TMR effect.

B. STT-RAM

現在、様々なメモリデバイスが実用化されている。CPU のキャッシュメモリに主に利用されているスタティックランダムアクセスメモリ (Static random access memory: SRAM)、メインメモリとして主に利用されるダイナミック RAM (DRAM)、そしてストレージデバイスとして利用されるフラッシュメモリがある。基本的にこれらメモリデバイスに要求される性能にはトレードオフ関係が存在する。例えば、SRAM は現状実用化されているメモリの中で最も高速であり、寿命も非常に長い (通常の使用範囲内では半永久的)。しかしながら集積化が難しく、消費電力も高い。DRAM は集積化に優れ、高速かつ寿命も長い、その原理上、データ保持のためにリフレッシュ動作が必要であり消費電力の増大につながっている。さらに、SRAM と DRAM は揮発性メモリであり、電源を切った際には保持していたデータは失われる。一方フラッシュメモリは不揮発性メモリであり、電源を切ってもデータは保持されるが、その寿命は短く書き込み/読み込み速度は遅い。近年研究開発が盛んに行われている STT-RAM は、不揮発性、高集積化可能、高速動作 (SRAM 並)、長寿命、低消費電力という性能を兼ね備えている。STT-RAM は SRAM、DRAM、フラッシュメモリ、現行のメモリデバイス全てを置き換える可能性を秘めている。DRAM がキャパシタによりデータを保持するのと同様、STT-RAM では MTJ 素子によってデータを保持する。MTJ 素子は自由磁化層、非磁性体バリア層、そして固定磁化層からなる (図 3 参照)。磁化層同士が磁化的に平行なとき、バリア層を電流が流れる。この状態が“低抵抗状態”である。磁化層同士が磁化的に逆平行なとき電流は流れない。この状態が“高抵抗状態”である。この現象は Tunneling Magnetoresistance (TMR) 効果と呼ばれる。これら二つの状態が“0”と“1”に相当する。STT-RAM のメモリセルでは、電子のスピンのことによって生じる磁気モーメントを利用して磁性体の磁化の方向を変える。微細化 (あるいは磁性膜の面積を小さく) するとともに、データの書き込みに必要な電流値が小さくなるという、高密度化に適した特性を備えている。MTJ 素子中の磁

化層は CoFe、や CoFeB のような強磁性体で構成されており、非磁化層は MgO や Al₂O₃ などの金属酸化物で構成される。

C. プラズマエッチング

high-k 絶縁膜材料や強磁性体材料の多くは、難エッチング材料として知られている。high-k ゲートプロセスにおいて、ゲートスタック形成後、コンタクト形成のため、トランジスタのソース・ドレイン領域上の high-k 絶縁膜をエッチングにより除去する必要がある。現状ではフッ酸などによるウェットプロセスに頼っているが、ドライエッチング技術が望まれ、下地 Si 基板に対する高選択性 (high-k/Si >>1) が求められる。

high-k 膜のドライエッチングに関しては、Table 1 に示すように、Al 塩化物を除いてハロゲン化合物の融点・沸点が高く、ハロゲン系ガスを用いる通常のプラズマエッチングでは蒸気圧が高い反応生成物が得られにくい。さらに、Table 2 に示すように、Hf-O、Zr-O の結合エネルギーが大きいこともあり、HfO₂、ZrO₂ はいわゆる難エッチング材料である。エッチング反応機構の観点からは、化学反応やイオンアシスト反応のような反応活性種の化学的作用が支配的なエッチングは難しく、高エネルギー入射イオンによる物理的スパッタリングの効果が不可欠と考えられる。ただし Hf、Zr の塩化物・臭化物はフッ化物と比較して多少揮発性が高く、イオンアシスト反応など化学的な反応が介在するエッチングが期待できる。すなわち、入射イオンエネルギーの物理的作用による Hf-O、Zr-O 結合の切断、反応種の化学的作用による Hf、Zr の塩化物・臭化物の形成、物理的・化学的作用による反応生成物の脱離の過程でエッチングが進行するため、プラズマケミストリの選択は非常に重要である。

熱力学は化学反応を考察する上で基本的かつ非常に重要であるため、金属および金属酸化物のプラズマエッチングプロセスメカニズム解明にも熱力学データの利用は必要不可欠である。揮発度図 (Volatility Diagram) は熱力学データの応用の一つである。揮発度図は典型的には高温を扱う工学分野で揮発物質の特性を調べるために利用され

ているが、揮発度図の理解、利用はプラズマエッチングケミストリの選択においても一つに指標となり得る。

塩素系およびフッ素系の検討

HfO₂ や ZrO₂ などの high-k 材料のエッチングにおいては、Hf や Zr の塩化物やフッ化物の揮発性がやや高いため、Cl₂ や BCl₃ などの塩素 (Cl) 系プラズマ [5-9]、CF₄、C₄F₈、CHF₃ などのフッ素 (F) 系プラズマ [11-13] が提案されている。

Table 3 および 4 はそれぞれ Cl₂/BCl₃ プラズマおよびフルオロカーボンプラズマによるエッチング反応の、室温における熱化学方程式を表している [3-5,14,15]。ΔH° は生成エンタルピーを表す。F ラジカルは Cl ラジカルと比べ、反応性が高い。ボロン (B) またはカーボン (C) が存在するとき、酸素の引き抜き効果によりそれぞれの反応性はさらに高くなる。生成物の沸点、また、生成エンタルピーの観点から、HfO₂ エッチングにおいては、Cl₂/BCl₃ の方がより高い反応性を持つことが分かる。

Table 1. Melting point and boiling point of metal halide.

Element	Halogen compound	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Al (Z = 13)	AlF ₃	2250	1276
	AlCl ₃	192.6	-
	AlBr ₃	97.5	255
Si (Z = 14)	SiF ₄	-90.2	-86
	SiCl ₄	-68.85	57.65
	SiBr ₄	5.2	154
Zr (Z = 40)	ZrF ₄	-	912 sp
	ZrCl ₄	-	331 sp
	ZrBr ₄	-	360 sp
Hf (Z = 72)	HfF ₄	-	970 sp
	HfCl ₄	-	317 sp
	HfBr ₄	-	323 sp

sp: sublimation point

Table 2. Bond strength of high-k materials related atoms.

Bond	Bond strength (eV)	Bond	Bond strength (eV)
B-O	8.38	Si-O	8.29
B-F	7.85	Si-F	5.73
B-Cl	5.30	Si-Cl	4.21
B-Br	4.11	Si-Br	3.81
		Si-Si	3.39
C-O	11.15	Zr-O	8.03
C-F	5.72	Zr-F	6.38
C-Cl	4.11	Zr-Cl	5.11
C-Br	2.90	Zr-Br	-
Al-O	5.30	Hf-O	8.30
Al-F	6.88	Hf-F	6.73
Al-Cl	5.30	Hf-Cl	5.16
Al-Br	4.45	Hf-Br	-

Table 3. Possible reaction in etching of HfO₂ in CF₄ plasma.

	ΔH° (kJ/mol)
HfO ₂ (s)+ 4F(g) → HfF ₄ (g)+ 2O(g)	-373.9
HfO ₂ (s)+ 4CF(g) → HfF ₄ (g)+ 2CO+ 2C(g)	-331.8
HfO ₂ (s)+ 2CF ₂ (g) → HfF ₄ (g)+ 2CO(g)	-434.6
HfO ₂ (s)+ 2CF ₃ (g) → HfF ₄ (g)+ CF ₂ O(g)+ CO(g)	-333.7
HfO ₂ (s)+ 2CF ₃ (g) → HfF ₄ (g)+ 2CFO(g)	68.5
HfO ₂ (s)+ 4F(g)+ 2CF(g) → HfF ₄ (g)+ 2CFO(g)	-1709.0
HfO ₂ (s)+ 6F(g)+ 2CF(g) → HfF ₄ (g)+ 2CF ₂ O(g)	-2793.2
HfO ₂ (s)+ 4F(g)+ 2CF ₂ (g) → HfF ₄ (g)+ 2CF ₂ O(g)	-1798.6
HfO ₂ (s)+ 2F(g)+ 2CF ₂ (g) → HfF ₄ (g)+ 2CFO(g)	-714.4
HfO ₂ (s)+ 2F(g)+ 2CF ₃ (g) → HfF ₄ (g)+ 2CF ₂ O(g)	-1015.7

Table 4. Possible reaction in etching of HfO₂ in BCl₃ plasma

	ΔH° (kJ/mol)
HfO ₂ (s)+4Cl(g) → HfCl ₄ (g)+2O(g)	136.0
HfO ₂ (s)+6Cl(g) → HfCl ₄ (g)+2ClO(g)	-402.5
HfO ₂ (s)+ 6BCl(g) → HfCl ₄ (g)+ 2BOCl(g)+ 2B(g)	-228.3
HfO ₂ (s)+ 4Cl(g)+ 2BCl(g) → HfCl ₄ (g)+ 2BOCl(g)	-1277.8
HfO ₂ (s)+ 8Cl(g)+ 4BCl(g) → HfCl ₄ (g)+ 2B ₂ OCl ₄ (g)	-3359.1
HfO ₂ (s)+ 6Cl(g)+ 3BCl(g) → HfCl ₄ (g)+ B ₃ O ₂ Cl ₅ (g)	-2559.2
HfO ₂ (s)+ 4Cl(g)+ 4BCl ₂ (g) → HfCl ₄ (g)+ 2B ₂ OCl ₄ (g)	-1973.5
HfO ₂ (s)+ 3Cl(g)+ 3BCl ₂ (g) → HfCl ₄ (g)+ B ₃ O ₂ Cl ₅ (g)	-1520.1

しかしながら、CF₄ や C₄F₈ などのパーフルオロカーボンガスは赤外域に強い吸収帯があるため、高い地球温暖化係数を持っている。パーフルオロカーボンガスは構造的に非常に安定であり、長い寿命（最大 5 万年）も大きな問題となっている。大気中に占めるパーフルオロカーボンガスの割合は CO₂ の十万分の一程度と非常に低いが、温暖化係数は数千倍（tetrafluoromethane: 6500, hexafluoroethane: 9200）である[16,17]。そのため、いくつかの国ではすでにパーフルオロカーボンガスの使用が制限されている。京都議定書でもパーフルオロカーボンガスが規制対象の一つとなっており、この傾向は続くと思われる。化学的かつ環境的な観点から、塩素系ケミストリはフッ素系ケミストリよりも有望であると言える。

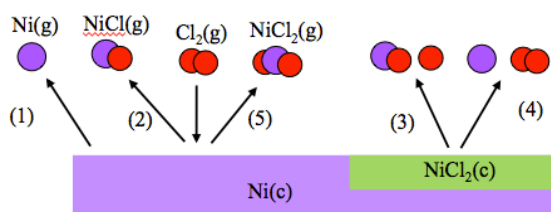


Fig. 4. Schematic representation of vaporization in Ni-Cl system.

Ni-Cl 系揮発度図の作図方法

揮発度図は典型的には耐火物質やセラミックなどの高温を扱う工学・工業分野や反応性の高い環境下で揮発物質の特性を調べるために利用されている[18-20]。

Ni-Cl 系揮発度図では、様々な温度での Ni ベースのガスの分圧が塩素ガスの分圧を X 軸として表されている。固相および気相状態の関係は熱力学的平行によって決定される。気相同士の反応は無視される。

平衡定数 k は(1)式のようにギブス自由エネルギーと気体定数 R 、絶対温度 T によって決定される。ギブス自由エネルギーおよびその他の熱力学データは CRC ハンドブックや NIST-JANAF のような化学データベース上で利用可能である[3,21]。

$$\log k = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (1)$$

Table 5 は Ni-Cl 系揮発度図作成のための反応式および熱力学データである。例えば、式 1 は固相のニッケルから気相のニッケルが蒸発する際の反応を示している。また、式 3 は NiCl₂ (固) から NiCl (気) が蒸発する際の反応を表している。これらの反応の模式図を Fig. 4 に示した。

Table 5. Reactions for plotting volatility diagrams in Ni-Cl system.

Reaction	ΔH°	ΔG°	$\log(K)=\Delta G^\circ/RT$
1 Ni(c) → Ni(g)	430.1	384.7	-67.4 kJ/mol
2 Ni(c)+ 1/2Cl ₂ (g) → NiCl(g)	182.0	149.1	-26.1
3 NiCl ₂ (c) → NiCl(g)+ 1/2Cl ₂ (g)	486.9	407.8	-71.4
4 NiCl ₂ (c) → Ni(g)+ Cl ₂ (g)	735.0	643.5	-112.7
5 Ni(c)+ Cl ₂ (g) → NiCl ₂ (c)	-304.9	-258.8	45.3
6 NiCl ₂ (c) → NiCl ₂ (g)	231.0	172.5	-30.2
7 Ni(c)+ Cl ₂ (g) → NiCl ₂ (g)	-73.9	-86.2	15.1

揮発度図を作る第一の手順は固相の領域を決定することである。平衡定数の定義より、Ni(気)の分圧が得られ、固相と気相の境界線は以下の式で与えられる。

$$\log(k_1) = \log\left(\frac{P_{Ni}}{a_{Ni}}\right) \quad \text{where } a_{Ni} = 1, \quad (2)$$

$$\log(P_{Ni}) = \log(k_1)$$

式(2)は Ni(気)の固相からの蒸発を表し、塩素の分圧とは独立に与えられる。式(2)は揮発度図中、水平線として描くことができる。同様にして、NiCl(気)や NiCl₂(気)などのガス状物質の分圧を求めることができる。Figures 5 から 7 に室温(298K)における Ni-Cl 系での揮発度図を示す。それぞれ、Ni(気)、NiCl(気)、NiCl₂(気)に対応する。

Ni、Fe、Co の揮発度図の比較

Figure 5 から 7 をまとめることにより Ni-Cl 系の揮発度図を完成させた(Fig. 8)。実践がその領域における支配的なガス種の蒸気圧を表し、点線はその物質の蒸気圧が支配的な揮発物質の最大蒸気圧よりも低い場合を表す。今回作成した揮発度図は三つの領域に分けられる。領域 I では Ni(気)が支配的である。領域 II では NiCl₂(気)が支配的となる。同様にして、Table 6 および 7 に基づき、室温での Fe-Cl 系および Co-Cl 系の揮発度を作成した(Figures 9 および 10 参照)。Figure 11 は Ni-Cl 系、Fe-Cl 系および Co-Cl 系を一つにまとめた比較図である。図より、Cl₂ ガス雰囲気中では Fe₂Cl₆ (気) が最も高い蒸気圧を持つことが分かる。また、次の反応式の生成エンタルピーは他の反応よりも小さい。

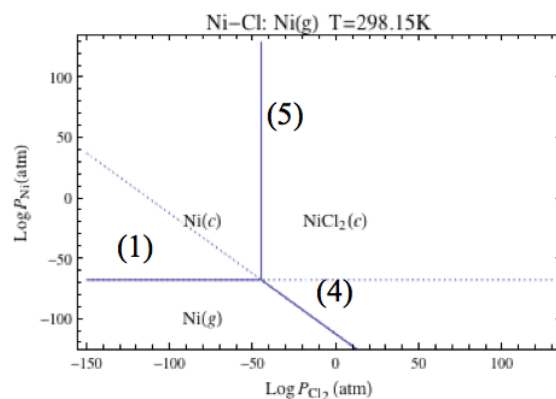
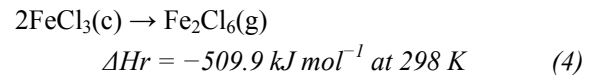
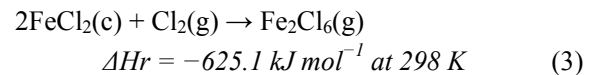


Fig. 5. Volatility diagram of Ni(g) for Ni-Cl system at 298K. (Partial pressures for all figures are given in atm (1 atm = 1.013 x 10⁵ Pa.)

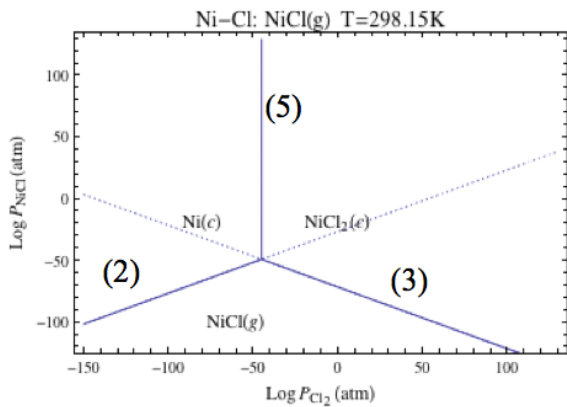


Fig. 6. Volatility diagram of NiCl(g) for Ni-Cl system at 298K.

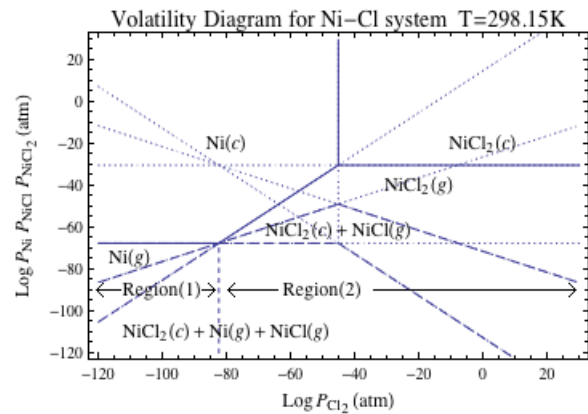


Fig. 8. Complete volatility diagram for the Ni-Cl system at 298K.

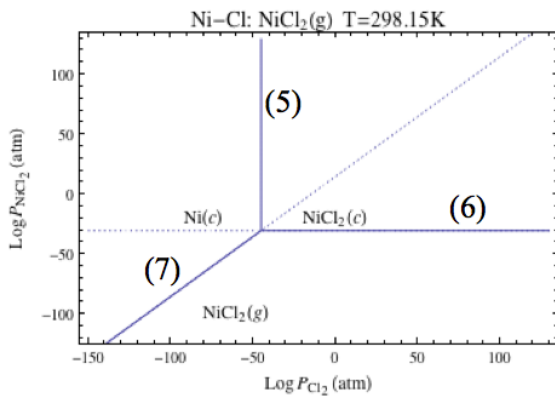


Fig. 7. Volatility diagram of NiCl₂(g) for Ni-Cl system at 298K.

これらの結果から、Fe₂Cl₆(気)のFeCl₂(固)からの蒸発がより反応性が高く、鉄は化学的エッチングが期待できる。NiおよびCoの場合では、室温における蒸気圧は10⁻³⁰ and 10⁻²⁰ atom程度であった。

Table 6. Reactions for volatility diagrams in Fe-Cl system.

Reactions	ΔH°	$\log(k)$	ΔG°
	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
1 Fe(c) + Cl ₂ (g) → FeCl ₂ (c)	-341.8	53.0	-302.3
2 FeCl ₂ (c) + 1/2Cl ₂ (g) → FeCl ₃ (c)	-57.6	5.5	-31.6
3 Fe(c) → Fe(g)	415.5	-64.8	369.8
4 FeCl ₂ (c) → Fe(g) + Cl ₂ (g)	757.3	-117.7	672.1
5 FeCl ₃ (c) → Fe(g) + 3/2Cl ₂ (g)	814.9	-123.3	703.7
6 Fe(c) + 1/2Cl ₂ (g) → FeCl(g)	251.0	-37.8	215.6
7 FeCl ₂ (c) → FeCl(g) + 1/2Cl ₂ (g)	592.9	-90.7	518.0
8 FeCl ₃ (c) → FeCl(g) + Cl ₂ (g)	650.4	-96.3	549.6
9 Fe(c) + Cl ₂ (g) → FeCl ₂ (g)	-141.0	27.3	-155.6
10 FeCl ₂ (c) → FeCl ₂ (g)	200.8	-25.7	146.8
11 FeCl ₃ (c) → FeCl ₂ (g) + 1/2Cl ₂ (g)	258.4	-31.2	178.4
12 Fe(c) + 3/2Cl ₂ (g) → FeCl ₃ (g)	-253.1	43.4	-247.8
13 FeCl ₂ (c) + 1/2Cl ₂ (g) → FeCl ₃ (g)	88.7	-9.5	54.5
14 FeCl ₃ (c) → FeCl ₃ (g)	146.3	-15.1	86.1
15 2Fe(c) + 3Cl ₂ (g) → Fe ₂ Cl ₆ (g)	-1308.8	209.7	-1197.3
16 2FeCl ₂ (c) + Cl ₂ (g) → Fe ₂ Cl ₆ (g)	-625.1	103.8	-592.6
17 2FeCl ₃ (c) → Fe ₂ Cl ₆ (g)	-509.9	92.7	-529.4

Table 7. Reactions for volatility diagrams in Co-Cl system.

Reactions	ΔH° kJ/mol	$\log(k)$ kJ/mol	ΔG° kJ/mol
1 $\text{Co}(c) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CoCl}_2(c)$	-312.5	47.2	-269.6
2 $\text{Co}(c) \rightarrow \text{Co}(g)$	426.7	-66.9	382.1
3 $\text{CoCl}_2(c) \rightarrow \text{Co}(g) + \text{Cl}_2(g)$	739.2	-114.2	651.8
4 $\text{Co}(c) + 1/2\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CoCl}(g)$	192.9	-28.4	161.9
5 $\text{CoCl}_2(c) \rightarrow \text{CoCl}(g) + 1/2\text{Cl}_2(g)$	505.4	-75.6	431.5
6 $\text{Co}(c) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CoCl}_2(g)$	-93.7	18.8	-107.2
7 $\text{CoCl}_2(c) \rightarrow \text{CoCl}_2(g)$	218.8	-28.4	162.4
8 $\text{Co}(c) + 3/2\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CoCl}_3(g)$	-163.6	27.1	-154.5
9 $\text{CoCl}_2(c) + 1/2\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CoCl}_3(g)$	149.0	-20.2	115.1
10 $2\text{Co}(c) + 2\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Co}_2\text{Cl}_6(g)$	-350.6	58.5	-334.0
11 $2\text{CoCl}_2(c) \rightarrow \text{Co}_2\text{Cl}_6(g)$	274.5	-36.0	205.3

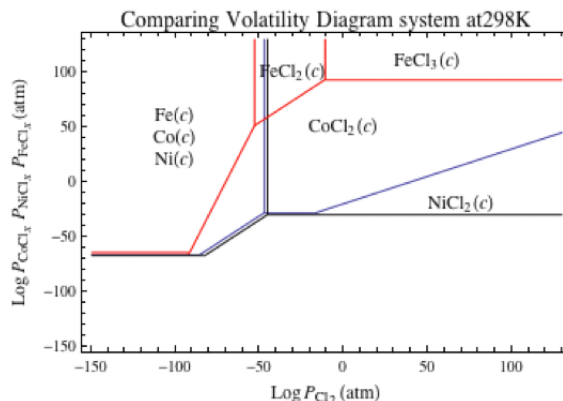


Fig. 11. Comparison of volatility diagram for Ni-Cl, Co-Cl, and Fe-Cl system at 298K.

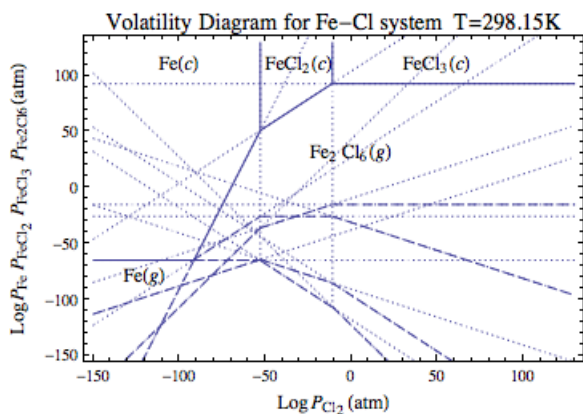


Fig. 9. Complete volatility diagram for the Fe-Cl system at 298K.

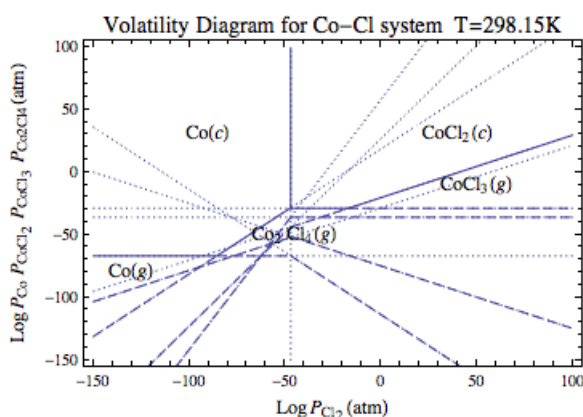


Fig. 10 Complete volatility diagram for the Co-Cl system at 298K.

結論

金属および金属酸化物におけるプラズマエッチングのメカニズムを考察した。また、室温における Ni-Cl 系、Fe-Cl 系および Co-Cl 系の揮発度を作成した。揮発度図の作成および考察により Cl_2 ガス雰囲気中において、 Fe_2Cl_6 (気)の FeCl_2 (固)からの蒸発がより反応性が高いことを見出した。他の種類のガスやラジカル等の存在は蒸気圧に影響を及ぼすため、エッチングメカニズムはそれぞれの条件における考察が必要である。しかしながら、 Fe_2Cl_6 (気)の FeCl_2 (固)からの蒸発反応の生成エンタルピーは負であることから、この反応により Cl_2 プラズマにより鉄の化学的エッチングが進行することが予想される。Ni や Co をエッチングするためには、Cl 系以外のガス - 例えば Cl_2/Ar プラズマ[22,23]や NH_3/CO プラズマ[24] - を用いる必要があると思われる。

謝辞

本プログラムへの参加にあたり、多くの方々にご協力頂きました。ここに謝辞申し上げます。まず始めに すばらしい環境と機会を与えて頂き、多くのご指導を頂きましたカリフォルニア大学ロサンゼルス校の Jane P. Chang 教授に深く感謝申し上げます。Chang 教授の助言なしには本研究に対

する理解を深めることはできなかつたでしょう。また、本プログラムの遂行にあたり、多くの協力を Nathan Marchack 氏に頂きました。氏には生活面でも多大な援助を頂き彼の助けなしには快適な研究留学生活を送ることは困難でした。感謝致します。また、多くの助言と精神的な支えを頂きました、Jane P. Chang 教授の研究室のメンバーの方々、Dr. Ju Choi、Dr. James Dorman、Ms. Diana Chien、Ms. Ya-Chuan (Sandy) Perng、Mr. Han Chueh、Mr. Jack Chen、Mr. Calvin Pham、Mr. Jea Cho に感謝致します。本プログラム参加中に得た全ての経験は将来、私の成長の糧となると信じています。

本プログラムを組織して頂きました名古屋大学の豊田教授にも深く感謝致します。また、プログラム参加に伴う事務手続きの大半をプラズマナノ工学センターの江良さんにご協力頂きました。ここに感謝致します。本プログラム参加にあたり、名古屋大学の堀教授、関根教授、石川教授、近藤准教授、竹田助教には多大なご支援を頂きました。先生がたのご支援なしには本プログラムへの参加自体が不可能であったと言わざるをえません。ここに深く感謝致します。

引用文献

- [1] Wikipedia([http://en.wikipedia.org/wiki/University_of_California, Los Angeles](http://en.wikipedia.org/wiki/University_of_California,_Los_Angeles))
- [2] UCLA chemical and biomolecular engineering (<http://www.chemeng.ucla.edu/about/about-us>)
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 2004).
- [4] R. M. Martin and J. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 217 (2009)
- [5] L. Sha and J.P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1915 (2003).
- [6] L. Sha, B.O. Cho and J. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1525 (2002).
- [7] S. Norasetthekul, P.Y. Park, K.H. Baik, K.P. Lee, J.H. Shin, B.S. Jeong, V. Shishodia, D.P. Norton and J. Pearton, *Appl. Surf. Sci.* **187**, 75 (2002).
- [8] K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi

- and K. Ono, *Vacuum* **80**, 761 (2006).
- [9] T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L297 (2006).
- [10] T. Maeda, H. Ito, R. Mitsuhashi, A. Horiuchi, T. Kawahara, A. Muto, T. Sasaki, K. Torii and H. Kitajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 1864, (2004).
- [11] J. Chen, W.J. Yoo, Z.Y. Tan, Y. Wang and D.S. H. Chan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1552 (2004).
- [12] K. Takahashi, K. Ono and Y. Setsuhara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1691 (2005).
- [13] K. Takahashi and K Ono, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 437 (2006).
- [14] B.O. Knacke, and O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
- [15] MOPAC
- [16] A. M. Khalil K, Rasmussen RA, *et al.* (October 2003). "Atmospheric perfluorocarbons". *Environ. Sci. Technol.* **37** (19): 4358–61. doi:10.1021/es030327a. PMID 14572085.
- [17] Environmental Protection Agency (19 Oct 2006). "High GWP Gases and Climate Change".
- [18] N.S. Kulkarni, R.T. DeHoff, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, G620 (2002).
- [19] C. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1295 (1958).
- [20] V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**,49 (1985).
- [21] NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., M. W. Chase, Jr., Editor, American Chemical Society and the American Institute of Physics 1999.
- [22] K. B. Jung, H. Cho, Y. B. Hahn, D. C. Hays, T. Feng, Y. D. Park, J. R. Childress, and S. J. Pearton, *Materials Science and Engineering B* **60**, 101 (1999).
- [23] H Cho, K Jung, D Hays, Y Hahn, T Feng, Y Park, J Childress, F Cadieu, R Rani, and X Qian, *Materials Science and Engineering B* **60**, 107 (1999).
- [24] Jong-Yoon Park, Se-Koo Kang, Min-Hwan Jeon, Myung S. Jhon, and Geun-Young Yeom, *Journal of The Electrochemical Society* **158**, 1 (2011).

Report on Visit to University of California, Los Angeles by International Training Program

Dept. of Electrical Engineering and Computer Science Nagoya University Hiroshi Yamamoto

This report is summary of my work in Prof. Chang's Laboratory of University of California, Los Angeles (UCLA). My research focused on plasma etch chemistry for metals and metal oxides, with an emphasis on thermodynamics.

Introduction of UCLA

UCLA is a public research university located in the Westwood neighborhood of Los Angeles, California, USA. It was founded in 1919 as the "Southern Branch" of the University of California and is the second oldest of the ten campuses. UCLA, considered as one of the flagship institutions of the University of California system, offers over 300 undergraduate and graduate degree programs in a wide range of disciplines and enrolls about 26,000 undergraduate and about 11,000 graduate students from the United States and around the world. Strengths in liberal arts, sciences and research earned it membership in the Association of American Universities [1]. Figure 1 is a picture of Royce hall, one of the landmarks of UCLA. The UCLA Chemical and Biomolecular Engineering Department was established in 1983. Despite its relative youth, the department has established itself as the primary supplier of B.S. chemical engineers in Southern California and as a research force to be reckoned with. Departmental offices are located in Boelter Hall, adjacent to Mathematical Sciences, and across the Science Quadrangle from the Department of Chemistry and Biochemistry. Approximately 70 chemical engineering graduate students are in residence, most of them pursuing Ph.D. degrees. Nearly all graduate students receive financial support either from research and teaching assistantships, or from internal or external fellowships. Teaching is viewed as an integral part of the graduate experience, and all graduate students participate in the instruction of approximately 275 undergraduates [2].



Fig. 1. Royce Hall, one of the landmarks of UCLA.



Fig. 2. Group lunch with Prof. Chang's Lab. Members (from left, Diana Chien, James Dorman, Ya-Chuan (Sandy) Perng, Han Chueh, Jack Chen, Dr. Ju Choi, Prof. Jane P. Chang, Calvin Pham, Jea Cho, Hiroshi Yamamoto, Nathan Marchack).

Background on Plasma Chemistry Selection

Metals and metal oxides have been used for a variety of kinds of electronics devices because of their electrical characteristics. This work addresses two applications: First is the patterning of High-k dielectric materials and second is the patterning of materials in magnetic tunnel junction in Spin-Transfer Torque Random Access Memory (STT-RAM).

A. High-k/Metal Gate Patterning Process

Semiconductor industry has been evolving based on Moore's law for scaling. The wafer size becomes larger for enhancing the device yield and cost-effective products. While individual device are miniaturized. Nowadays, serious problems have been reported with the increase in the density of transistors. One problem is the increase of leakage current on gate dielectric. Gate dielectrics, traditionally made with SiO₂, reached only a few molecular layers thick (around 1 nm). SiO₂ is ideally an insulator, but at this thickness, quantum tunneling causes unacceptably high leakage current. One of the promising ways for the reduction of the leakage current is the introduction of High-k dielectric and metal gate. Several metal oxides such as zirconium oxide, Aluminum oxide and Hafnium oxide have been suggested as the high-k dielectric. These metal oxides can be made thicker to suppress the leakage current. As in conventional devices, High-k/Metal gates need to be patterned and plasma etching is one alternative. The increase in the complexity of materials employed in the high-k gate stack further complicates the patterning step, as critical parameters such as etching selectivity to the gate material and substrate and plasma damage must be accounted for with a wide variety of material combinations.

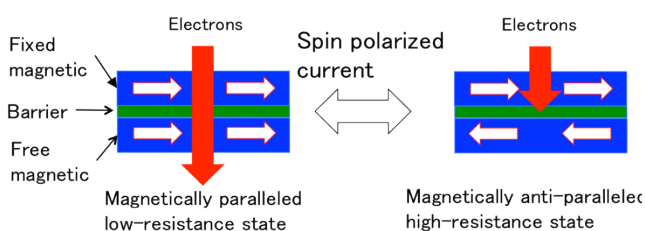


Fig. 3. Schematic representation of the TMR effect.

B. STT-RAM

There are many kinds of memory devices in use today, such as, static random access memory (SRAM) for cache memory in CPU, dynamic random access memory (DRAM) for main memory, and Flash memory is used for storage memory. Basically, there is a trade-off between performance and cost. For example, SRAM is the fastest and its endurance is very long, however, its capacity or integration is low, and power consumption is high. DRAM is also fast and its endurance is long but it needs refresh current to save data, which leads to high power consumption. On top of that, SRAM and DRAM are volatile memories, which means its stored information is lost if the power is removed. While Flash memory is a non-volatile memory, however, it has limited endurance, and its write speed is slow. STT-RAM is non-volatile, highly scalable, has high read/write speed (close to SRAM), a very long endurance and low power consumption. STT-RAM could potentially replace SRAM, DRAM, and Flash memory. As the same way DRAM stores the information by capacitors, STT-RAM stores the information by Magnetic Tunnel Junction device (MTJ). MTJ consists of a free magnetic layer, a non-magnetic barrier layer, and a fixed magnetic layer as shown in Fig. 3. When the magnetic layers are magnetically parallel, a portion of the current passes through. This is equivalent to the low-resistance state. When the magnetic layers are magnetized antiparallel to each other, no portion of the current may pass through the stack without significant scattering, which is equivalent to a high-resistance state. This is called Tunneling Magnetoresistance (TMR) effect. These states are equivalent to "0" and "1". MTJ can store the information by changing the condition of free magnetic layer with spin-polarized current. STT-RAM utilizes a spin polarized current to switch the magnetization of a nanomagnet, which means switch "0" and "1". In a MTJ, the free and fixed magnetic layers are made with ferromagnetics such as CoFe, CoFeB and the non-magnetic barrier layer is made with metal oxide such as MgO, Al₂O₃.

C. Plasma Etching

The continued miniaturization of semiconductor devices dictates higher selectivity. Less damage in plasma patterning processes was investigated.

There are many challenges in etch noble metals and metal oxides. For instance, the melting point and boiling point of metal halide are relatively high and bond strength between the metal and oxygen are high as shown in Table 1 and 2. Some of them are etching-retardant materials [3].

To investigate plasma etch chemistry of metals and metal oxides, thermodynamic data have been used because thermodynamics is basic and essential data for understanding chemical processing. Volatility diagram is one of the applications of the thermodynamic data. The diagrams are typically used in the high temperature industry to examine volatility behavior of materials. In this work, it helps with the selection of etch chemistry.

Chlorine vs Fluorine Chemistry

Chlorine chemistry such as Cl_2 and BCl_3 [5-9] and fluorine chemistry such as CF_4 , C_4F_8 , and CHF_3 [11-13] have been suggested for high-k materials such as HfO_2 , and ZrO_2 because the volatilities of chlorides of Hf and Zr are relatively high and fluorine atom is a highly reactive species.

Table 3 and 4 show heats of reaction at room temperature for possible etching reaction of HfO_2 in Cl_2/BCl_3 plasma and fluorocarbon plasma, respectively, [3-5,14,15] where ΔH° are enthalpy of formation. F radicals have higher reactivity compared with Cl radicals. The reactions are more favorable when boron or carbon are present in plasma because of the reaction with and removal of oxygen. From the viewpoint of enthalpy for formation, in HfO_2 etching, Cl_2/BCl_3 chemistry has a higher reactivity due to strong bonding oxygen and boron chloride and relatively low boiling point of Hafnium chloride.

Table 1. Melting point and boiling point of metal halide.

Element	Halogen compound	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Al (Z = 13)	AlF_3	2250	1276
	AlCl_3	192.6	–
	AlBr_3	97.5	255
Si (Z = 14)	SiF_4	–90.2	–86
	SiCl_4	–68.85	57.65
	SiBr_4	5.2	154
Zr (Z = 40)	ZrF_4	–	912 sp
	ZrCl_4	–	331 sp
	ZrBr_4	–	360 sp
Hf (Z = 72)	HfF_4	–	970 sp
	HfCl_4	–	317 sp
	HfBr_4	–	323 sp

sp: sublimation point

Table 2. Bond strength of high-k materials related atoms.

Bond	Bond strength (eV)	Bond	Bond strength (eV)
B-O	8.38	Si-O	8.29
B-F	7.85	Si-F	5.73
B-Cl	5.30	Si-Cl	4.21
B-Br	4.11	Si-Br	3.81
		Si-Si	3.39
C-O	11.15	Zr-O	8.03
C-F	5.72	Zr-F	6.38
C-Cl	4.11	Zr-Cl	5.11
C-Br	2.90	Zr-Br	–
Al-O	5.30	Hf-O	8.30
Al-F	6.88	Hf-F	6.73
Al-Cl	5.30	Hf-Cl	5.16
Al-Br	4.45	Hf-Br	–

Table 3. Possible reaction in etching of HfO_2 in CF_4 plasma.

	ΔH° (kJ/mol)
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 4\text{F}(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g})$	-373.9
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 4\text{CF}(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CO} + 2\text{C}(\text{g})$	-331.8
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 2\text{CF}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$	-434.6
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 2\text{CF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + \text{CF}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	-333.7
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 2\text{CF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CFO}(\text{g})$	68.5
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 4\text{F}(\text{g}) + 2\text{CF}(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CFO}(\text{g})$	-1709.0
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 6\text{F}(\text{g}) + 2\text{CF}(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CF}_2\text{O}(\text{g})$	-2793.2
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 4\text{F}(\text{g}) + 2\text{CF}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CF}_2\text{O}(\text{g})$	-1798.6
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 2\text{F}(\text{g}) + 2\text{CF}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CFO}(\text{g})$	-714.4
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 2\text{F}(\text{g}) + 2\text{CF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HfF}_4(\text{g}) + 2\text{CF}_2\text{O}(\text{g})$	-1015.7

Table 4. Possible reaction in etching of HfO₂ in BCl₃ plasma

	ΔH° (kJ/mol)
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 4\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g})$	136.0
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 6\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + 2\text{ClO}(\text{g})$	-402.5
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 6\text{BCl}(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + 2\text{BOCl}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g})$	-228.3
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 4\text{Cl}(\text{g}) + 2\text{BCl}(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + 2\text{BOCl}(\text{g})$	-1277.8
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 8\text{Cl}(\text{g}) + 4\text{BCl}(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + 2\text{B}_2\text{OCl}_4(\text{g})$	-3359.1
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 6\text{Cl}(\text{g}) + 3\text{BCl}(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + \text{B}_3\text{O}_2\text{Cl}_5(\text{g})$	-2559.2
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 4\text{Cl}(\text{g}) + 4\text{BCl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + 2\text{B}_2\text{OCl}_4(\text{g})$	-1973.5
$\text{HfO}_2(\text{s}) + 3\text{Cl}(\text{g}) + 3\text{BCl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HfCl}_4(\text{g}) + \text{B}_3\text{O}_2\text{Cl}_5(\text{g})$	-1520.1

However, perfluorocarbon gases such as CF₄ and C₄F₈ have high global warming potential values. Fluorocarbon molecules are strong absorbers of infrared radiation, which means they are powerful greenhouse gases. Their long lifetime (up to 50,000 years) due to its stability is also a major concern. Even though the atmospheric concentration of perfluoromethane is around 100,000 times lower than CO₂, the greenhouse warming potential of tetrafluoromethane and hexafluoroethane is 6,500 and 9,200 times that of carbon dioxide, respectively. [16,17] Several governments concerned about the properties of perfluorocarbon have already tried to implement international agreements to limit their usage before it becomes a global warming issue. The perfluorocarbons are one of the classes of compounds regulated in the Kyoto Protocol. From the viewpoint of chemistry and environment, chlorine chemistry is more adaptive than fluorine chemistry.

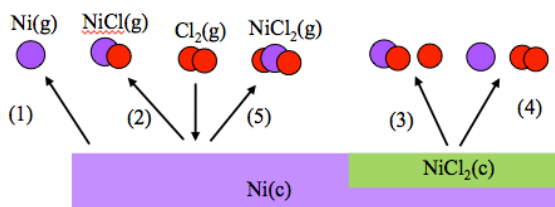


Fig. 4. Schematic representation of vaporization in Ni-Cl system.

Construction of Volatility Diagram for Ni-Cl System

Volatility diagrams are typically used in the high temperature industry to examine volatility behavior of materials such as refractories and ceramics when exposed to high temperatures and reactive environments [18-20].

In the volatility diagram for the Ni-Cl system, the partial pressures of the Ni-based gaseous species are shown as a function of the chlorine partial pressure at various temperatures. The relation between solid species and gas species can be determined from the thermodynamic equilibrium between the solid species and the gas species. Reactions involving only gases are ignored.

The equilibrium constant k is given by this equation, which relates with Gibbs free energy. The Gibbs energy and the other thermodynamic data can be obtained from the chemical database such as CRC Handbook and NIST-JANAF [3,21].

$$\log k = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (1)$$

where ΔG° is Gibbs free energy for the reaction, R is the universal gas constant, T is the absolute temperature, and k is the equilibrium constant for a reaction

Table 5 shows reactions and thermodynamic data for plotting volatility diagrams in Ni-Cl system. For instance, reaction 1 describe the vaporization of condensed Ni to Ni(g) and reaction 3 describe the vaporization of condensed NiCl₂ to NiCl(g) as shown in Fig. 4.

Table 5. Reactions for plotting volatility diagrams in Ni-Cl system.

Reaction	ΔH°	ΔG°	$\log(K) = -\Delta G^\circ/RT$
1 Ni(c) \rightarrow Ni(g)	430.1	384.7	-67.4 kJ/mol
2 Ni(c) + 1/2Cl ₂ (g) \rightarrow NiCl(g)	182.0	149.1	-26.1
3 NiCl ₂ (c) \rightarrow NiCl(g) + 1/2Cl ₂ (g)	486.9	407.8	-71.4
4 NiCl ₂ (c) \rightarrow Ni(g) + Cl ₂ (g)	735.0	643.5	-112.7
5 Ni(c) + Cl ₂ (g) \rightarrow NiCl ₂ (c)	-304.9	-258.8	45.3
6 NiCl ₂ (c) \rightarrow NiCl ₂ (g)	231.0	172.5	-30.2
7 Ni(c) + Cl ₂ (g) \rightarrow NiCl ₂ (g)	-73.9	-86.2	15.1

The first step in the construction of the volatility diagram is to determine the regions that contain the condensed phases. Based on the definition of the equilibrium constant, the partial pressure of Ni(g) can be obtained. The line can be obtained from the equilibrium constant as shown

$$\log(k_1) = \log\left(\frac{P_{Ni}}{a_{Ni}}\right) \quad \text{where } a_{Ni} = 1,$$

$$\log(P_{Ni}) = \log(k_1) \quad (2)$$

This reaction describe the vaporization of Ni(c) to Ni(g), which is independent of the partial pressure of chlorine. We can plot this result in a volatility diagram as a horizontal line. In a similar way, the partial pressure of each gas species, NiCl(g), NiCl₂(g), can be calculated. Figures 5 – 7 show volatility diagrams for the Ni-Cl system at 298 K where the gas phase species are considered individually: (5) Ni(g), (6) NiCl(g), and (7) NiCl₂(g).

Comparison of Volatility Diagrams for Ni, Fe, Co

The complete volatility diagram for the Ni-Cl system at 298K is shown in Fig. 8. This is a superposition of Fig. 5-7, with the dominant vapor pressure lines in solid. The dashed vapor pressure lines represent vapor species having vapor pressures smaller than the maximum equilibrium vapor pressure lines. The volatility diagram is divided into three regions. In region I, Ni(g) is the dominant species over Ni. This changes to NiCl₂(g) in region II. In a similar way, complete volatility diagrams are determined based on reactions summarized in Tables 6 and 7 for Fe-Cl and Co-Cl system. Figures 9 and 10 show the complete volatility diagram for the Fe-Cl and Co-Cl system at 298K. Figure 11 shows volatility diagram for Ni-Cl, Co-Cl, and Fe-Cl system at 298K. Figures 9 and 11 revealed gas phase of Fe₂Cl₆ has the highest vapor pressure in Cl₂ gas. On top of that, enthalpies of formation of following reactions are more negative than the other reactions.

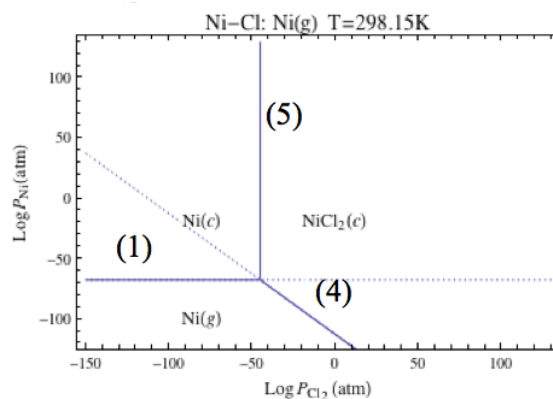


Fig. 5. Volatility diagram of Ni(g) for Ni-Cl system at 298K. (Partial pressures for all figures are given in atm (1 atm = 1.013 x 10⁵ Pa.)

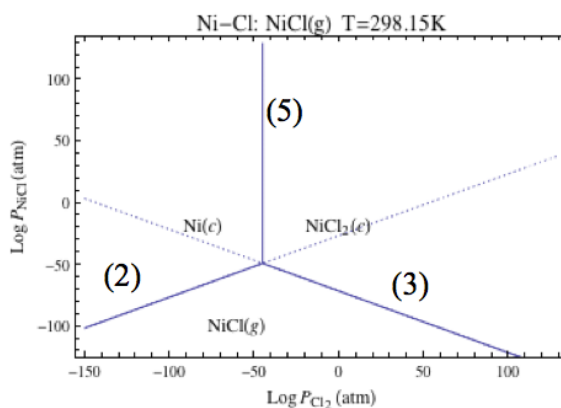


Fig. 6. Volatility diagram of NiCl(g) for Ni-Cl system at 298K.

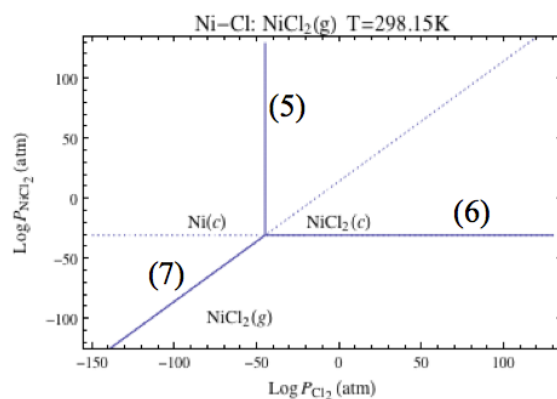
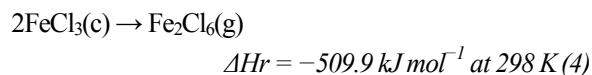
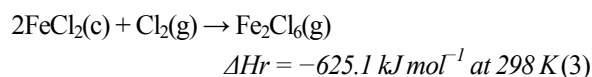


Fig. 7. Volatility diagram of NiCl₂(g) for Ni-Cl system at 298K.



These results indicate that the evaporation of Fe_2Cl_6 from FeCl_2 is more favorable and it is expected that iron can be etched chemically. In case of Ni and Co, the highest vapor pressures at room temperature are 10^{-30} and 10^{-20} at partial pressure between 0 and 1 atom, respectively.

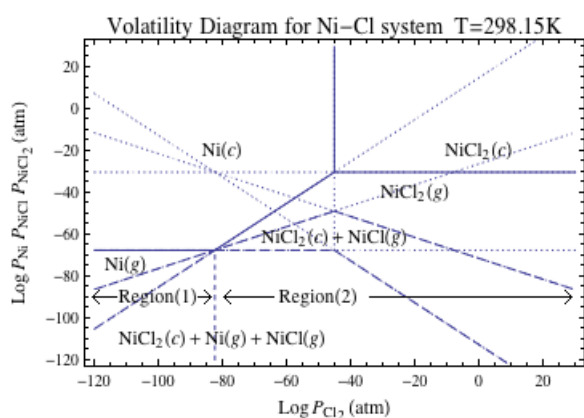


Fig. 8. Complete volatility diagram for the Ni-Cl system at 298K.

Table 7. Reactions for volatility diagrams in Co-Cl system.

Reactions	ΔH° kJ/mol	$\log(k)$ kJ/mol	ΔG° kJ/mol
1 $\text{Co}(\text{c}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CoCl}_2(\text{c})$	-312.5	47.2	-269.6
2 $\text{Co}(\text{c}) \rightarrow \text{Co}(\text{g})$	426.7	-66.9	382.1
3 $\text{CoCl}_2(\text{c}) \rightarrow \text{Co}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	739.2	-114.2	651.8
4 $\text{Co}(\text{c}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CoCl}(\text{g})$	192.9	-28.4	161.9
5 $\text{CoCl}_2(\text{c}) \rightarrow \text{CoCl}(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	505.4	-75.6	431.5
6 $\text{Co}(\text{c}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CoCl}_2(\text{g})$	-93.7	18.8	-107.2
7 $\text{CoCl}_2(\text{c}) \rightarrow \text{CoCl}_2(\text{g})$	218.8	-28.4	162.4
8 $\text{Co}(\text{c}) + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CoCl}_3(\text{g})$	-163.6	27.1	-154.5
9 $\text{CoCl}_2(\text{c}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CoCl}_3(\text{g})$	149.0	-20.2	115.1
10 $2\text{Co}(\text{c}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Co}_2\text{Cl}_6(\text{g})$	-350.6	58.5	-334.0
11 $2\text{CoCl}_2(\text{c}) \rightarrow \text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{g})$	274.5	-36.0	205.3

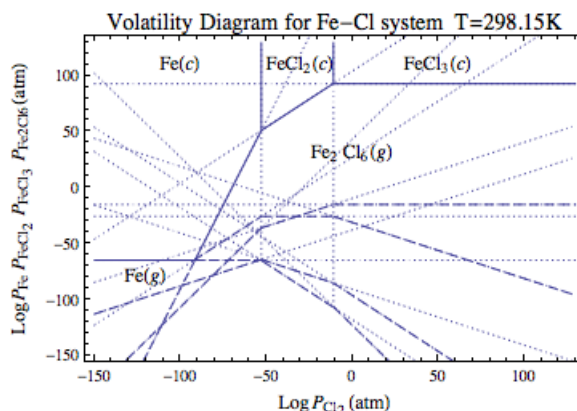


Fig. 9. Complete volatility diagram for the Fe-Cl system at 298K.

Table 6. Reactions for volatility diagrams in Fe-Cl system.

Reactions	ΔH° kJ/mol	$\log(k)$ kJ/mol	ΔG° kJ/mol
1 $\text{Fe}(\text{c}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{c})$	-341.8	53.0	-302.3
2 $\text{FeCl}_2(\text{c}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{c})$	-57.6	5.5	-31.6
3 $\text{Fe}(\text{c}) \rightarrow \text{Fe}(\text{g})$	415.5	-64.8	369.8
4 $\text{FeCl}_2(\text{c}) \rightarrow \text{Fe}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	757.3	-117.7	672.1
5 $\text{FeCl}_3(\text{c}) \rightarrow \text{Fe}(\text{g}) + 3/2\text{Cl}_2(\text{g})$	814.9	-123.3	703.7
6 $\text{Fe}(\text{c}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}(\text{g})$	251.0	-37.8	215.6
7 $\text{FeCl}_2(\text{c}) \rightarrow \text{FeCl}(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	592.9	-90.7	518.0
8 $\text{FeCl}_3(\text{c}) \rightarrow \text{FeCl}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	650.4	-96.3	549.6
9 $\text{Fe}(\text{c}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{g})$	-141.0	27.3	-155.6
10 $\text{FeCl}_2(\text{c}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{g})$	200.8	-25.7	146.8
11 $\text{FeCl}_3(\text{c}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	258.4	-31.2	178.4
12 $\text{Fe}(\text{c}) + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{g})$	-253.1	43.4	-247.8
13 $\text{FeCl}_2(\text{c}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{g})$	88.7	-9.5	54.5
14 $\text{FeCl}_3(\text{c}) \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{g})$	146.3	-15.1	86.1
15 $2\text{Fe}(\text{c}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$	-1308.8	209.7	-1197.3
16 $2\text{FeCl}_2(\text{c}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$	-625.1	103.8	-592.6
17 $2\text{FeCl}_3(\text{c}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$	-509.9	92.7	-529.4

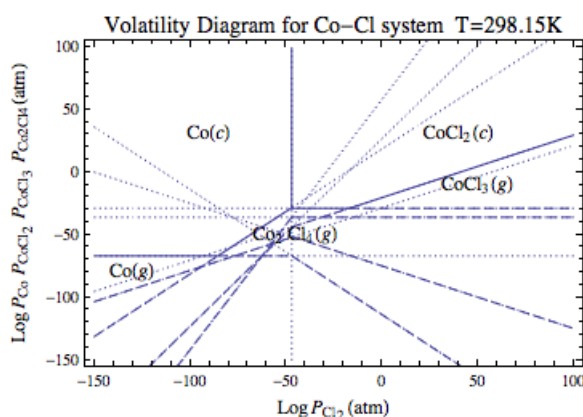


Fig. 10 Complete volatility diagram for the Co-Cl system at 298K.

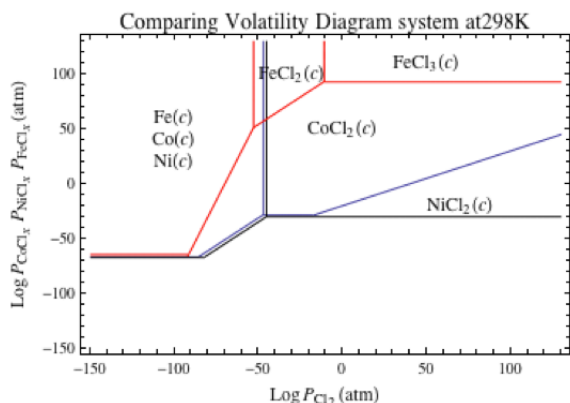


Fig. 11. Comparison of volatility diagram for Ni-Cl, Co-Cl, and Fe-Cl system at 298K.

Conclusion

Chemistry of plasma etching for metals and metal oxides were investigated and the volatility diagrams for Ni-Cl, Co-Cl, and Fe-Cl at room temperature were constructed in this work examination of the volatility diagrams revealed that gas phase of Fe_2Cl_6 has the highest vapor pressure in Cl_2 gas. Since the existence of the other kind of gases or radicals affect the volatility, the etch chemistry should be considered carefully. However, since enthalpies of formation of evaporation of Fe_2Cl_6 from FeCl_2 are negative, it can be expected that iron etching can be achieved by Cl_2 plasma. To etch Ni and Co, the other chemistry such as Cl_2/Ar [22,23] or NH_3/CO [24] chemistry should be considered.

Acknowledgements

I would like to first thank Prof. Chang for the opportunity to study in her group. Her guidance, valuable advices allowed me to progress in my understanding of this research. I would like to deeply thank Nathan Marchack for collaborating and giving valuable advices. A big thanks to members of Prof. Chang's group, Dr. Ju Choi, Dr. James Dorman, Ms. Diana Chien, Ms. Ya-Chuan (Sandy) Perng, Mr. Han Chueh, Mr. Jack Chen, Mr. Calvin Pham, and Mr. Jea Cho.

I am heartily grateful for having given me unforgettable opportunity to experience the motivation for

world-wide research area and constantly sufficient supports. I believe that every experience that I have had in Prof. Chang's laboratory will help promote my study in the future. I also really appreciate Prof. Hiroataka Toyoda for supporting this program, Ms Mitsuko Era for helping me on lots of paper work for this program. Prof. Hori, Prof. Sekine, and Prof. Ishikawa for assisting my work during, without their support I could not finish this program.

This program was supported by International Training Program organized by Japan Society for the Promotion of Science.

References

- [1] Wikipedia([http://en.wikipedia.org/wiki/University_of_California, Los Angeles](http://en.wikipedia.org/wiki/University_of_California,_Los_Angeles))
- [2] UCLA chemical and biomolecular engineering (<http://www.chemeng.ucla.edu/about/about-us>)
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 2004).
- [4] R. M. Martin and J. P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 217 (2009)
- [5] L. Sha and J.P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1915 (2003).
- [6] L. Sha, B.O. Cho and J.P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1525 (2002).
- [7] S. Norasethekul, P.Y. Park, K.H. Baik, K.P. Lee, J.H. Shin, B.S. Jeong, V. Shishodia, D.P. Norton and J. Pearton, Appl.Surf. Sci. 187, 75 (2002).
- [8] K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi and K. Ono, Vacuum **80**, 761 (2006).
- [9] T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L297 (2006).
- [10] T. Maeda, H. Ito, R. Mitsuhashi, A. Horiuchi, T. Kawahara, A. Muto, T. Sasaki, K. Torii and H. Kitajima, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 1864, (2004).
- [11] J. Chen, W.J. Yoo, Z.Y. Tan, Y. Wang and D.S. H. Chan, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1552 (2004).
- [12] K. Takahashi, K. Ono and Y. Setsuhara, J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 1691 (2005).
- [13] K. Takahashi and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A **24**,

437 (2006).

[14] B.O. Knacke, and O. Kubaschewski, Thermochemical Properties of Inorganic Substances (Springer-Verlag, Berlin, 1977).

[15] MOPAC

[16] A. M, Khalil K, Rasmussen RA, *et al.* (October 2003)."Atmospheric perfluorocarbons". Environ. Sci. Technol. 37 (19): 4358–61. doi:10.1021/es030327a. PMID 14572085.

[17] Environmental Protection Agency (19 Oct 2006). "High GWP Gases and Climate Change".

[18] N.S. Kulkarni, R.T. DeHoff, J. Electrochem. Soc., **149**, G620 (2002).

[19] C. Wagner, J. Appl. Phys., 29, 1295 (1958).

[20] V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **68**, 49 (1985).

[21] NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., M. W. Chase, Jr., Editor, American Chemical Society and the American Institute of Physics 1999.

[22] K. B. Jung, H. Cho, Y. B. Hahn, D. C. Hays, T. Feng, Y. D. Park, J. R. Childress, and S. J. Pearton, Materials Science and Engineering B **60**, 101 (1999).

[23] H Cho, K Jung, D Hays, Y Hahn, T Feng, Y Park, J Childress, F Cadieu, R Rani, and X Qian, Materials Science and Engineering B **60**, 107 (1999).

[24] Jong-Yoon Park, Se-Koo Kang, Min-Hwan Jeon, Myung S. Jhon, and Geun-Young Yeom, Journal of The Electrochemical Society **158**, 1 (2011).