

低気圧・高密度プラズマ
エッチング現象の解明と
その高性能化に関する研究

大森 達夫

目次

1	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.1.1	プラズマエッチング技術の歴史と開発課題	1
1.1.2	エッチングプラズマの計測・診断と機構解明の必要性	9
1.2	本研究で解決しようとする課題	10
1.3	論文構成	11
	参考文献	
2	電氣的、光学的診断法による電子サイクロトロン共鳴(ECR)放電塩素プラズマのプラズマパラメータ、塩素原子密度測定とECRプラズマのモデル化検討	19
2.1	序	19
2.2	実験方法	20
2.3	実験結果と考察(ECRプラズマ特性とモデル化検討)	29
2.3.1	プローブ法、マイクロ波干渉法によるプラズマパラメータ測定	29
2.3.2	二光子レーザー蛍光法(LIF)による塩素原子密度測定	35
2.3.3	プラズマパラメータの空間分布測定とバイアスドチャージコレクターによる基板入射イオンエネルギー測定	43
2.3.4	ECRプラズマのモデル化の検討(プラズマ空間分布に関する考察)	51
2.4	まとめ	56
	参考文献	
3	ECRエッチングでのエッチング形状異常現象(ノッチング現象)と微細パターン内のイオン軌道解析による現象解明と改善方法の検討	59
3.1	序	59
3.2	エッチング形状異常現象とその発生機構	59
3.2.1	エッチング形状異常現象の評価とその特徴	59
3.2.2	基板表面の微細パターンを考慮したシースモデルとパターン内における荷電粒子の挙動解析	64
3.2.3	微細パターン内のイオン軌道分布と形状異常現象	70
3.2.4	ノッチング現象改善についての考察	73
3.3	基板入射ドリフト速度を考慮した微細パターン内のイオン軌道とノッチング現象改善についての考察	74
3.3.1	ドリフト速度を考慮した微細パターン内におけるチャージングモデル	74
3.3.2	シミュレーション手順	76

3.3.3 結果と考察	78
3.4 まとめ	81
参考文献	
4 レーザー励起リドベルグ原子を利用した新しい電離方法と高純度・低温イオンビーム発生方法の研究	84
4.1 序	84
4.2 イオン化の仕組み	87
4.3 高密度 Ga イオンビームの発生	90
4.3.1 実験配置	90
4.3.2 実験結果と検討	92
4.4 リドベルグ状態を利用したイオン量の増加方法の検討	96
4.4.1 大口径化	96
4.4.2 高繰り返し化	97
4.5 まとめ	99
参考文献	
5 ガスパフ・プラズマ源を用いたビームエッチング技術の開発	101
5.1 序	101
5.2 ガスパフ・プラズマ源の概要	104
5.3 実験方法	107
5.4 ガスパフ・プラズマ源により生成されたビームプラズマの基本特性と形状異常現象の改善	110
5.5 ガスパフ・プラズマ源を用いたポリシリコンエッチングにおける RIR-lag の低減についての検討	117
5.5.1 微細パターン材料の電気特性を考慮した局所チャージングモデル	117
5.5.2 シミュレーション手順	119
5.5.3 シミュレーション結果	121
5.5.4 実験結果	124
5.6 まとめ	128
参考文献	
6 大口径ガスパフ・プラズマエッチング装置の開発	131
6.1 序	131
6.2 実験方法	132
6.3 実験結果	134
6.3.1 エッチング速度の均一性	134
6.3.2 エッチング速度と選択比	138
6.3.3 エッチング形状	141
6.3.4 プラズマ照射ダメージ	144

6.4 まとめ 参考文献	145
7 まとめ	147
7.1 研究のまとめ	147
7.2 将来への課題 参考文献	148
謝辞	152
業績リスト	154

第1章

序論

1.1 研究の背景

1.1.1 プラズマエッチング技術の歴史と開発課題

半導体デバイス製造プロセスへの弱電離放電プラズマの利用は、1966年に Irving がパターン形成の目的で写真製版工程に用いられるフォトレジスト膜を、放電にて活性化された酸素分子で反応させることにより除去できることを示したことにはじまると言われている[1-7]。その後、1971年に Irving が CF_4 ガスの弱電離放電プラズマを用いてシリコンをエッチングする方法を提案し[8,9]、1973年に阿部等によって LSI(Large Scale Integrated Circuit)製造工程であるシリコン膜のエッチング工程に適用され、プラズマエッチング技術の有効性が確認された[10,11]。

開発年	1977	1980	1982	1985	1988	1991	1994	1996	1998
集積度	16K	64K	256K	1M	4M	16M	64M	256M	1G
加工寸法	5 μ m	3 μ m	2 μ m	1.2 μ m	0.8 μ m	0.5 μ m	0.35 μ m	0.25 μ m	0.15 μ m
アスペクト比	~0.25	~0.4	~0.6	~1.0	~1.5	~2.0	~3.5	~5	~7
ウエハ径	4"	5"		6"		8"			(12")

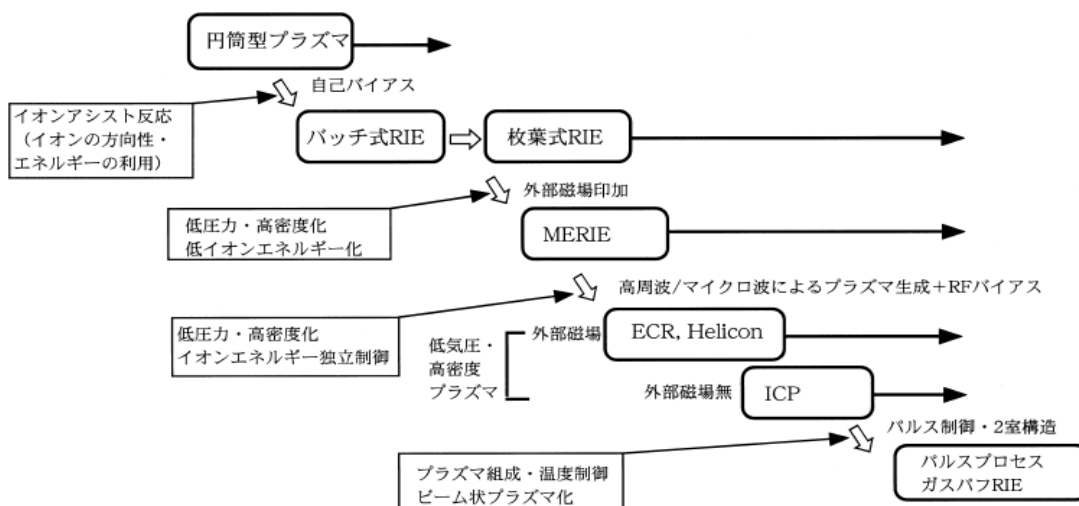


図 1-1. 半導体デバイスおよびエッチング技術の動向

図 1-1 に 1970 年代後半からの半導体デバイス開発状況とそのエッチング技術への主要要求値、及びその製造に適用されてきた、主要なプラズマエッチング技術・装置の動向を示す。最初に実用化されたプラズマエッチング装置は動作ガス圧力が 0.1- 数 Torr の円筒(バレル)型プラズマ装置である。しかし、プラズマ中の中性活性種(ラジカル)による化学反応が主要なエッチング反応(化学的エッチング)であるため等方的なエッチング形状しか得られず、2-3 μm 以下の微細パターンを形成することは困難であった。このため、1973 年ごろから、より微細なパターンを形成するために平行平板電極型の高周波(RF)放電装置を用いて、より低圧(数 10- 200mTorr)でプラズマを生成する試みがなされた。この放電装置で動作ガス圧力を下げていくことにより異方的なエッチング形状が得られることが明らかになった[12,13]。また、被エッチング基板を高周波電力印加電極上に配置することで、電極上に発生した大きな負の電位[14](自己バイアス)によってプラズマ中のイオンを加速して、基板入射イオンエネルギーを増大させることにより、異方的なエッチング形状が選択性をもって高速に得られることが発見され、反応性イオンエッチング(RIE: Reactive Ion Etching)技術と名付けられた[15,16]。RIE 技術により半導体デバイスに使用される薄膜(シリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アルミニウム等)のほとんどがエッチングできるようになり、バッチ式 RIE 装置、枚葉式 RIE(平行平板型 RF-RIE)装置と発展していった。

一方、RIE 技術によって異方形状が選択性をもって高速に得られるエッチング現象を解明するため、質量分析法[17,18]や分光法[19]等の診断やビーム実験[20,21]が多くなされている。1979 年に Coburn 等は、自己バイアスによって加速された基板入射高速イオンは中性ラジカルと基板表面原子との反応、あるいは反応生成物の基板表面からの離脱を促進する役割を担っていることを示した[21,22]。このエッチング反応機構はイオンアシスト反応と名付けられ、基板表面のポリマー形成によって異方形状を得る保護膜形成反応とあわせて、異方形状を選択性よく得るための主要反応過程と考えられている。

その後も、デバイスの高集積化に伴い回路パターンの微細化が進み、必要な加工精度が高くなるにつれて微細加工性(形状異方性)への要求も高まり、常に一段高度な加工性能を有するエッチング技術・装置が求められた。当時のプラズマエッチング

現象の解明から図 1-2 に示すように、高異方性・高選択性・低損傷性を同時に満足するためには、中性ラジカルによる化学的エッチングを抑えて、イオンアシスト反応を優勢にさせる必要がある。すなわち、反応ガス圧力を下げて基板へ入射するイオンの方向性の向上と低エネルギー化を同時に満足することが技術方向と考えられていた。これに対応して、より動作ガス圧力が低い(数 10 mTorr 以下)状態で動作し低い入射イオンエネルギーを実現でき、しかもプラズマ密度の高いプラズマエッチング装置の開発が必要であった。1980 年代前半から、図 1-3 に示すように平行平板型 RIE 装置のリアクター外に電磁石等を設置して電極間に RF 電場と直交した磁場を印加してプラズマ生成効率を増大したマグネトロン RIE (MERIE: Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching) 装置が開発された[23,24]。この装置では、磁場と電場が直交しているので生成したプラズマが $E \times B$ 方向にドリフトして基板上のプラズマ分布が不均一になるため磁場を回転させて平均プラズマ分布を一様にする必要があり、またプラズマ生成と自己バイアスが独立して制御できないため、可能なプロセス範囲が限定される等の問題があった[5,6]。

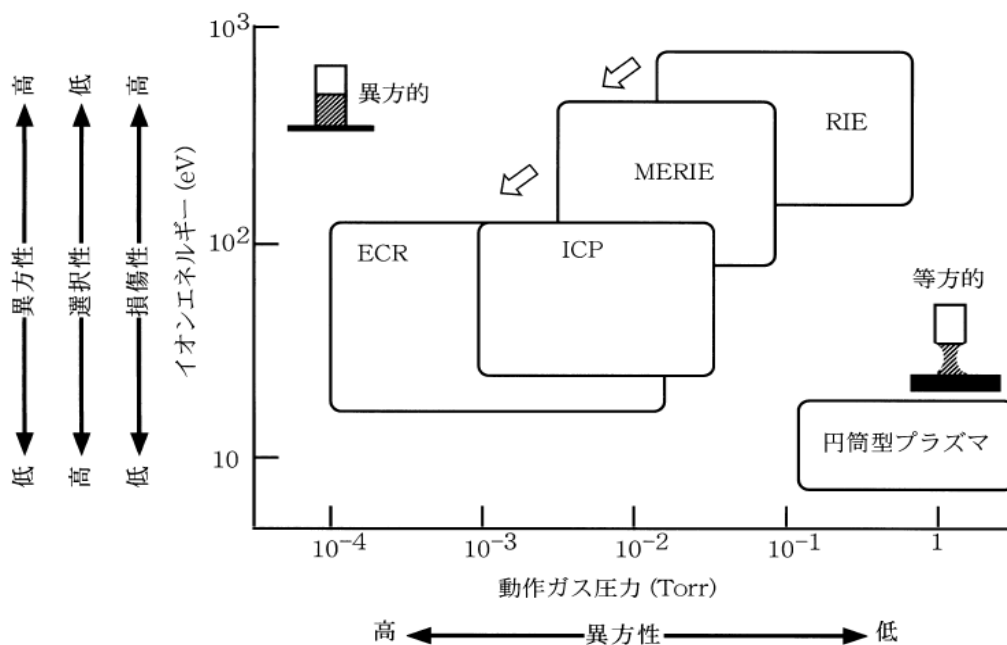


図 1-2. プラズマ特性とエッチング形状

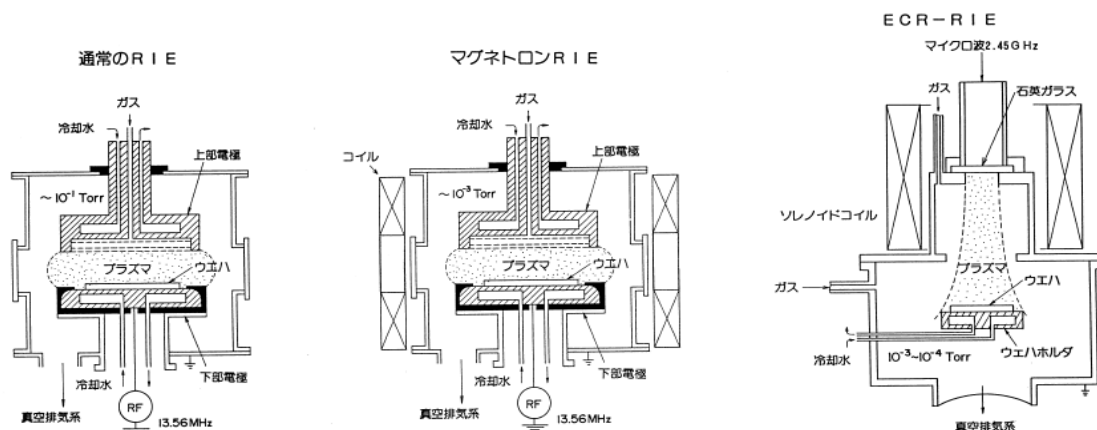


図 1-3. 代表的なエッチング装置

そのため、従来から核融合やイオン源の分野で研究されてきた低動作ガス圧 (10^{-2} - 10^{-4} Torr) で高密度のプラズマ生成可能なプラズマ(低気圧・高密度プラズマ)源を用いプラズマ生成と自己バイアスを独立に制御した装置が開発されるようになった。この中で外部磁場を用いたマイクロ波放電による ECR(Electron Cyclotron Resonance) プラズマエッチング装置は、1970 年に阿部等によって提案[25]され、1977 年に鈴木等 [26] が試料台付近をミラー磁場とした ECR 装置を用いて、当時の動作圧力より 2 桁程度低い 0.5mTorr の圧力で CF_4/O_2 ガスを放電させてシリコン膜を異方性かつ高速にエッチングできることを示した。また、1983 年に板倉等[27]により ECR 領域から被エッチング基板を離すと基板に高周波バイアスを印加しない無バイアスの条件で非常に大きな選択比をもって十分精度の高いエッチング可能であることが示された。ECR プラズマエッチング装置は 1980 年後半から実用化が進められるとともに、代表的な低気圧・高密度プラズマエッチング装置としてエッチング現象の解明が開始された。その後 1990 年代に入り、外部磁場を印加した高周波放電によるヘリコン波励起プラズマ (Helicon-Wave excited Plasma) エッチング装置[28]が開発された。ECR、ヘリコンとも外部磁場を用いた装置であるが、ウエハの一層の大口径化に伴い、均一なプラズマ分布、すなわち均一なプロセス特性を実現するために、均一な磁場分布を与える磁場コイルの最適化・大型化が必要になっている。一方、外部磁場を用いない高周波放電が装置の簡単さから見直され、1990 年中頃から誘導結合型プラズマ(ICP: Inductively

Coupled Plasma)エッチング装置[28]が開発され、さらに、無磁場のマイクロ波放電を用いた表面波励起プラズマ(SWP: Surface-Wave-excited Plasma)エッチング装置[29,30]も開発された。

これらの低気圧・高密度プラズマによるエッチング機構の解明とそのプロセスの高性能化の試みは、1980年後半の ECR 装置実用化に呼応して進められた。例えば、シリコン系薄膜のエッチングにフッ素系ガスに代わって、より自発的な化学反応性が弱い塩素ガス(Cl_2)や臭素系ガス(HBr)を用いることによる異方性や選択性の向上の実証や、辰巳等による各被加工膜材料に適用する最適ガス系検討[31]がなされた。また鈴木等による低バイアス周波数印加でのエッチング均一性向上[32]、藤原等によるプラズマ密度均一性向上のための最小磁場の採用[33]、基板に入射するイオンの方向性向上のための He 等の軽イオン種添加[34]や ECR 領域での磁場分布・勾配の最適化[35]もなされた。また大森、斧等による ECR 放電塩素プラズマ中の塩素ラジカル密度を含むプラズマパラメータ実測とエッチング反応シミュレーションによる反応機構解明の研究が行われた[36-40]。その後、西川等によるフーリエ変換赤外 (FTIR: Fourier Transform Infrared) 吸収分光法によるエッチング中のシリコン表面のその場観測による表面反応種計測[41,42]と反応生成物を考慮したエッチング反応機構解明や津田等による加工形状シミュレーションによる実プロセスに対応したエッチング機構解明[43,44]等がなされた。

しかし、デバイスの高集積化に伴い要求されるエッチング性能がより高度になったため、低気圧・高密度プラズマエッチング装置の特徴に起因する問題も明らかになってきた。低気圧放電であるため平均自由行程がリアクター大きさと同程度になっている。そのため、リアクター壁の状態の影響を受けやすくプロセスが不安定になりやすく、実用的にはエー징と名付けられたプロセス実施前の処理が必要になっている。また、大森等による電子温度がイオン温度に比べて大きいことに起因する微細パターンのチャージング (Charging) による形状異常現象 (ノッチング現象) の指摘[45]や粒子シミュレーションによる現象解明と解決策の提案[46]がなされた。また橋本等による微細パターン内のチャージングに起因する新しいダメージ発生の指摘 (シェーディングダメージ) [47]や、藤原等による基板入射イオン/ラジカルフラックス比が大きくなるためのパタ

ーンサイズによるエッチング速度 (Etch Rate) の低下現象 (RIE-lag: Reactive Ion Etching Lag、マイクロローディング効果と呼ばれる)[48]等の新たな問題点が明らかになった。

これらの低気圧・高密度プラズマの問題を解決してより高性能のエッチングを実現する試みが、1990年中頃から考えられている。大森等によるガスパフRIEと名付けられたビーム状プラズマによる方法の提案と形状異常現象の改善や 0.1 μm レベルの微細パターンまでのRIE-lagフリーエッチングの実証[49,50]や寒川等によるパルスプラズマによる方法[51]が提案され、現在パルスプロセスとして広く研究が進められている。

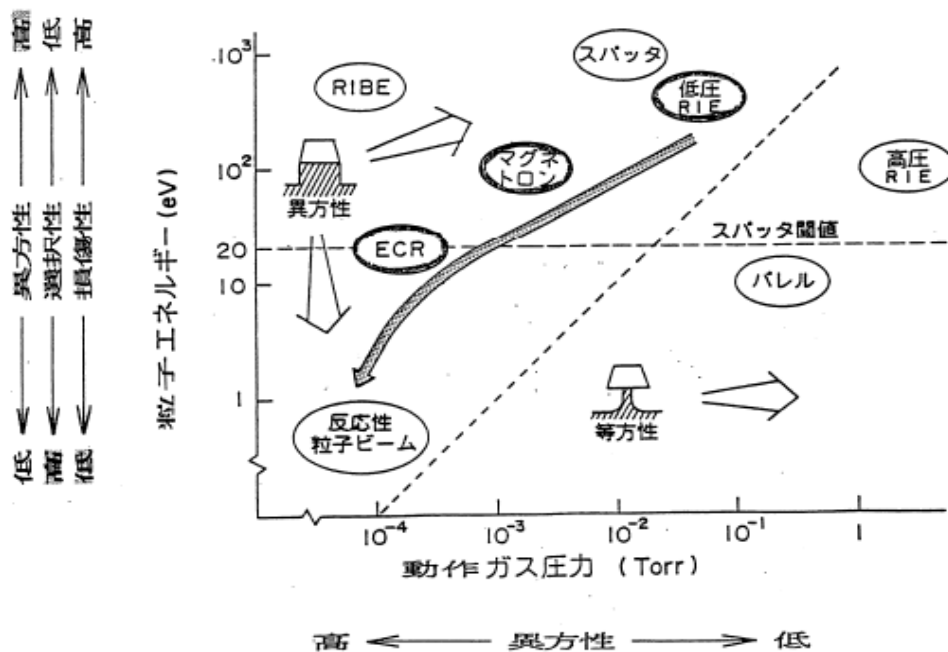


図 1-4. プラズマ特性およびエッチング特性の圧力依存性

また、図 1-4 に示すように低圧化の考えを進めて、低熱温度の反応粒子のビームを被エッチング基板に照射して高精度エッチングを実現しようとするビームエッチングの研究は、エッチング現象解明するためビーム実験[20,21]の方法を用いて 1980 年代から開始された。初期には放電プラズマから引き出されたイオンを質量分離後に減速する低エネルギー・高純度イオンビーム発生法やそれを用いてのプロセスの試みがなされた[52]。しかし、これらの方法は放電プラズマを用いることによる低温度化が困難な

ため数 100eV 以上の高エネルギーイオンビームによる基礎評価に用いられている状況である。このような課題を解決するため低エネルギー・高純度イオンビーム発生にレーザー光を用いる方法が研究されている[53]が、イオン化率の低さが問題であった。大森等は原子の高励起状態であるリドベルグ状態 (Rydberg States) に光共鳴励起後に電場電離する方法を提案し、効率よい高純度・低エネルギーイオンビーム発生を実証した[54-56]。

また、鈴木等は原子分子に並進エネルギーを持たせるため、Cl₂ ガスを 830°C に加熱した石英管を通して振動熱励起し、噴出したホット Cl₂ 分子ビームをシリコン基板に照射することにより非常に選択比高く異形状が得られることを示した[57]。その後、唐橋、寺岡等は、Cl₂/He 混合ガスをセラミック管ノズルから超音速で噴出させる超音速ノズルビーム法により、1eV 程度の並進エネルギーをもった塩素分子ビームによってもエッチングが起こることを示した[58,59]。これらの方法は、ウエハ上の一部の領域のみでエッチング可能であるが、ウエハ全面を均一性良くエッチングすることは困難であった。この問題を解決するため、水谷等は、核融合の研究で用いられている荷電交換を利用した中性粒子ビーム発生技術のエッチングプロセスに適用を試み[60]、大寺、大森等は多孔ノズル板によるガスパフ RIE によるビームエッチングによりエッチング領域の拡大を試み、8 インチ径ウエハでの高精度・高異方性エッチングを実証した[61]。

これまで述べたようにプラズマエッチング技術は、この 30 年ほどの間に急速に進歩し、超大規模集積回路(ULSI: Ultra Large Scale Integrated Circuit)、DRAM(Dynamic Random Access Memory)をはじめとする電子デバイスのエッチングプロセスの必須技術となっている。しかし、実用プロセスでの目覚ましい発展に比べて、その現象解明やその問題点・課題解決は不十分な点が多く、常にその時代のデバイスから要求される仕様に応じた問題点・課題を克服することが必要であった。このためエッチング現象を正しく理解・制御するには、図 1-5 に示すように単に外部制御パラメータのみを考えるのではなく、リアクター内のプラズマ、シース、反応性気体の反応機構および基板、壁の表面反応を診断・解析し、現象のモデル化を行い、エッチングに関する現象を総合的に機構解明することが必要になっている。またデバイスの微細化の進展にともなって必要加工寸法は 10nm 以下、寸法間隔(ピッチ)は 40nm 以下、アスペクト比(パター

ンの縦、横寸法比)は数 10 以上になり[62]、微細パターンの形状効果によるチャージングによる新たな問題発生と、その解決策検討が重要な課題になり、パルスプロセスやビームプロセスなどの新たな手法の開発が必要になっている。

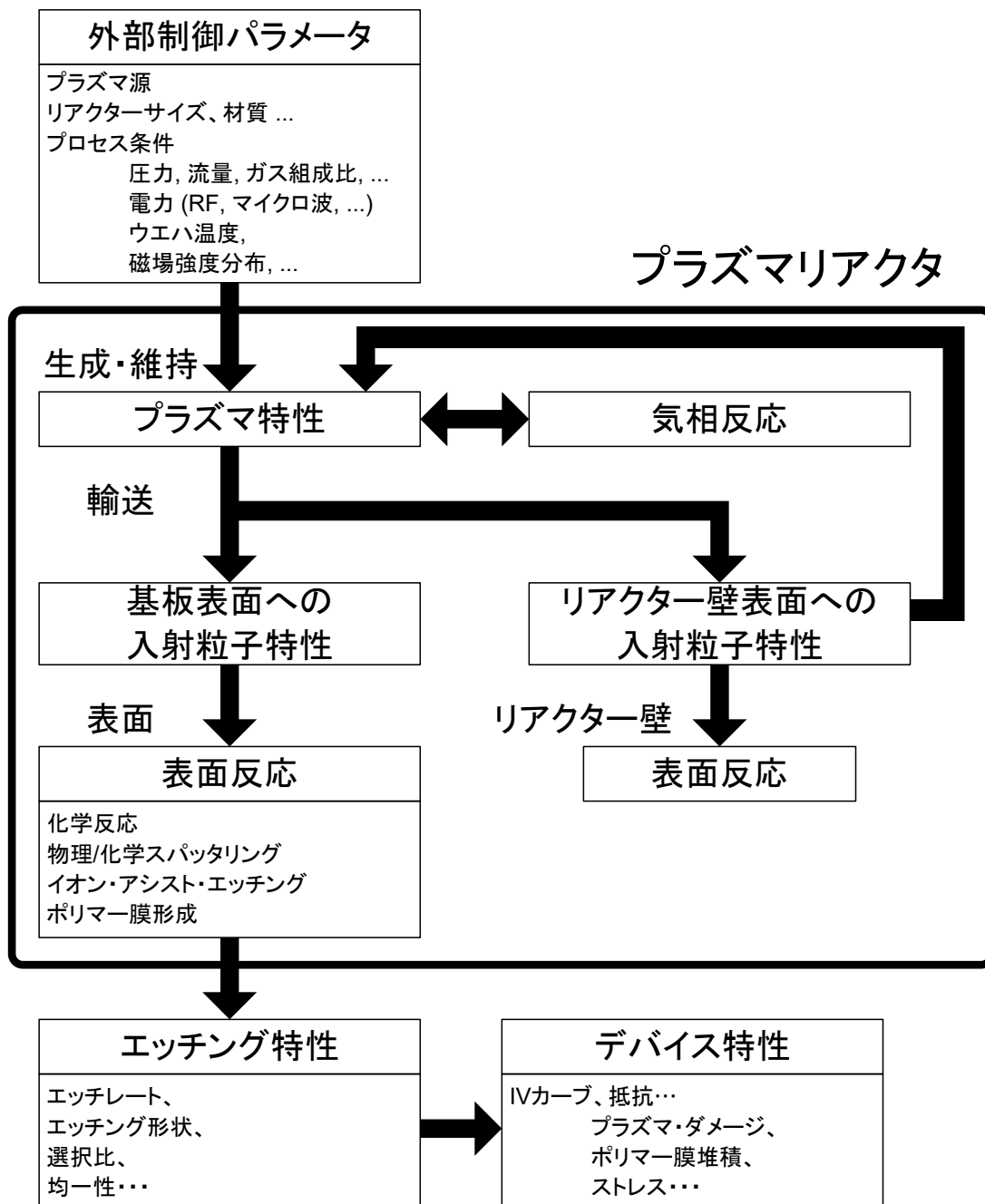


図 1-5. 外部制御パラメータとプラズマリアクター内における反応

1.1.2 エッチングプラズマの計測・診断と機構解明の必要性

プラズマエッチングでは、まず被エッチング膜に応じたプロセスガスが主にプラズマ気層中の電子衝突過程によって励起、解離、電離され、生成されたイオンおよび原子・分子ラジカルなどの中性の反応活性種が、未分解のガス分子とともに基板近傍に輸送されて表面に入射する。基板表面では、入射した中性活性種やイオンと基板材料との種々の相互作用の結果、最終的に反応生成物が表面から離脱してエッチングが進行する。この基板表面での反応は、プロセスガスから生じたイオンおよび中性の反応活性種の組成、およびそれらの表面入射フラックスと速度分布(入射エネルギー、角度分布、温度)に依存する。したがって、高精度のエッチングを実現するためには、図1-5に示すようにプラズマリアクターの外部制御パラメータを調整することによってプラズマ特性を制御し、基板表面に入射するイオンや反応活性種の組成、フラックス、速度分布を最適化し、種々の材料やデバイス構造によって異なるプロセス特性を満足させることが必要になる。

また、装置パラメータとして、励起源の周波数、電力、プロセスガスの種類、圧力、流量、電極・リアクター構造、材料、基板温度など極めて多彩なパラメータがある。前節で述べたように半導体デバイスの微細化・高集積化に対応して、プラズマエッチング装置が開発されプロセスの最適化がなされてきた。通常エッチングを行うためのプロセスガスは、化学的に活性なハロゲン系気体の数 Torr 以下の弱電離プラズマであり、

(1)低圧力、弱電離、非平衡

(2)化学的に活性

(3)負イオンが存在

等の特徴がある。しかし、

(4)気体の平均的流れ

(5)ウエハ表面の空間電荷領域(シース)

(6)ウエハ表面、及びその近傍における気体-固体相互作用

に関して、その反応過程や反応機構、反応定数等が不明なことが多く、プロセスを行う状態での計測・診断が不可欠である。

このようにプラズマエッチング現象は、装置パラメータ、プラズマ特性、プロセス特性

の相間関係についても、十分には理解されていない状況である。今後のデバイスからの要求に応えるためには、プラズマエッチング現象を、微細パターンを持つ表面を流れのある半密閉系の反応性弱電離気体でエッチングする系と考える必要がある。また反応粒子を考慮したプラズマ診断や表面分析やモデリング等の手段を取り入れて解明し、エッチング現象を定量的に理解することが必要である。これらは、より高性能のリアクターやプロセスを見通しよく、効率的に開発するための開発指針としても重要である。

1.2 本研究で解決しようとする課題

超大規模集積回路(ULSI: Ultra Large Scale Integrated Circuit)、DRAM(Dynamic Random Access Memory)をはじめとする電子デバイスにおいて、現在、回路パターンを高精度に加工するために広く利用されている低気圧・高密度プラズマにおけるプラズマエッチング現象を明らかにして、今後必要になる 10nm 以下の回路パターンをより高精度に加工するためエッチング技術を実現することが今後の高集積回路 (SoC: System on Chip) の実現に必須である。

本研究では、低気圧・高密度プラズマエッチング現象を解明するため、ECR 放電による塩素プラズマによるポリシリコンゲート加工を例に、反応性プラズマにも適用できる電氣的、光学的プラズマ計測・診断法を適用し、プラズマ内のイオン、ラジカルの密度、温度、基板入射エネルギー等の状態を明らかにした。さらに、ECR エッチングリアクター内のモデル化を試みた。また、エッチング現象の解明において明らかになった微細パターンでのエッチング形状異常現象(ノッチング現象)の評価と発生機構を明らかにした。また、その解決策としてプラズマの低温度化、プラズマのビーム化が有効であることを実験とシミュレーションから示した。このように今後のプラズマエッチングの高性能化への提案として、レーザー励起のリドベルグ(Rydberg)状態を利用する方法の提案と実証および、ガスパフ・プラズマ源を用いたビーム状プラズマによるエッチング技術の提案とパターン依存性の無い高精度エッチングを実証した。さらに、300mm 径ウエハ対応のガスパフ・プラズマ・エッチングリアクターを開発し、ポリシリコンプロセスに適用し、低ダメージ性とエッチング特性の低パターンサイズ依存性を実証した。

1.3 論文構成

本論文は、低気圧・高密度プラズマエッチング技術を対象として、プラズマエッチング現象を明らかにして、より高精度のエッチングを実現するためのプラズマ診断・解析・エッチング機構解明と、今後必要になる 10nm レベル以下の回路パターンをより高精度に加工するためのビーム状プラズマによるエッチング技術とレーザー光による高純度・低温イオン発生技術について論じたものであり、以下の 7 章より構成されている。

第1章 序論

本研究の背景について述べ、本研究に着手した動機ならびに目的とその意義を明らかにした。特に今日使用が増大しつつある低気圧・高電離プラズマ源を用いてのエッチング特性の解明とその高性能化が必要である状況を説明し、それを実現するには、エッチングプラズマ中の現象を計測・診断しモデル化し、問題点・原因を明らかにしてエッチング特性の高性能化を検討することが必要であることを述べる。

第2章 電氣的、光学的診断法による電子サイクロトロン共鳴(ECR)放電塩素プラズマのプラズマパラメータ、塩素原子密度測定と ECR プラズマのモデル化検討

ECR 放電塩素プラズマのプラズマパラメータ(電子密度、電子温度、プラズマ電位等)の空間分布、基板入射イオンの入射フラックス、入射エネルギー分布を複数の電氣的(プローブ法、マイクロ波干渉法、バイアスドチャージコレクター)測定法により明らかにし、プラズマ中の主要ラジカルである塩素原子密度を二光子励起レーザー誘起蛍光(LIF: Laser Induced Fluorescence)法測定により明らかにした。ECR 放電プラズマでは、通常の平行平板型 RF プラズマに比べラジカル対イオン密度比が $1/10^3$ 程度に小さくなることを示した。

あわせて ECR プラズマの一次元モデル化を試み、基板入射イオンの入射エネルギー分布を検討し、基板入射イオンの入射エネルギー分布の広がり、主にプラズマ電位差によって発散磁場方向に加速されて基板にドリフトして入射されるイオンの影響

であることを論述する。

第3章 ECR エッチングでのエッチング形状異常現象(ノッチング現象)と微細パターン内のイオン軌道解析による現象解明と改善方法の検討

ECR 放電を利用したエッチング装置で、微細パターンの酸化膜上のポリシリコン膜の高選択比エッチングを行った時に、ライン・アンド・スペース (L&S: Line and Space) パターンの最外側ラインの内側の酸化膜との境界にノッチング形状が発生しやすいという形状異常現象(ノッチング現象と名付ける)が見られることがある。本章では L&S パターンのパターン幅やプロセス条件、ECR 領域とウエハ位置との距離を変化させてノッチング量を調べ、ノッチング現象の発生条件と発生機構を明らかにし、改善方法について論述する。

プロセス圧力の低下や基板位置を ECR 領域から離すことによってプラズマ中のイオンは大きなドリフト速度を持ってウエハに入射し、ノッチング現象が改善されることを明らかにした。さらに、ウエハ表面の微細パターン内のイオン、電子の軌道解析をパターン内の局所電場の効果も含めたパーティクル・シミュレーションを行った。ノッチング現象は微細パターンのチャージングにより生じる局所電場によりイオン軌道が曲げられ、特に対称性が崩れる最外側ラインの内側でその変化が大きいためノッチング現象が起こることを明らかにした。また、基板入射イオンのドリフト速度を考慮した微細パターン内の電子、イオンの軌道解析から、ノッチング量は微細パターンのアスペクト比が大きくなるほど大きくなり、今後の微細加工の大きな課題になることを明らかにした。あわせてこのノッチング現象にはプラズマ中の電子温度やドリフト速度が大きく影響し、ノッチング現象改善には、電子温度の低温下(低電子温度プラズマ)や、基板入射方向のドリフト速度の増大(基板に入射するプラズマのビーム化)が有効であることを明らかにした。

第4章 レーザー励起リドベルグ原子を利用した新しい電離方法と高純度・低温イオンビーム発生方法の研究

微細パターンエッチング時の形状異常現象(ノッチング現象)の改善にはプラズマ中

の電子温度の低温化や基板に入射するプラズマのビーム化が有効であり、本章では、電子の温度をほとんど上げない低エネルギー・イオンビームの発生方法としてレーザー励起のリドベルグ(Rydberg)状態を用いた方法の提案とその実証について述べる。

従来の直接光イオン化は光利用効率が悪いとの欠点があったが、ここではレーザー励起手法を用いて高励起状態の原子(リドベルグ原子)を発生させ、その後電場を印加してイオン化させることにより、従来の光イオン化より効率良く高純度・低温なイオンを発生できることと示した。またこれを用いて低速のイオンビームを発生できることを明らかにした。さらにイオンビーム量を増大させるためにリドベルグ原子の長寿命性を利用して発生イオン量の増加を試みた結果についても述べる。

第5章 ガスパフ・プラズマ源を用いたビームエッチング技術の開発

将来の超微細パターンの微細加工を可能にする次世代のエッチング技術として、プラズマ源と高速ガスパフ・バルブを備えたノズルビーム・システム(ガスパフ・プラズマ源)を用いたエッチング方法の提案とその実証について述べる。

ガスパフ・プラズマ源について1次元シミュレーションによるガス流れとビームプラズマの生成について検討し、試作したガスパフ・プラズマ源のプラズマ特性とエッチング特性について調べ、同形状リアクターのECRプラズマとの比較を行った。ガスパフ・プラズマにおける基板近傍の時間平均電子温度はECRプラズマより低く、基板入射イオンのエネルギー分布は高エネルギー領域に広がりを持ち、ノッチング現象が改善されることを明らかにした。

また、ポリシリコンエッチング中の微細パターン内に入射するイオン軌道とイオンフラックスを、材料の電気的性質およびプラズマ特性を考慮したシミュレーションを用いて調べた。その結果L&Sパターンのスペースに入射するイオンフラックスはオープンスペースより小さく、基板に入射するビームプラズマのドリフト速度を増加させると、この差は小さくなることも明らかにした。あわせてガスパフ・プラズマ源を用いてエッチング評価を行い、エッチング反応室時間平均圧力 $\langle P_2 \rangle = 0.2 \text{ mTorr}$ において、最小パターンサイズ $0.15 \mu\text{m}$ まで一定のエッチング速度特性を示し、RIE-lagも見られなくノッチング現象も見られない良好なエッチング特性が得られた。

第6章 大口径ガスパフ・プラズマエッチング装置の開発

第 5 章で得られた研究成果から、今後の高精度の大口径ウエハ対応のエッチング装置として、マルチノズルを用いたガスパフ・プラズマ源を用いたビームエッチング技術を開発し、大口径化への適用性を評価し、8 インチウエハ上で 0.1 μm レベルのパターンサイズまでをノッチング現象なく、また RIE-lag もなく高精度にエッチングできることを示した。あわせて、エッチングダメージの評価を行い、従来の高性能 ECR-RIE に比べて、低ダメージで高精度にエッチングすることが可能であることを明らかにした。

第7章 まとめ

本研究で論述した結果をまとめ、将来への課題を述べている。

参考文献

1. S. M. Irving, Kodak Photoresist Seminar Proceeding, 2, 26 (1966).
2. 明石和夫・服部秀三・松本修編, 光・プラズマプロセッシング(日刊工業新聞, 1986) pp. 211-237.
3. 明石和夫編, プラズマ材料ハンドブック(オーム社, 1992) pp. 407-538.
4. 菅野卓雄編, 半導体プラズマプロセス技術(産業図書, 1980).
5. J. L. Vossen and W. Kern, eds., Thin Film Processes (Academic Press, Inc.1991) pp. 674-677.
6. B. Chapman, Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching (Wiley-Interscience, New York, 1980) [邦訳:プラズマプロセッシングの基礎, 電気書院].
7. D. M. Manos and D. L. Flamm eds., Plasma Etching: An Introduction (Academic, New York, 1989).
8. S. M. Irving, U. S. Pat. 3, 615,956 (1971).
9. S. M. Irving, Sol. State Technol., 14, 47 (1971).
10. H. Abe, Y. Sonobe and T. Enomoto, Jpn. J. Appl. Phys., 12, 154 (1973).
11. H. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., 14, 1825 (1975).
12. A. Reinberg, Electrochem. Soc. Extended Abstr. 74-I, No.6 (1974).
13. R. A. H. Heinecke, Solid-State Electron., 18, 1146 (1975).
14. H. R. Koenig and L. I. Maissel, IBM J. Res. Develop., 14, 168 (1970).
15. N. Hosokawa, R. Matsuzaki and T. Asamaki, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, 435 (1974).
16. J. A. Bondur, J. Vac. Sci. Tech., 13, 1023 (1976).
17. J. W. Coburn and H. F. Winterst, J. Vac. Sci. Tech., 15, 327 (1978).
18. B. N. Chapman and V. J. Minkiewicz, J. Vac. Sci. Tech., 15, 239 (1978).
19. W. R. Harshbarger, R. A. Porter, T. A. Miller and P. Norton, Appl. Spectros., 31, 201 (1977) .
20. J. W. Coburn, H. F. Winterst and T. J. Chuang, J. Appl. Phys., 48, 3532 (1977).
21. J. W. Coburn and H. F. Winterst, J. Appl. Phys., 50, 3189 (1979).
22. D. L. Flamm and V. M. Donnelly, Plasma Chem. Plasma Process, 1, 317 (1981).

23. Y. Horiike, H. Okano, T. Yamazaki and H. Horie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20, L817 (1981).
24. H. Okano, T. Yamazaki and Y. Horiike, *Sol. State Technol.*, 25, 166 (1982).
25. 日本特許 第 796,614 号(1975), ECR プラズマ反応装置.
26. K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16, 1979 (1977).
27. H. Itakura, M. Yoneda, T. Shibano, H. Abe and H. Nakata, *Proc. of 5th Symp. on Dry Process*, 20 (1983).
28. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley-Interscience, New York, 1994).
29. K. Komachi, *J. Vac. Sci. Technol. A*11, 164 (1993).
30. F. Werner, D. Korzec and J. Engemann, *J. Vac. Sci. Technol. A*14, 3065 (1996).
31. T. Tatsumi, T. Nagayama and S. Kadomura, *Digest of 4th Micro Process Conference*, 32 (1991).
32. K. Suzuki, K. Ninomiya, S. Nishimatsu and S. Okudaira, *J. Vac. Sci. Technol. B*3, 1025 (1985).
33. N. Fujiwara, T. Shibano, K. Nishioka and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 2147 (1989).
34. N. Fujiwara, H. Sawai, M. Yoneda, K. Nishioka and T. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 2223 (1990).
35. N. Fujiwara, H. Sawai, M. Yoneda, K. Nishioka, K. Horie, K. Nakamoto and H. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 3142 (1991).
36. T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera and K. Ono, *J. Vac. Sci. Technol. A*9, 722 (1991).
37. K. Ono, T. Oomori and M. Hanazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 2229 (1990).
38. K. Ono, T. Oomori and M. Tuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L269 (1992).
39. K. Ono, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. A*10, 1071 (1992).
40. K. Ono, M. Tuda, K. Nishikawa, T. Oomori and K. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 4424 (1994).
41. K. Nishikawa, K. Ono, M. Tuda, T. Oomori and K. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*,

- 34, 3731 (1995).
42. K. Nishikawa, T. Oomori, K. Ono and M. Tuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 2421 (1996).
 43. M. Tuda, K. Ono and K. Nishikawa, *J. Vac. Sci. Technol. B*14, 3291 (1996).
 44. M. Tuda, K. Nishikawa and K. Ono, *J. Appl. Phys.*, 81, 960 (1997).
 45. 大森 達夫、藤原 伸夫、豊田 正人、江島 泰蔵, *Semiconductor World* vol. 10, No. 10, pp. 94-102 (1992).
 46. H. Ootera, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 4276 (1994).
 47. K. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 6109 (1993).
 48. N. Fujiwara, T. Maruyama, M. Yoneda, K. Tukamoto and T. Banjo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 2164 (1994).
 49. T. Oomori, M. Taki, K. Nishikawa and H. Ootera, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 6809 (1995).
 50. T. Oomori, M. Taki, K. Nishikawa, H. Ootera and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 2101 (1995).
 51. S. Samukawa, T. Nakamura and A. Ishitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L594 (1992).
 52. T. Takagi eds., in *Proceedings of the International Ion Engineering Congress, ISIAT'83 and IPAT'83 (Ion Beam Engineering Experimental Laboratory, Kyoto, 1983)*.
 53. V. S. Letokhov, in *Tunable Lasers and Applications*, edited by Mooradian, T. Jaeger and S. Stokseth (Springer, Berlin, 1976), pp. 122-139.
 54. T. Oomori, K. Ono, S. Fujita and Y. Murai, *Appl. Phys. Lett.*, 50, pp. 77-73 (1987).
 55. T. Oomori, K. Ono and Y. Murai, *J. Appl. Phys.*, 64, pp. 1619-1624 (1988).
 56. T. Oomori, K. Ono and Y. Murai, *Nucl. Instr. and Meth.*, B37/38, pp. 124-127 (1989).
 57. K. Suzuki, S. Hiraoka and S. Nishimatsu, *J. Appl. Phys.*, 33, 3697 (1990).
 58. K. Karahashi, J. Matsuo and S. Hijiya, *Appl. Surf. Sci.*, 60/61, 126 (1992).
 59. Y. Teraoka and I. Nishiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 2240 (1994).
 60. K. Yokogawa, T. Yunogami and T. Mizutani, *Extended Abstracts (The 56th*

Autumn Meeting, 1995, The Japan Society of Applied Physics), 27, p-ZT-9 (1995).

61. H. Ootera, M. Taki, K. Shintani, K. Nishikawa and T. Oomori, Proceedings of the 19th Symposium on Dry Process (DPS-19, 1997, Tokyo) pp.51-56.
62. <https://irds.ieee.org/editions>: IRDS 2021 年版.

第2章

電氣的、光学的診断法による電子サイクロトロン共鳴(ECR)放電塩素プラズマのプラズマパラメータ、塩素原子密度測定と ECR プラズマのモデル化検討

2.1 序

プラズマエッチングは、半導体デバイス製造において不可欠の微細加工技術であり、半導体デバイスの高集積化および微細化に対応するため、更なる高異方性、高選択性、低ダメージ化への要求が高まっている[1]。このような要求を実現するために 1980年代前半から、低気圧・高密度プラズマ源とそのプラズマ特性の制御に関する研究開発が進められている。電子サイクロトロン共鳴(ECR: Electron Cyclotron Resonance)放電を利用したエッチング装置(ECR-RIE)は、通常の平行平板型 RF-RIE やマグネトロン RIE に比べてプロセス条件を 10-0.1mTorr と、より低圧にでき、放電状態の制御と基板バイアスの制御を独立制御でき、容易に高異方性形状が得られる特徴がある[2-5]。また、磁場形状や装置形状を工夫することにより[3,5]、基板バイアスを用いなくても高選択比で高異方性エッチングが得られ、今後の半導体デバイス製造の有力な微細加工方式と考えられている。

しかし、通常、ECR-RIE では、発散磁場の強磁場側から 2.45GHz のマイクロ波が入射され、電子サイクロトロン共鳴条件を満足する ECR 領域 ($\omega = \omega_{ce}$ 、ただし $\omega_{ce} = eB/m$ は電子サイクロトロン角周波数、 B は磁場強度、 m は電子の質量、 e は素電荷) で主に入射マイクロ波と結合して放電を維持しているため、ECR 領域の幅は薄い[6]。さらに、マイクロ波と結合した高エネルギーの電子が周囲のプロセスガス粒子、イオン、電子と衝突しながら磁力線に沿って拡散していくため、電子密度や電子温度、プラズマ電位

等のプラズマ状態は磁力線方向には不均一と考えられる。また ECR-RIE は低気圧プロセスであるので、粒子の衝突の平均自由行程が長く(例えば、塩素ガス 0.1mTorr の Cl_2 イオンの平均自由行程は約 10cm 程度[7])、エッチング特性に大きく寄与する基板に入射するイオン、ラジカルの入射フラックス、入射エネルギー分布[8]は、基板直上のプラズマ状態だけでなく上流のプラズマ状態にも影響されると考えられる。

従来、 O_2/N_2 [9]や Ar[10]の ECR 放電プラズマの磁力線方向のプラズマ計測は行われていたが、大森等が行うまでエッチングプラズマ(Cl_2 等)中のプラズマ特性の空間分布測定や基板入射イオンフラックス、入射エネルギー分布に関する計測やプラズマ特性とエッチング特性との相関の検討例は少なかった。本論文では、ECR 放電塩素プラズマのプラズマパラメータ(電子密度、電子温度、プラズマ電位等)の空間分布、基板入射イオンの入射フラックス、入射エネルギー分布を複数の電氣的(プローブ法、マイクロ波干渉法、バイアスドチャージコレクター)測定法により明らかにし ECR プラズマの一元モデル化を試みた[11-14]。また、プラズマ中の主要ラジカルである塩素原子密度を二光子励起レーザー誘起蛍光(LIF: Laser Induced Fluorescence)法測定により明らかにし、従来の平行平板型 RF-RIE やマグネトロン RIE の測定結果との比較も行い、ECR プラズマの特徴を明らかにした[15-17]。

2.2 実験方法

図 2-1 に実験に使用した ECR プラズマエッチング装置と実験配置を示す。プラズマリアクターは、2つの複数の観測窓を有する円筒状の真空容器(プラズマチャンバー、評価チャンバー)から構成されている。プラズマチャンバーは、直径 20cm、長さ 50cm の水冷された SUS316 製であり、評価チャンバーは、直径 35cm、長さ 45cm の SUS316 製である。リアクターは真空ポンプ(ターボ分子ポンプ)により到達真空度 1×10^{-6} Torr 以下に排気されている。塩素(Cl_2)やアルゴン(Ar)等のプロセスガスは独立したマスフローコントローラにより個別に流量制御(標準条件は 10sccm)され、プラズマチャンバー左端(マイクロ波入射側で今後上流側と称す)から均等配置の複数の微小孔からリアクター内に導入され、評価チャンバーから排気される。評価チャンバー内の圧力は、キャパシタンスマンメータで測定し、リアクターと真空ポンプ間に設置(図示せず)したス

ロットリング・バルブにより排気コンダクタンスを制御して一定圧力(0.2-10mTorr)になるように制御している[18]。また、プラズマチャンバーの外周には、4つのソレノイドコイル(内径31cm、外形50cm)を配置し磁場を発生している。図2-2にコイル電流200A時の磁力線分布(上図)とリアクターの中心軸上の磁力線強度(下図)のシミュレーション結果とガウスメータによる測定値(下図の○)を示す。マイクロ波導入窓付近で磁場が最大になり、窓から離れるにしたがって磁場が弱くなる発散磁場分布をしている。

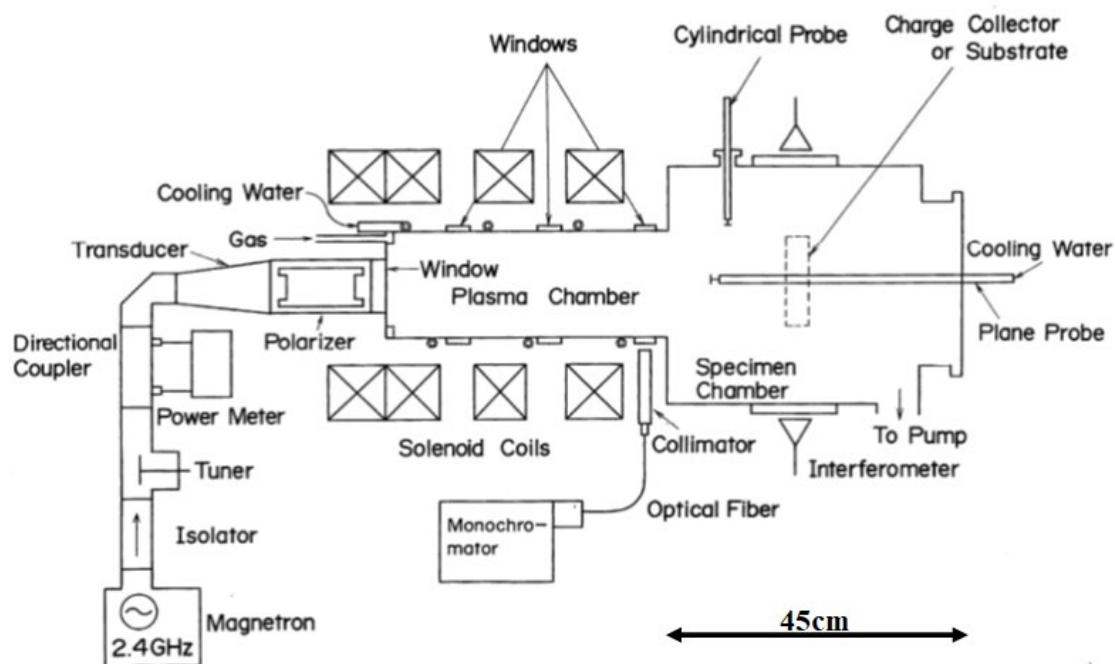


図 2-1. 実験装置概略図

マグネトロンにより連続発振された 2.45GHz のマイクロ波($P_{\mu}=200-1300W$ 、標準は 900W)は、アイソレータを通った後、矩形-円形変換器(Transducer)により矩形導波管モード(TE_{10})から円形導波管モード(TE_{11})に変換される。さらにマイクロ波は右回り円偏波器(Polarizer)により右回り円偏波に変換され、直径 10cm、厚さ 33.5mm の石英窓を通してリアクター内に注入され、電子サイクロトロン共鳴により、プラズマが生成される。この時、反射電力が最小になるようにチューナを制御してマイクロ波電力の整合をとる。今回の実験では ECR 領域はリアクター中心軸上でマイクロ波導入窓から約 42cm ($z=42cm$) 離れた位置であり、マイクロ波の強磁場入射により密度カットオフを持たない

電子サイクロン波を入射することにより、高密度プラズマが生成できる。

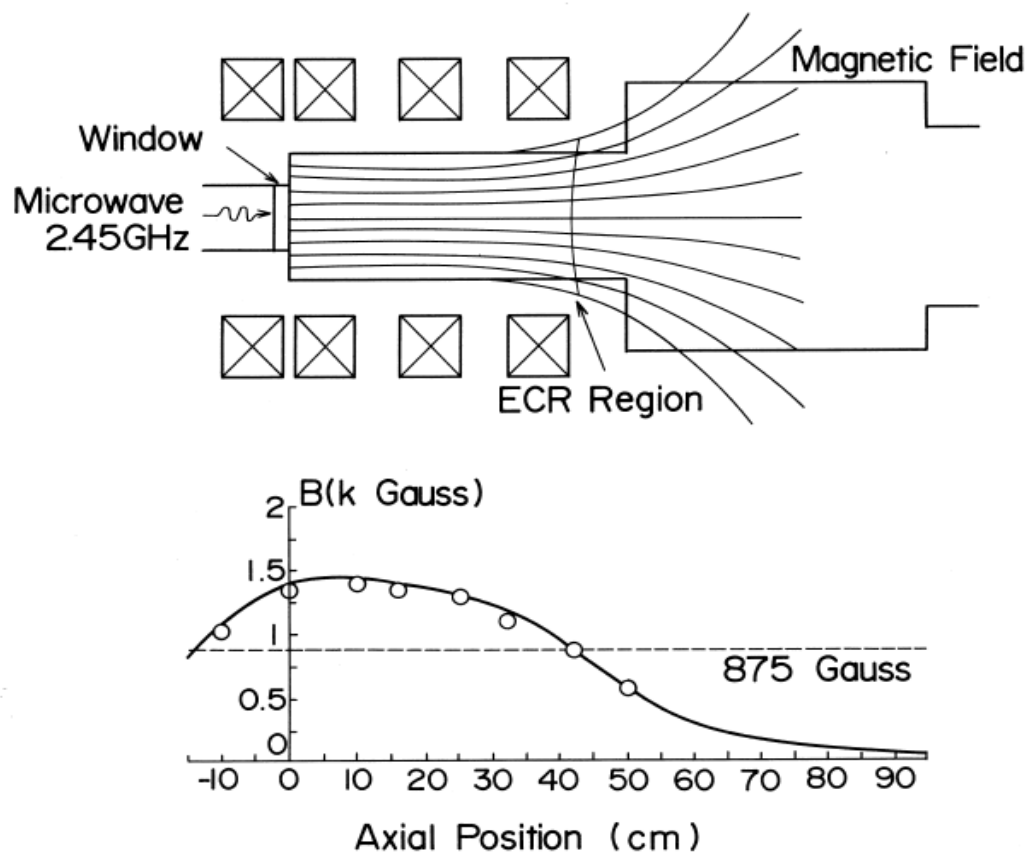


図 2-2. 磁力線分布および磁力線強度

評価チャンバーには排気用ポート、計測用ポートが備えられており、エッチング特性を評価する場合には、基板を保持するための直径 17cm の静電チャックステージが評価チャンバー右端の計測ポートから挿入される(位置は可変、標準条件は $z=75\text{cm}$ ($B \sim 150\text{Gauss}$))。エッチングはステージ上で行われ、ステージ温度は冷媒の循環と基板裏面へのヘリウム導入により一定温度(標準条件は $T_{\text{sub}}=0^\circ\text{C}$)に保たれる。また、エッチング特性の評価には、自然酸化膜を除去するためのブレイクスルーエッチングを行った後、基板に 13.56MHz の RF バイアス(0-100W)を印加してエッチングを行なった。エッチング形状評価用サンプルには熱酸化膜(100 nm)上に形成されたリンドープポリシリコン膜(300 nm)に $0.5 \mu\text{m}$ 以上の L&S パターンを有するレジスト($1 \mu\text{m}$)を転写した 6 インチシリコンウエハを用いた。サンプルを 0-200%オーバーエッチングした後、エッ

チング形状を SEM(Scanning Electron Microscope)により観測した。

プラズマリアクター中心軸上 ($r=0\text{cm}$) のプラズマ特性を測定する際は、冷却された 2 重円筒状平板プローブを評価チャンバー右端の計測ポートから挿入して、平板プローブの電流-電圧 (I-V) 特性を求めた。この 2 重円筒状平板プローブは、直径 3mm の W 棒を外径 13mm の円筒ガラス管中心に封止し、端面研磨したものである。さらに、プローブ内部を循環冷却し、外側を外径 15mm の SUS パイプでシールドすることにより、耐熱性や耐ノイズ耐性を高めたプローブである。プローブ表面位置は $z=15\text{--}80\text{cm}$ の範囲で可動(標準は $z=72.5\text{cm}$ 、基板標準位置の直上 2.5cm)で、得られたプローブの電流-電圧特性からボームシースモデルとシース厚が薄いことを仮定して[10,19]、電子密度、電子温度、プラズマ電位、フローティング電位を求めた。また、リアクターの径方向のプラズマ分布は、観測窓から可動の直径 0.3mm、長さ 2mm の円筒プローブ(外側を外径 3mm の SUS パイプでシールドしている)を用いて調べた。

また、平板プローブの標準的な位置である $z=72.5\text{cm}$ (基板を保持する静電チャックステージの標準位置の直上 2.5cm) 付近の平均電子密度は、図 2-1 に示すように対向した矩形型ホーンアンテナ配置で 24GHz のマイクロ波干渉測定より求めた。24GHz のマイクロ波干渉測定系の実験配置は、図 2-3 に示す平行平板型 RF-RIE の基板上的平均電子密度測定時と同じ測定系を用いた。ガン発振器から発振された 24GHz マイクロ波はアイソレータ通過後、矩形導波管の方向性結合器により 2 波に分割され、1 波は周波数計、もう 1 波はさらに方向性結合器により 2 波に分割され 1 波は矩形型ホーンアンテナからプラズマに放射され、対向した矩形型ホーンアンテナで受信されバランスドミキサーに入力される。別のもう 1 波は移相器を介してバランスドミキサーに入力され、ヘテロダイン検波により受信された 2 波の位相差が検出される。

プラズマのマイクロ波に対する屈折率は電子密度に依存するので、プラズマ有無時の 24GHz の透過マイクロ波の位相差を求め、円筒プローブ($z=72.5\text{cm}$)によるプラズマのイオン飽和電流値の径方向分布の半値幅から平均プラズマ長を推測して平均電子密度を求めた[20]。またここでは、ECR プラズマ測定時の磁場の影響は、基板上的磁場強度が 200~100Gauss、電子密度 n が $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 程度(後述する)であるので、磁場強度 200Gauss の時のサイクロトロン角周波数 $\omega_c = eB/m = 3.5 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ (約 0.6GHz)とな

り、プラズマ角周波数 $\omega_p = (ne^2 / \epsilon_0 m)^{1/2} = 1.4 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ (約 2.2GHz)、ただし ϵ_0 は真空の誘電率、となる。また高域混成角周波数 $\omega_h = (\omega_c^2 + \omega_p^2)^{1/2} = 1.45 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ (約 2.3GHz) もなり、マイクロ波干渉測定で使用した角周波数 ω (24GHz) に比べて十分に小さいので、屈折率への磁場の影響は少ないと考えられ、磁場無しの均一プラズマの屈折率を用いて電子密度を求めた。

マイクロ波干渉法による平均電子密度測定はプラズマの影響を受けにくい測定法であるので、マイクロ波干渉法を用いて、通常の平行平板型 RF-RIE やマグネロン RIE の標準実験条件時の塩素プラズマ中の基板ステージ直上約 2cm での平均電子密度の測定も行った。

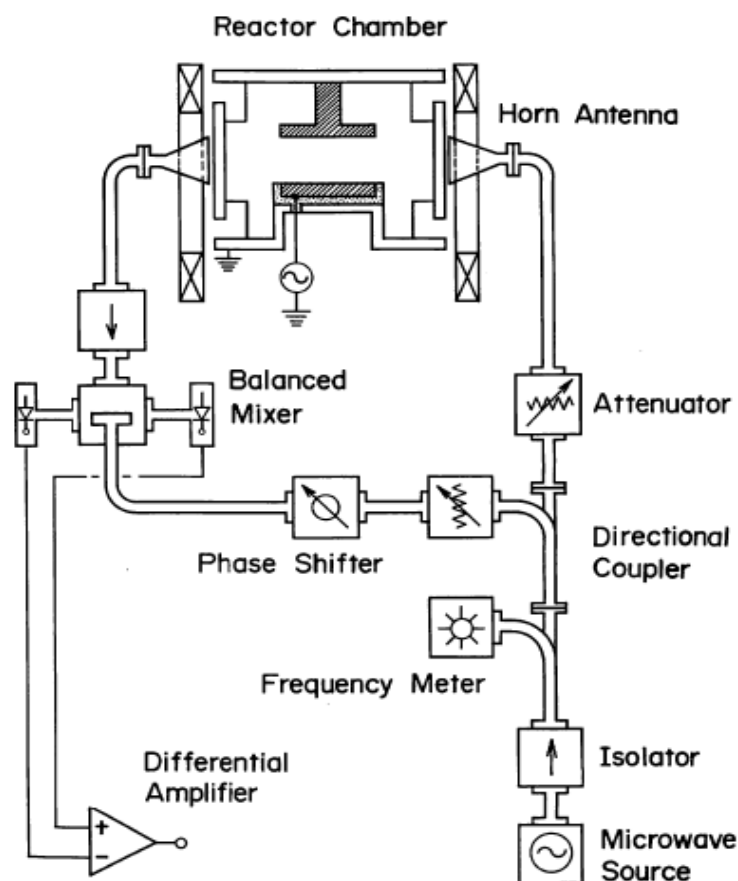


図 2-3. マイクロ波干渉測定の実験配置図

プラズマリアクター中心軸上の基板(下流)へ入射するイオンの入射フラックスや入射エネルギー分布は、図 2-4 に示すバイアスドチャージコレクターを評価チャンバー

右端の計測ポートから挿入して測定した。バイアスドチャージコレクターの z 方向の位置は可変(標準は $z=72.5\text{cm}$)である。チャージコレクターは、直径 1mm のアパーチャーを持ちグラウンド電位のアパーチャー板と、異なる電位に制御された 3 組の直径 40mm のグリッド板(エレクトロンリペラ、イオンリペラ、サプレッサ)と直径 40mm のコレクター板と外周のシールド円筒から成る。アパーチャー板と 3 組のグリッド板は、200 本/インチの SUS 製メッシュで覆われ、全透過率は約 34%である。アパーチャー板と最初のグリッド板(エレクトロンリペラ)の間隔は 8mm で、最初のグリッド板から2番目のグリッド板(イオンリペラ)や3番目のグリッド板(サプレッサ)、コレクター板の間隔を、入射イオンの空間電荷による影響を小さくするために 2mm にしている。測定は、コレクター板に流入したイオン電流値を第2番目のグリッド板の電位 V_r を 0-50V に変化させて行う。アパーチャーに入射したイオンフラックスの相対値は、 $V_r=0\text{V}$ のコレクター流入電流値から推測し、入射エネルギー分布はコレクター流入電流値を V_r で微分して求めた[21]。

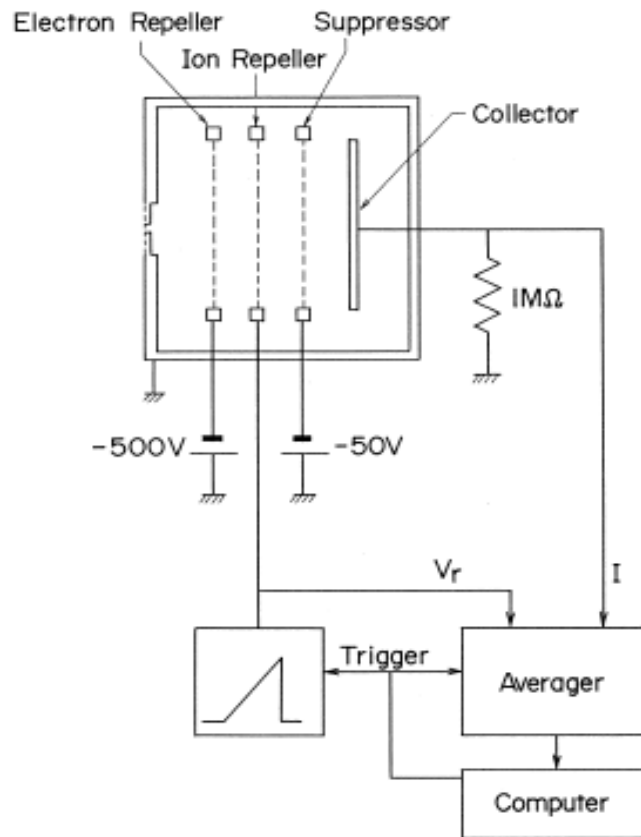


図 2-4. バイアスドチャージコレクターと測定系

プラズマからの発光は、リアクターの側面の観測用石英窓からコリメータを通して光ファイバーに入射し、焦点長 0.32m の分光器 (Jobin-Yvon HR-320) へ入射され、光電子増倍管 (浜松 R-955) により検出される。コリメータは直径 5mm のアパーチャーを 20cm の間隔をあけて設置し、光軸上に光ファイバーの光軸が合うように配置した。

ECR 放電塩素プラズマ中の塩素ラジカル (塩素原子) を調べるために、図 2-5、2-6 に示す実験配置で二光子励起 LIF 測定を行った。図 2-6 右図に示すように、塩素プラズマ中の Cl 原子の基底準位からの $3p^4 4p(^4S_{3/2}) \leftarrow 3p^5(^2P_{3/2})$ スピン禁制遷移が二光子 (233.2nm) 励起され、 $3p^4 4s(^4P_{5/2})$ 準位への蛍光 (725.6nm) 強度を測定することにより Cl 原子密度を推定した。具体的にはエキシマレーザー励起パルス色素レーザー (Lambda Physik LPX210/FL3200) 光を BBO (β -BaB₂O₄) 結晶に入射し第二高調波光を発生し、基本波を 2 組の石英プリズム (図示せず) により分離して励起レーザー光を発生した。図 2-7 に示すように、得られたパルスレーザー光 ($\lambda = 232.2\text{nm}$) の代表的なエネルギーは約 1.0mJ、パルス幅は約 30ns、波長幅は約 0.5cm^{-1} 、繰り返し周波数は 25Hz である。このレーザー光を評価チャンバーの中心軸上 ($r=0\text{cm}$) の $z=72.5\text{cm}$ の位置 (基板標準位置の直上 2.5cm) に焦点距離 50cm の石英製凸レンズで集光 (集光径は約 0.3mm ϕ) する。誘起された蛍光 ($\lambda = 725.6\text{nm}$) をレーザー入射光に対して直角の方向から、外径 12cm、焦点距離 25cm 凸レンズにより集光して分光器 (Jobin-Yvon HR-320) に入射し、高速応答の光電子増倍管 (浜松 R-2949) で検出した。

得られた出力はボックスカーインテグレータ (EG&G PAR 4420/4422) で平均化処理を行い、バックグラウンド除去処理の低雑音化信号処理・解析を行った。さらに、光路上に減衰器を挿入して光学特性の変化が無いように入射レーザー光強度を変化させた。また、検出されたレーザー誘起蛍光強度の校正 (Cl 原子密度校正) を、Cl 原子を含む分子で、紫外領域で大きな光吸収断面積を持ち [22、23]、光解離により効率よく Cl 原子発生が期待される CCl₄ 分子ガスを同一リアクター内に圧力一定にして満たし、同一のパルスレーザー光入射時に得られる光解離過程後の二光子励起 LIF 強度との比較により行った [15,16]。同一の手法を用いて、平行平板型 RF-RIE やマグネトロン RIE の標準条件時の塩素プラズマ中の基板ステージ上約 2cm の領域の Cl 原子密度の測定

も行った。

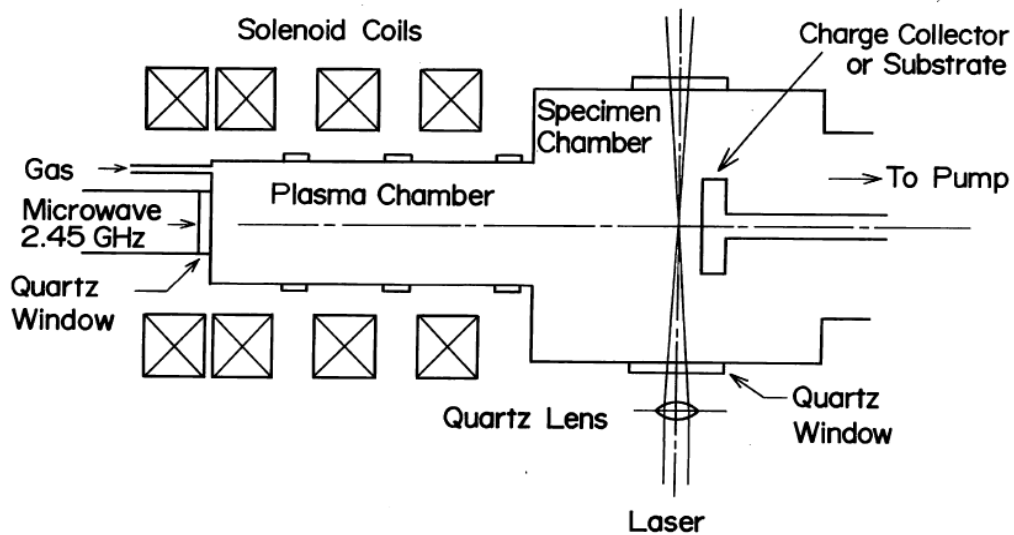


図 2-5. 二光子励起 LIF 測定配置図(1)

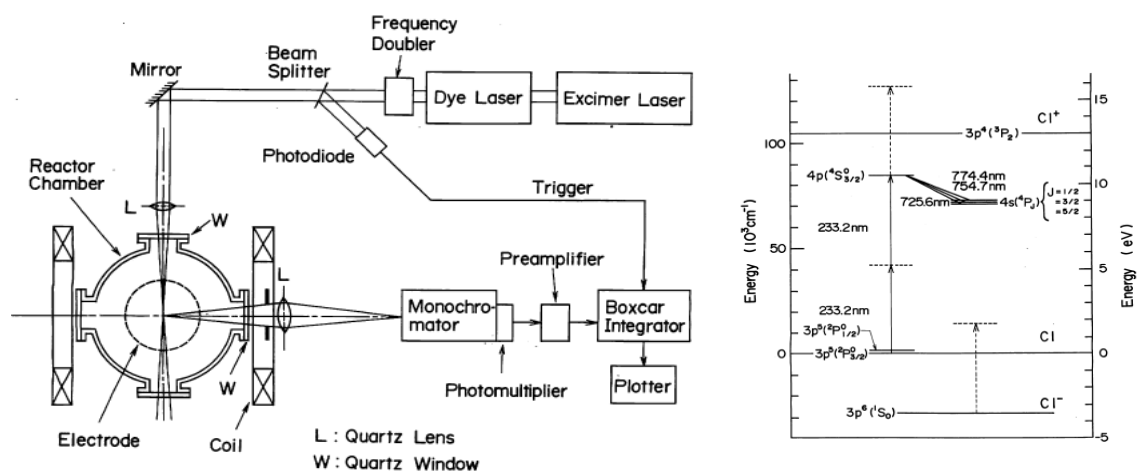


図 2-6. 二光子励起 LIF 測定配置図(2)

Operating Parameters of the 233.2-nm Laser Radiation

Excimer Laser:	XeCl
Dye Laser:	Coumarin 440
Cristal:	BBO
Output Pulse Energy:	1.0mJ
Duration:	30ns
Repetition:	25Hz
Spectral Bandwidth:	0.5 cm ⁻¹
Spot Size:	0.3 mm in diameter ($\sim 7.0 \times 10^7$ W/cm ²)

図 2-7. レーザー操作条件

2.3 実験結果と考察 (ECR プラズマ特性とモデル化検討)

2.3.1 プロブ法、マイクロ波干渉法によるプラズマパラメータ測定

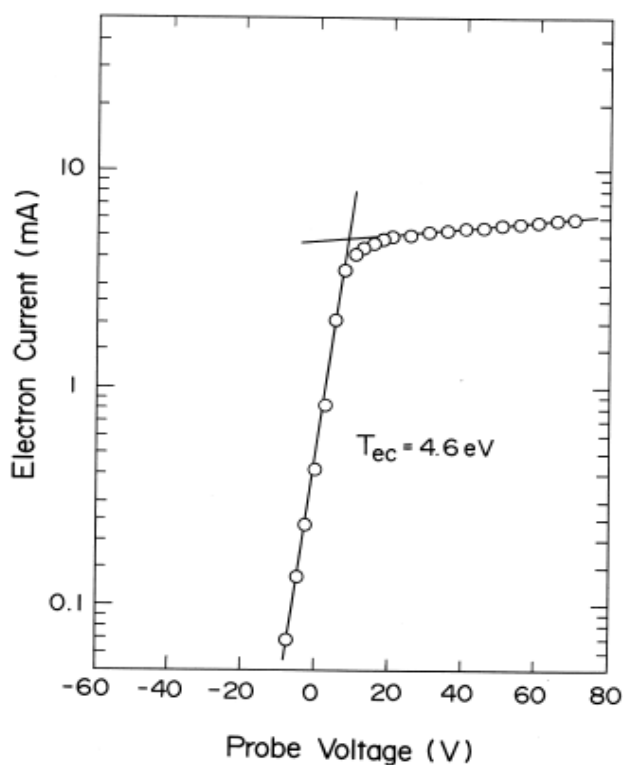


図 2-8. ECR 放電塩素プラズマの I-V 特性の一例 (圧力 1.2 mTorr)

図 2-8 に ECR 放電塩素プラズマ中の平板プローブの I-V 特性の例を示す。実験条件は、圧力 $P=1.2\text{mTorr}$ 、塩素流量 10sccm 、マイクロ波電力 $P_{\mu}=900\text{W}$ 、プローブ位置 $z=72.5\text{cm}$ である。プローブ印加電圧を -9V から 7.5V に上げるにつれて、プローブ電流値は増えるが、電圧の上昇につれて飽和傾向を示し、 20V を越えるとほぼ一定になった。I-V 特性が、ほぼ直線の負荷線でフィッティングできるので電子の速度分布はほぼ等温の Maxwell 分布と推定でき、この時の電子温度 $T_e=4.6\text{eV}$ であった。また平板プローブの I-V 特性は、圧力を下げていくと、傾きが小さくなり電子温度が高くなる傾向を示した。圧力をさらに低くして約 0.4mTorr 以下になると高エネルギー部分が見られるようになり、図 2-9 ($P=0.24\text{mTorr}$) に示すように、高温部分 (T_{eh}) と低温部分 (T_{ec}) の二電子温度の Maxwell 分布モデルで負荷線とフィッティングできるようになった。このよ

うにして求めた電子温度の圧力依存性を図 2-10 に示す。圧力を 10mTorr から 0.5mTorr に下げるにつれて電子温度は 2eV 程度から約 5eV に上昇し、圧力が約 0.4mTorr 以下の領域では、高エネルギー部分が見られるようになった。図2-11にプラズマ電位 V_p とプラズマ電位とフォローティング電位 V_f の差(V_p-V_f)を示す。約0.4mTorrより低圧になると V_p-V_f が急激に増大する傾向を示し、0.2mTorr では約 68V になる。平板プローブによる電子温度測定から、約 0.4mTorr 以下の低圧領域では電子温度が高温部分をもち、高エネルギーな電子が増えるため V_f が大きな負の値をもつため、 V_p-V_f が急激に増加したと考えられる。

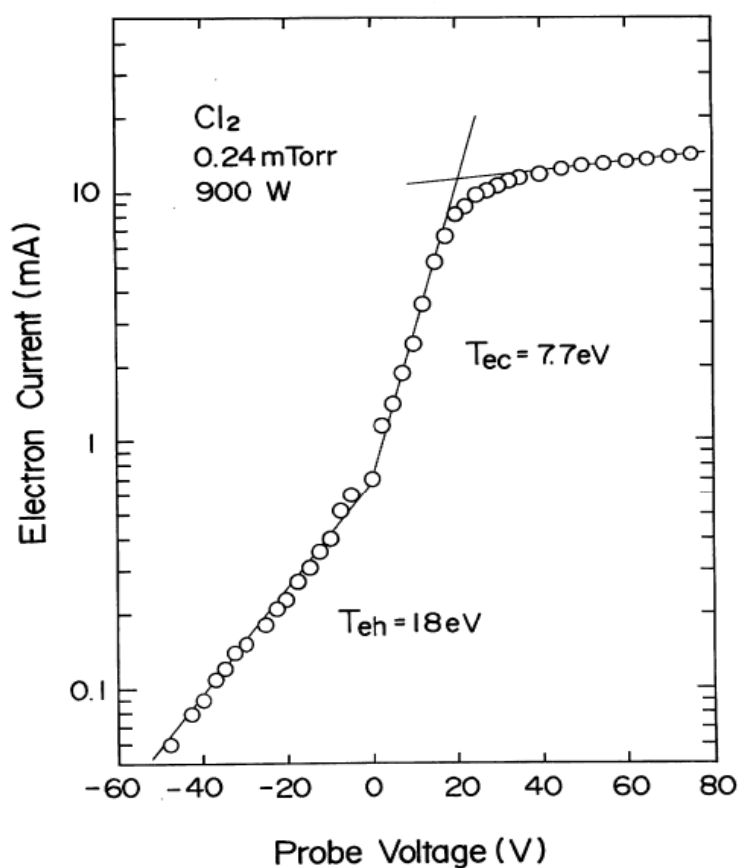


図 2-9. ECR 放電塩素プラズマの I-V 特性の一例 (圧力 0.24 mTorr)

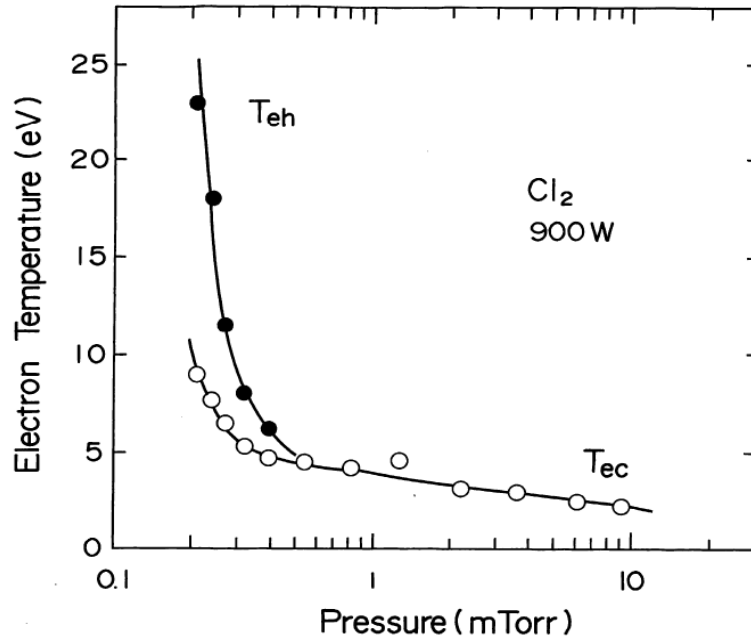


図 2-10. ECR 放電塩素プラズマの電子温度の圧力依存性

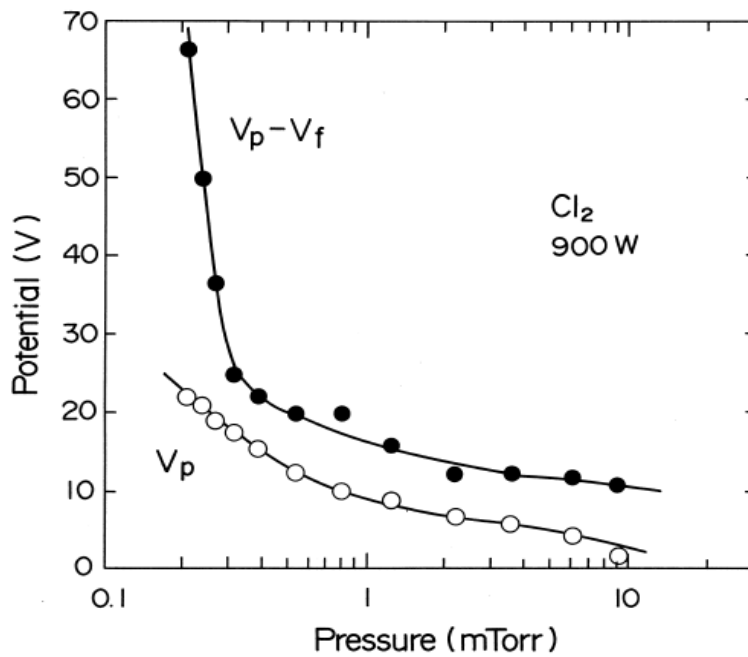


図 2-11. ECR 放電塩素プラズマのプラズマ電位・フローティング電位の圧力依存性

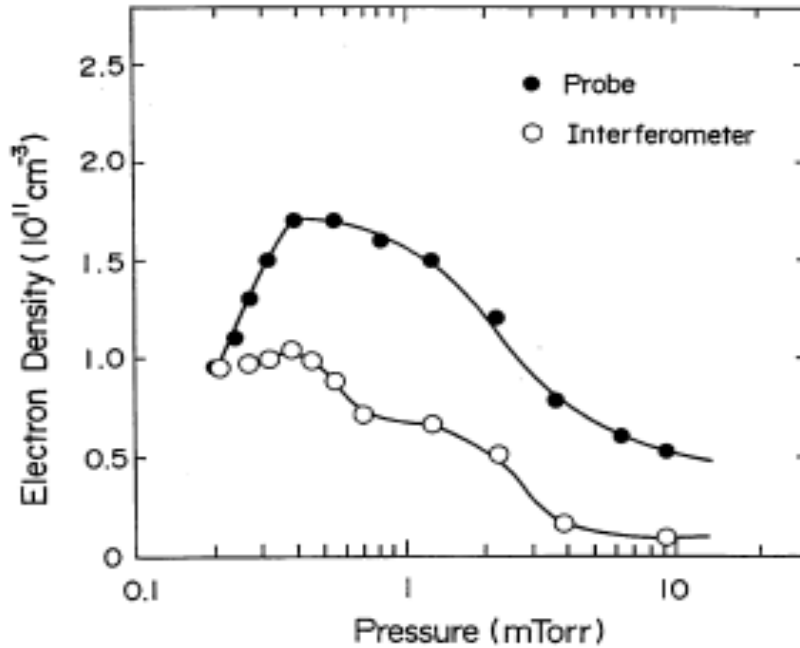


図 2-12. ECR 放電塩素プラズマの電子密度の圧力依存性

平板プローブの I-V 特性と電子温度から、ボームシースモデルとシース厚が薄いことを仮定して[10,19]、中心軸上 ($r=0\text{cm}$)、 $z=72.5\text{cm}$ の電子密度を推定した結果を図 2-12 に示す。図 2-12 には、マイクロ波干渉法により求めた同一条件の $z=72.5\text{cm}$ 付近の ECR 放電塩素プラズマの平均電子密度測定値も示す。マイクロ波干渉法により求めた電子密度の値は平均電子密度であるため、低圧で径方向に電子密度がほぼ一様な場合は、中心付近の電子密度は平均密度とほぼ一致する。しかし圧力が上がって中心付近で電子密度が最大になって径方向に減少する分布を持つ場合は、マイクロ波干渉法で得られる電子密度は、中心付近の電子密度より小さい値を示すことになる。このためプローブ法による値がマイクロ波干渉法の値に比べて 1-2 倍大きい値を示すと考えられる。圧力が 2-3mTorr 以上の高圧力になると、プローブ法により求めた電子密度とマイクロ波干渉法により求めた値の差が大きくなるが、ほぼ同様な圧力依存性の傾向を示した。この結果から、反応性気体である塩素の ECR 放電プラズマ中でも、プローブ法により概略の電子密度が推定できると考えられる。塩素プラズマ中の電子密度は、圧力が 0.3-0.4mTorr の範囲で最大になり、圧力が 0.4mTorr を越えると減

少する傾向にあった。一方塩素プラズマと異なり、アルゴンプラズマでは圧力上昇につれて電子密度は、ほぼ一様に増加する傾向にあり、ガス種によりプラズマ特性は大きく異なることを示した[11]。また、塩素プラズマ中の電子密度のマイクロ波電力 P_{μ} 依存性は、電力が 400-500W を越えると安定した放電が維持でき、電力を増加すると電子密度は増加する傾向を示すが、電子温度はほぼ一定であった。

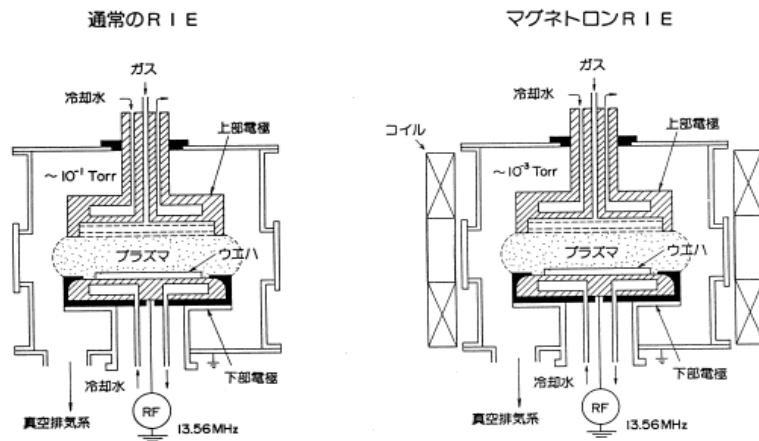


図 2-13. 平行平板型 RF-RIE 装置(左側)とマグネトロン RIE 装置(右側)

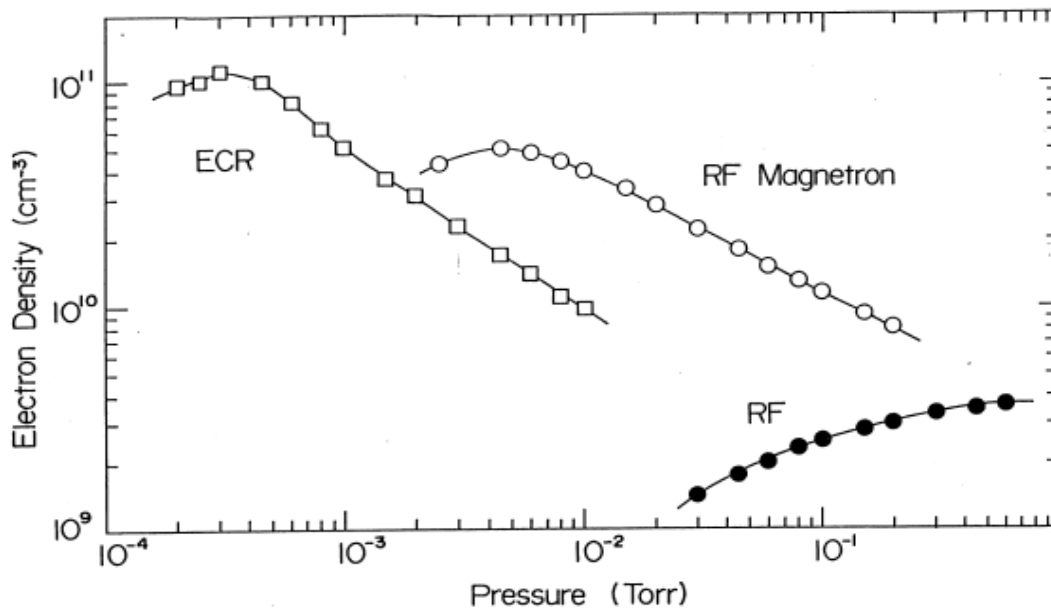


図 2-14. 電子密度の圧力依存性

マイクロ波干渉法による平均電子密度測定は、プラズマの影響を受けにくい測定法であるので、同一の手法を用いて、図 2-13 に示す電極間隔 4cm の 6 インチウエハ対応の通常の平行平板型 RF-RIE やマグネトロン RIE の標準実験条件時の塩素プラズマ中の基板ステージ直上約 2cm 付近の平均電子密度測定も行った[16]。マグネトロン RIE は RF-RIE に約 150Gauss の横磁場を印加したもので、これ以外の条件は RF-RIE と同一であり、電極直径 22cm の水冷電極間に 300W の 13.56MHz の RF 電力を印加して塩素プラズマを発生している。図 2-14 に ECR-RIE、マグネトロン RIE、RF-RIE の平均電子密度の圧力依存性を示す。ECR-RIE、マグネトロン RIE には、電子密度が最大になる圧力範囲がある。RF-RIE では電子密度の値は小さいが、圧力の増加とともに電子密度は増加する。この結果から、ECR-RIE およびマグネトロン RIE は、RF-RIE に比べ、低圧力範囲で放電可能で電子密度が数倍大きく 10^{10} - 10^{11} cm⁻³ 程度あり、電離度が非常に大きいことがわかる。

2.3.2 二光子励起レーザー誘起蛍光(LIF)法による塩素原子密度測定

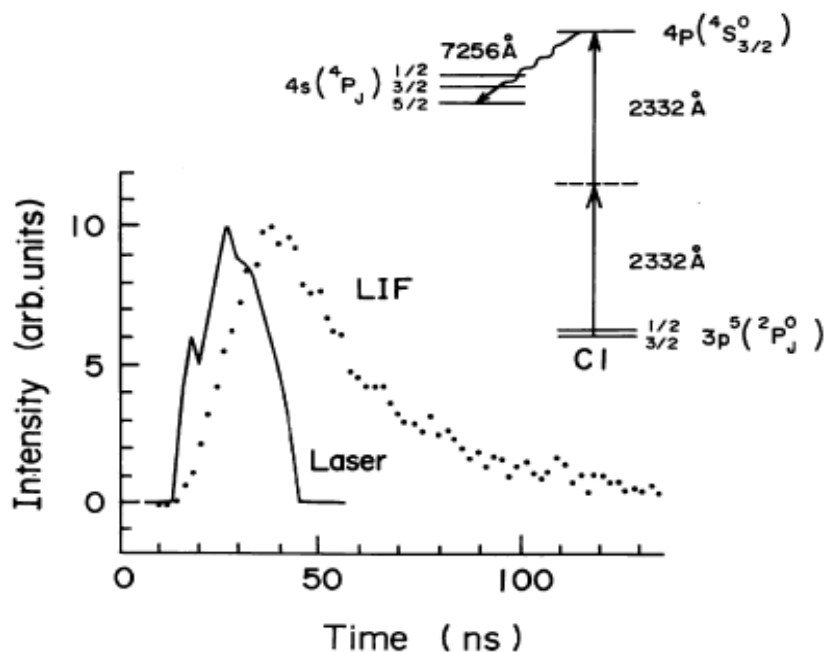


図 2-15. 二光子励起 LIF 信号と励起パルスレーザー光の時間分解信号

図 2-15 に、ECR 放電塩素プラズマ中の Cl 原子からの二光子励起 LIF (725.6nm) 信号と励起パルスレーザー光 (233.2nm) の時間分解信号を示す。LIF 信号は、励起パルスレーザー光強度の立ち上がりにつれて立ち上がり、LIF 信号の最大値はレーザー光が立ち下がったタイミングに見られ、その後 LIF 信号は指数関数的に減少した。また、励起レーザー光の波長を最小分解能でスキャンして求めた吸収波長幅 (FWHM: Full Width at Half-Maximum) は $\Delta \lambda_{\text{exp}} \sim 0.002\text{nm}$ ($\Delta \nu_{\text{exp}} \sim 0.74\text{cm}^{-1}$) であった。LIF 信号が最も強い波長にレーザー波長を固定して、入射レーザー光強度を変化させると、図 2-16 に示すように、LIF 信号強度は入射レーザー光強度のほぼ 2 乗に比例した[15-17]。また、この実験で用いたレーザー光強度範囲では LIF 信号の飽和傾向は見られなかった。これらの結果から、二光子励起後に、レーザー光イオン化や ASE (Amplified Spontaneous Emission) [24] などの反応は、ほとんど無いと思われる。

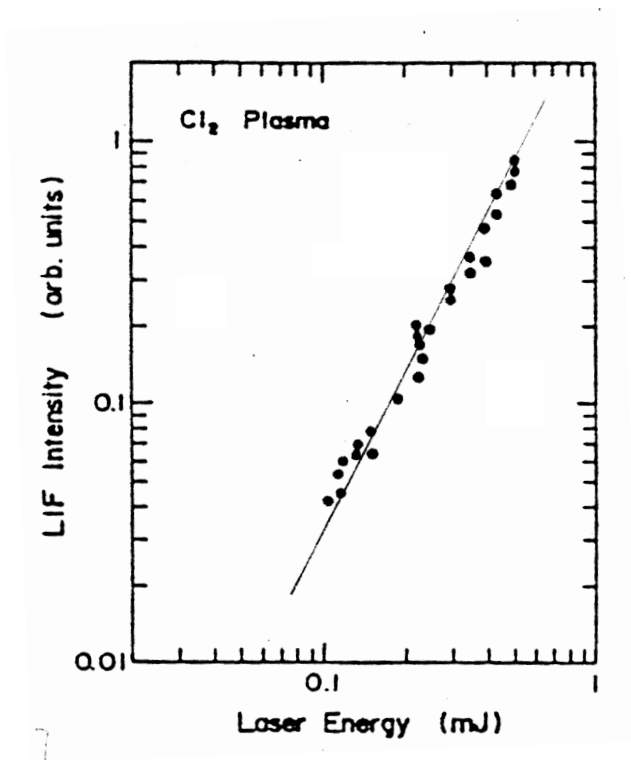


図 2-16. 塩素プラズマ中の LIF 信号の入射レーザー光強度依存性

また、リアクター内に圧力一定の CCl_4 分子ガスを満たした状態(放電無し)で、前述と同一のパルスレーザー光入射時にも同様の LIF 信号が得られる。図 2-17 に示すように、この LIF 信号は入射レーザー光強度のほぼ 3 乗に比例して変化し、塩素プラズマ中と同様に LIF 信号の飽和傾向は示さなかった[15-17]。これらの結果から、得られた LIF 信号は CCl_4 分子が一光子光解離して発生した Cl 原子からの二光子励起 LIF 信号であると考えられる。

LIF 信号の減衰時間の圧力依存性から、塩素プラズマ中の $3p^44p(^4S_{3/2})$ 準位の放射緩和時間 τ_r (radiative lifetime) と衝突クエンチング速度 k_q (collisional quenching rate) を求めることができ、それぞれ $\tau_r = 33 \pm 2$ ns、 $k_q = (4.0 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ であった。同様にリアクター内に圧力一定の CCl_4 分子ガスを満たした状態で、同一のパルスレーザー光入射時に得られる LIF 信号強度から CCl_4 中の放射緩和時間と衝突クエンチング速度が求めると、それぞれ $\tau_r = 33 \pm 2$ ns、 $k_q = (22 \pm 2) \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ であった。

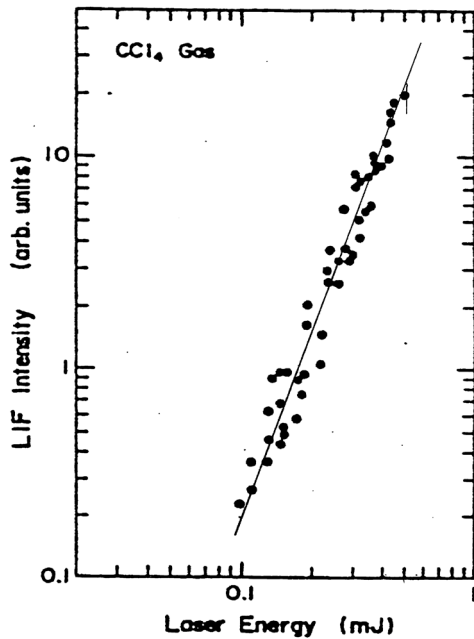


図 2-17. CCl_4 分子ガス中の LIF 信号の入射レーザー光強度依存性

図 2-18 に ECR 放電塩素プラズマ中の Cl 原子からの二光子励起 LIF (725.6nm) 時間積分信号の圧力依存性を示す。時間積分信号はレーザー励起後の LIF 信号をボックスカーインテグレータ (EG&G PAR 4420/4422) を用いて積分時間 (gate width) T_g を 50ns にし、500 回の平均処理を行って求めた。また同一の手法を用いて、通常のパラレル平板型 RF-RIE やマグネトロン RIE の標準実験条件時の塩素プラズマ中の基板ステージ上約 2cm の領域の二光子励起 LIF (725.6nm) 時間積分信号を求めた結果も図 2-16 にあわせて示す。LIF 信号は、リアクターの種類に依らず、ほぼ圧力 P に依存する傾向にあり、圧力が小さくなると減少する傾向を示した。なお、ECR-RIE および RF-RIE では、ほぼ $P^{1/2}$ に比例する傾向にあった[16,17]。

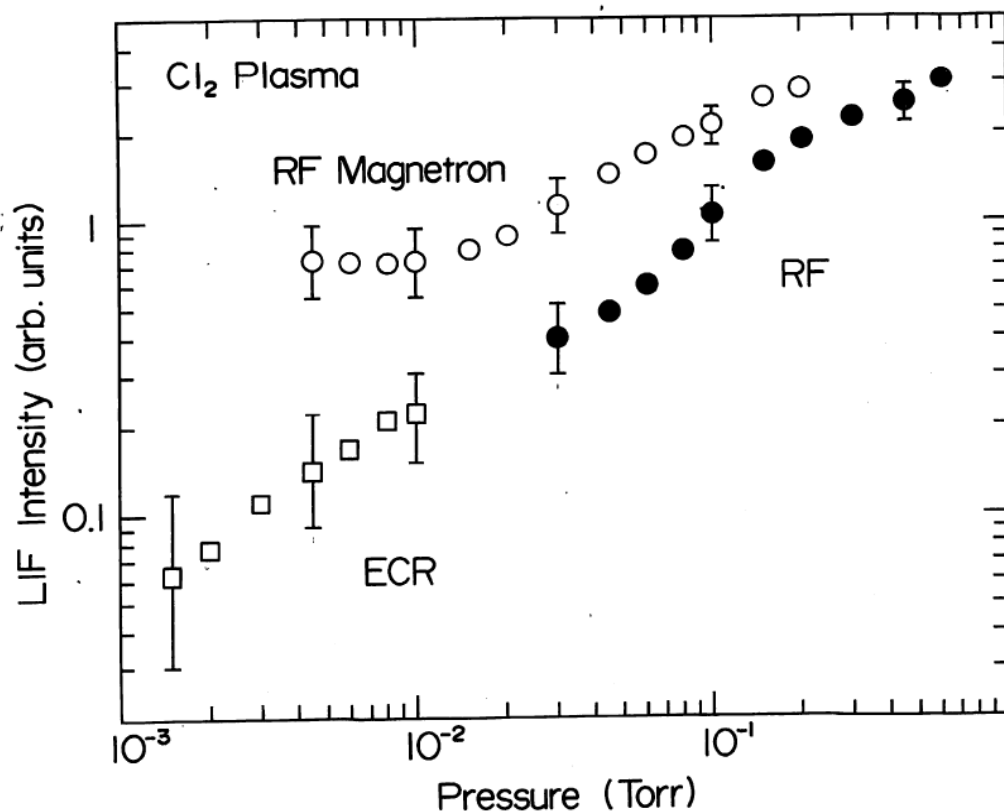


図 2-18. ECR 放電塩素プラズマ中の Cl 原子からの二光子励起 LIF 時間積分信号の
圧力依存性

図 2-18 の二光子励起 LIF (725.6nm) 時間積分信号から Cl 原子の絶対密度を推定するために、光分解で Cl 原子が発生される塩素含有分子で、230nm 付近に大きな光吸収断面積を持つ CCl_4 分子ガス[22、23]を用いた。同一リアクター内に圧力一定の CCl_4 分子ガスを満たした状態(放電無し)で、同一のパルスレーザー光入射時に得られる LIF (725.6nm) 信号と LIF 時間積分信号を求めた。励起レーザー光の吸収波長や吸収波長幅、LIF 信号波形は塩素プラズマ中と同様の値、波形が得られ、LIF 時間積分信号は入射レーザー光強度のほぼ 3 乗に比例し、飽和傾向を示さなかった。これらの結果から塩素プラズマ中と同様に、 CCl_4 分子から光解離した Cl 原子がレーザー光により二光子励起され蛍光を発生したと考えられる。また、レーザー光イオン化や ASE (Amplified Spontaneous Emission)[24]などの反応は、ほとんど無いと考えられ、本実験の範囲では、 CCl_4 分子が一光子光解離して発生した Cl 原子からの二光子励起 LIF

信号が主であると考えられる。図 2-19 に CCl₄ ガス中の LIF 時間積分信号(図中○で示す。実線は後述の計算値)の圧力依存性を示す。LIF 時間積分信号は圧力増加にほぼ比例して大きくなる傾向を示し、同一圧力の塩素プラズマ中の LIF より強い強度であった。

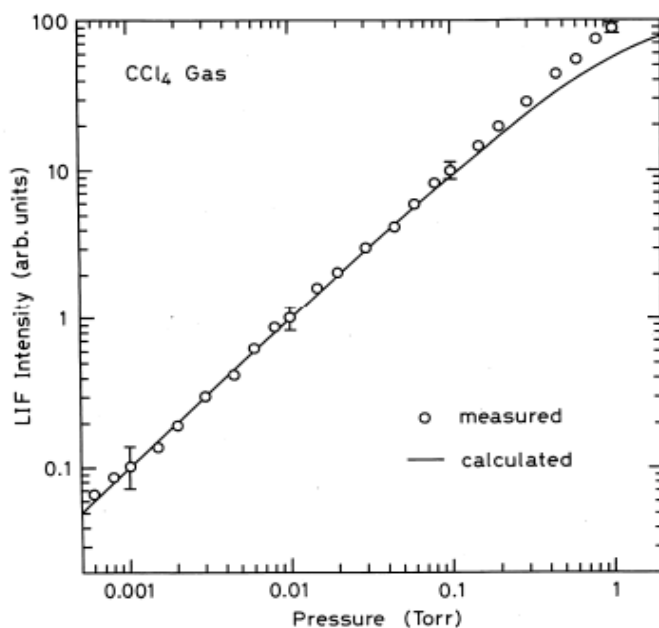


図 2-19. CCl₄ ガス中の LIF 時間積分信号の圧力依存性

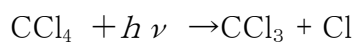
	Cl ₂ Plasma	CCl ₄ Gas
Rate Equation	$\frac{d[\text{Cl}^*]}{dt} = \frac{\alpha I_L^2}{h\nu_L} [\text{Cl}] - [\text{Cl}^*] \left(\frac{1}{\tau_r} + k_q [\text{Cl}_2] + \frac{\sigma_{\text{pi}} I_L}{h\nu_L} \right)$ <p>[Cl] = constant (given) [Cl₂] = constant (given)</p>	$\frac{d[\text{Cl}^*]}{dt} = \frac{\alpha I_L^2}{h\nu_L} [\text{Cl}] - [\text{Cl}^*] \left(\frac{1}{\tau_r} + k_q [\text{CCl}_4] + \frac{\sigma_{\text{pi}} I_L}{h\nu_L} \right)$ $\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = \frac{\sigma_{\text{pd}} I_L}{h\nu_L} [\text{CCl}_4] - \frac{\alpha I_L^2}{h\nu_L} [\text{Cl}] + [\text{Cl}^*] \left(\frac{1}{\tau_r} + k_q [\text{CCl}_4] \right)$ <p>[CCl₄] = constant (given)</p>
Initial Condition	[Cl] = 0 at t = 0	[Cl*] = [Cl] = 0 at t = 0
Laser Pulse	$I_L(t) = I_{L0} [1 - (2t/T_p - 1)^2]$ (T _p = 30ns, I _{L0} = 7.0 × 10 ⁷ W/cm ² at peak)	
Fluorescence	$\hat{I}_F = \int_0^{T_g} K [\text{Cl}^*] dt$ (T _g = 50ns, K = constant)	

図 2-20. レート方程式

$$\begin{aligned}
\alpha &= 3.9 \times 10^{-30} \text{ cm}^4/\text{W} && \text{(calculated)} \\
\sigma_{\text{pi}} &= 1.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 && \text{(calculated)} \\
\tau_r &= 33 \text{ ns} && \text{(measured in Cl}_2 \text{ plasmas and CCl}_4 \text{ gases)} \\
k_q &= 4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} && \text{(measured in Cl}_2 \text{ plasmas)} \\
&= 22 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} && \text{(measured in CCl}_4 \text{ gases)} \\
\sigma_{\text{pd}} &= \phi \sigma_{\text{pa}} / (1 + \gamma) \\
&= 2.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 && (\sigma_{\text{pa}} \text{ measured in CCl}_4 \text{ gases)}
\end{aligned}$$

図 2-21. レート方程式に用いた係数

図 2-20、21 に二光子励起 LIF 時間積分信号から絶対密度を推定するために用いた塩素プラズマ中の Cl 原子が二光子励起 LIF する過程と、CCl₄ 分子が一光子光解離して発生した Cl 原子が二光子励起 LIF する過程の速度方程式 (rate equation) と解析に用いた断面積等のパラメータ等の条件を示す[15,16]。図中の I_L はレーザー入射強度、 $h\nu_L$ はレーザー光子エネルギー (laser photon energy)、 α は Cl 原子の基底状態 $3p^5(^2P_{3/2})$ から $3p^4 4p(^4S_{3/2})$ 状態への二光子励起係数、 σ_{pi} は $3p^4 4p(^4S_{3/2})$ 状態からのレーザー直接光イオン化の断面積、 σ_{pd} は CCl₄ 分子の光解離により発生する基底状態の Cl 原子 $3p^5(^2P_{3/2})$ の光解離断面積、 $[\text{Cl}]$ 、 $[\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{CCl}_4]$ はそれぞれ Cl、Cl₂、CCl₄ の密度、 K は LIF 信号検出の光学係数 (同一の実験配置で塩素プラズマ中と CCl₄ ガス中の LIF を検出しているので同じ値になる) である。CCl₄ 分子のレーザー光波長 (233.2nm) での吸収断面積 σ_{pa} を、リアクター内に CCl₄ 分子ガスを満たした状態で ($P=1-10\text{Torr}$)、ガスの有無による透過レーザー光の強度から光の吸収量を測定し、Beer's law から推定すると、 $\sigma_{\text{pa}} = (3.2 \pm 0.3) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であった。CCl₄ 分子の 230nm 付近の紫外領域の光解離の主反応は、



であり、量子効率 ϕ はほぼ 1 である[22、23]ので、ここでは $\phi=1$ とした。また、解離した基底状態の Cl 原子には、2つのスピン準位 $3p^5(^2P_{1/2})$ と $3p^5(^2P_{3/2})$ があり、そのブランチ

ング比 (branching ratio) $\gamma = [\text{Cl}(3p^5(^2P_{1/2}))] / [\text{Cl}(3p^5(^2P_{3/2}))]$ は、エキシマレーザーを用いて 193nm の光解離に対して約 0.12 と報告[25]されているので、ここでは $\gamma = 0.12$ とした。これらから、 CCl_4 分子の光解離により発生する基底状態の Cl 原子 $3p^5(^2P_{3/2})$ の光解離断面積 $\sigma_{\text{pd}} = \phi \sigma_{\text{pa}} / (1 + \gamma) = 2.9 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ と推定した。直線偏光のレーザー光が入射すると仮定し、遷移の振動子強度 (oscillator strength) [26] からシングルパス近似 (single-path approximation) [27, 28] を仮定し、レーザー吸収波長幅を $\Delta \nu_{\text{exp}} = 0.74 \text{cm}^{-1}$ として二光子励起係数 α を求めると $\alpha = 3.9 \times 10^{-30} \text{cm}^4/\text{W}$ となる。また、励起状態の直接光イオン化の断面積 σ_{pi} は近似モデル (quantum-defect approximation) [27] から約 $1.6 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ と推測される。

速度方程式から CCl_4 ガス圧力 (密度) に対して光学係数 K をパラメータにして LIF 時間積分信号が求められ、図 2-19 の測定値とのフィッティングにより K 値を推定できる。LIF 時間積分信号の計算値を図 2-19 の測定値 (○で示す) に重ねて示す。圧力が 0.1Torr 以上に大きくなると測定値と計算値の差があるものの、測定値は計算値とほぼ一致した。このことから、図 2-20、21 に示した CCl_4 分子の LIF 過程のモデリングと反応係数等の推定が正しいことが考えられる。こうにして得られた K の値を用いて塩素プラズマ中の Cl 原子密度と LIF 時間積分信号を推定すると、本実験系で得られた LIF 時間積分信号量 I_{F} と Cl 密度 $[\text{Cl}]$ の校正ができ、ほぼ $[\text{Cl}] \sim 1 \times 10^{13} I_{\text{F}} (\text{cm}^{-3})$ となる。これらの換算値を入れた ECR-RIE、マグネトロン RIE、RF-RIE の Cl 原子密度 (今後ラジカル密度とも称する) の圧力依存性を図 2-22 (図 2-18 と同じ図に Cl 原子密度を記入) に示す。

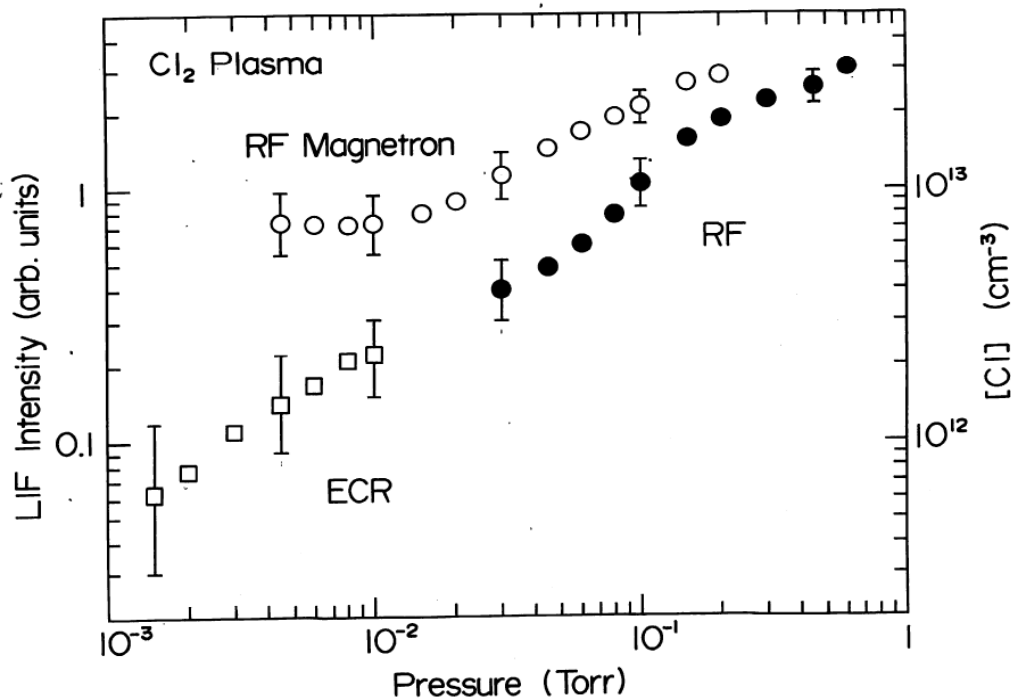


図 2-22. ECR-RIE、マグネトロン RIE、RF-RIE の Cl 原子密度の圧力依存性

電子密度の圧力依存性(図 2-14)の結果とあわせると、ECR-RIE では、ラジカル密度(Cl 原子密度)が 10^{12}cm^{-3} 程度であり、イオン密度(電子密度と同じと推測)は 10^{11}cm^{-3} 程度であり、ラジカル対イオン密度比は 10 程度である。一方、通常の RF-RIE ではラジカル密度が約 10^{13}cm^{-3} 、イオン密度が約 10^9cm^{-3} でありラジカル対イオン密度比は 10^4 程度になる。このように ECR-RIE ではラジカル対イオン密度比が小さいことから、異方形状が得やすいと考えられるが、主にイオンアシスト反応でエッチングが起こるので、エッチング速度は遅くなると推測される[17]。

図 2-23 に ECR-RIE のポリシリコンエッチング速度の圧力依存性を示す。また、通常の平行平板型 RF-RIE やマグネトロン RIE のポリシリコンのエッチング速度と加工形状特性(異方形状の得られる境界(図中破線で示す))の圧力依存性も示す。低気圧のラジカル密度の少ない領域では、異方形状が得やすい。

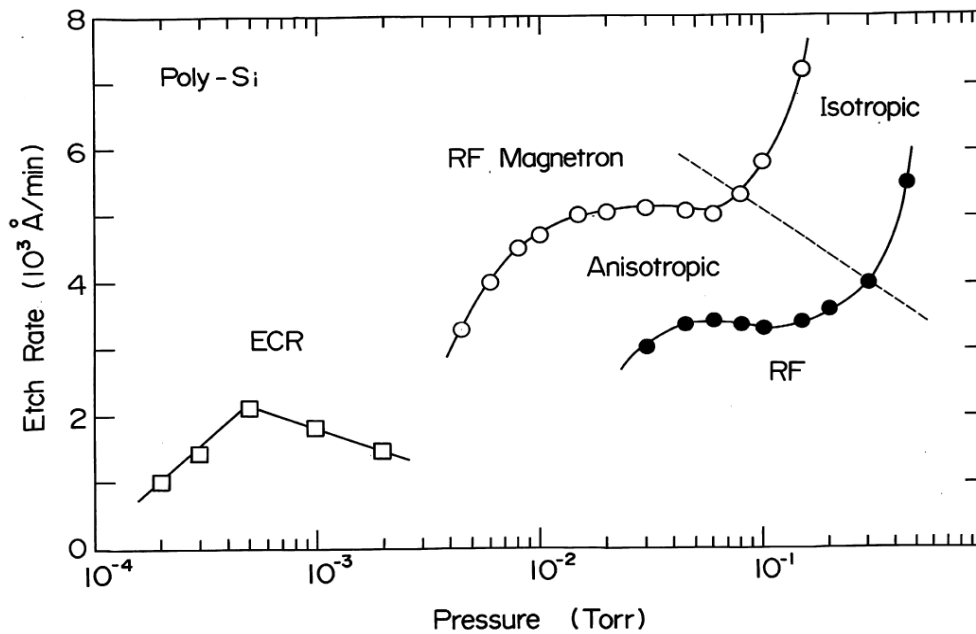


図 2-23. ECR-RIE、マグネトロン RIE、RF-RIE のエッチング速度の圧力依存性

2.3.3 プラズマパラメータの空間分布測定とバイアスドチャージコレクターによる基板入射イオンエネルギー測定

図 2-24 に、塩素ガス圧力 0.32mTorr、マイクロ波電力 900W 時に標準位置 ($z=72.5\text{cm}$, $r=0\text{cm}$) のバイアスドチャージコレクターに入射するイオンの代表的な入射エネルギー分布を示す。測定値から、入射イオンは 14-36eV の運動エネルギーの幅を持って入射しており、大部分のイオンは約 23eV 付近の運動エネルギー(今後、ピークイオンエネルギーと称す)を持っていることがわかる。また、入射エネルギーは、圧力を下げるにつれて幅が広がる傾向にある。特に、圧力が 1mTorr 以下では、入射イオンエネルギーは高エネルギー側に広がる傾向にあり、入射エネルギー分布に高エネルギーの広がりが見られるようになった。

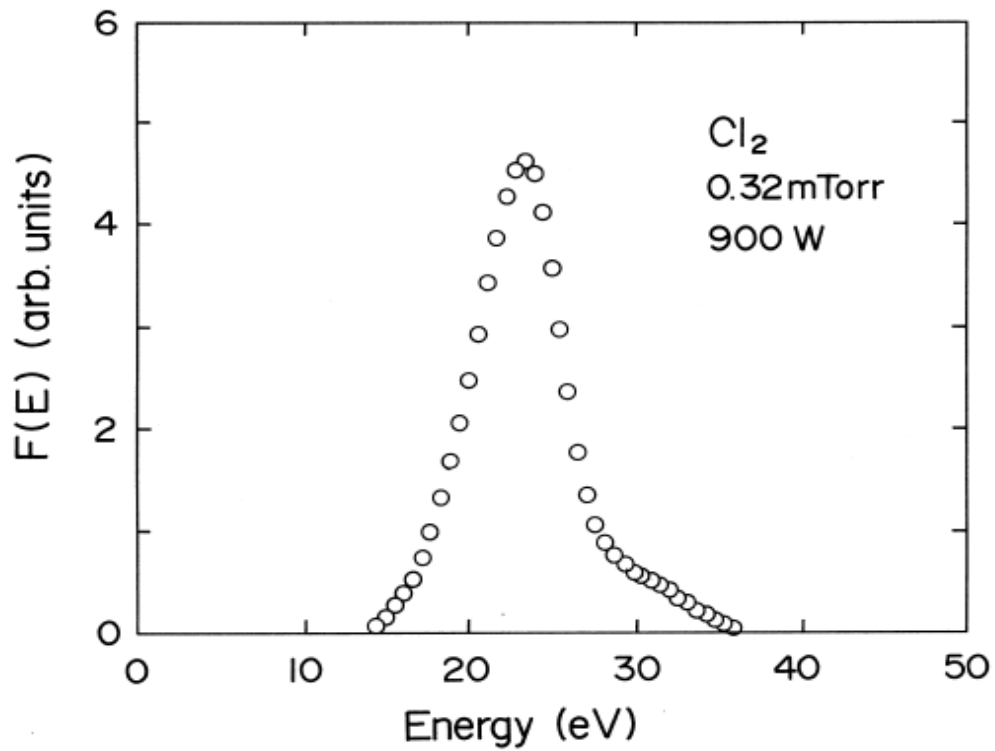


図 2-24. バイアスドチャージコレクターに入射するイオンの代表的な入射エネルギー分布

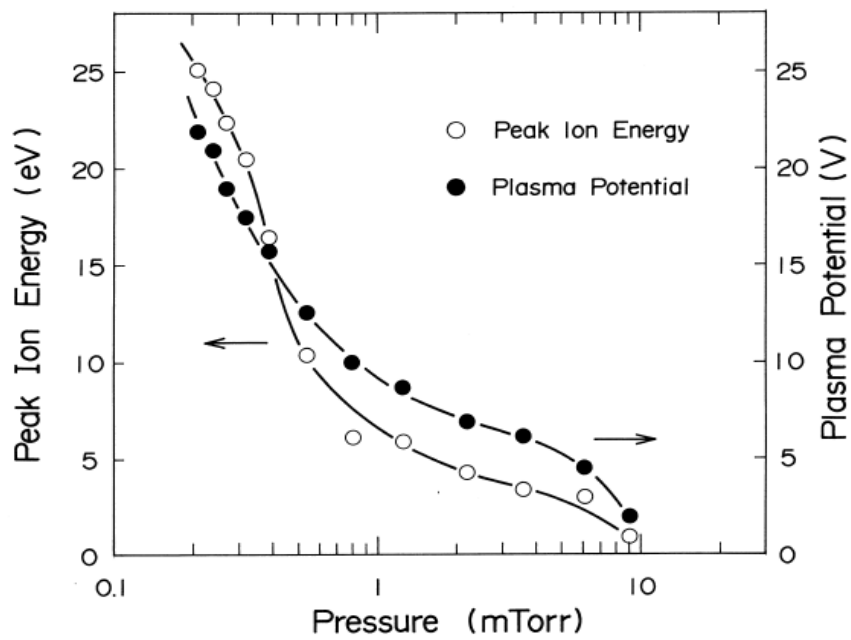


図 2-25. プラズマ電位 V_p の圧力依存性

図 2-25 にピークイオンエネルギーの測定位置と同じ位置でのプラズマ電位 V_p の圧力依存性を示す。ピークイオンエネルギーは、圧力が 0.2mTorr から 9mTorr まで増加するにつれて、25eV から 1eV と減少し、プラズマ電位とほぼ一致した値であった。この結果から、バイアスドチャージコレクターに入射する大部分のイオンはチャージコレクター一直上のプラズマからグランド電位のチャージコレクターのアップチャー板にシースにより加速されて入射していると考えられる。また、バイアスドチャージコレクターに入射するイオンフラックスの圧力依存性を図 2-26 に示す。圧力 0.4-0.6mTorr において入射フラックスが最大となった。

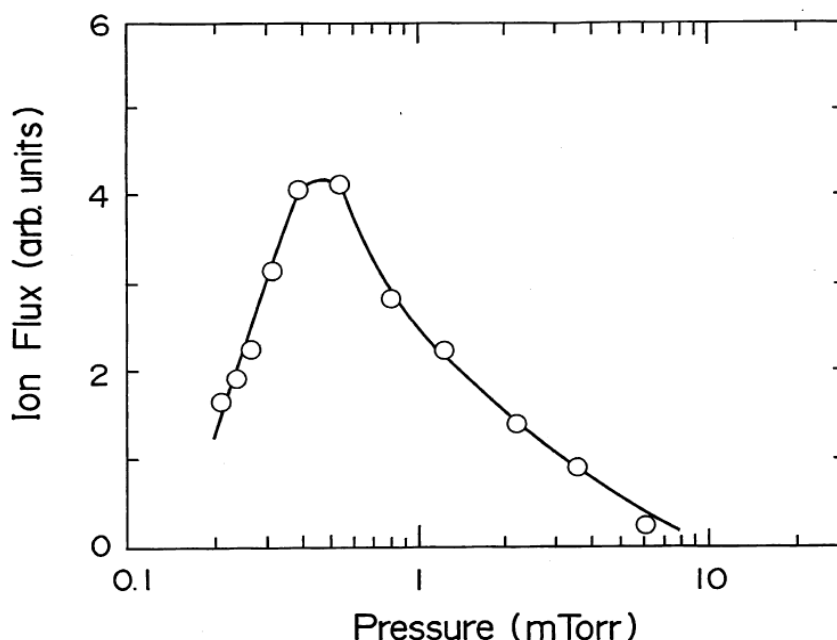


図 2-26. イオンフラックスの圧力依存性

図 2-27 に圧力 0.8mTorr、0.32mTorr、0.24mTorr におけるプラズマ電位の中心軸上の z 位置依存性を示す。プラズマ電位は $z=15-30$ cm の範囲では、ほぼ一定である。圧力が 0.8mTorr から 0.24mTorr と下がるにつれてプラズマ電位は $z\sim 30$ cm から増加し、 $z\sim 35-45$ cm で最大になり、それ以上では減少する。円筒プローブによるプラズマ電位の径方向分布測定例を図 2-28 に示す。圧力範囲 0.3-3mTorr ではプラズマ電位は径方向 ($r=0-13$ cm) にほぼ一定であった。

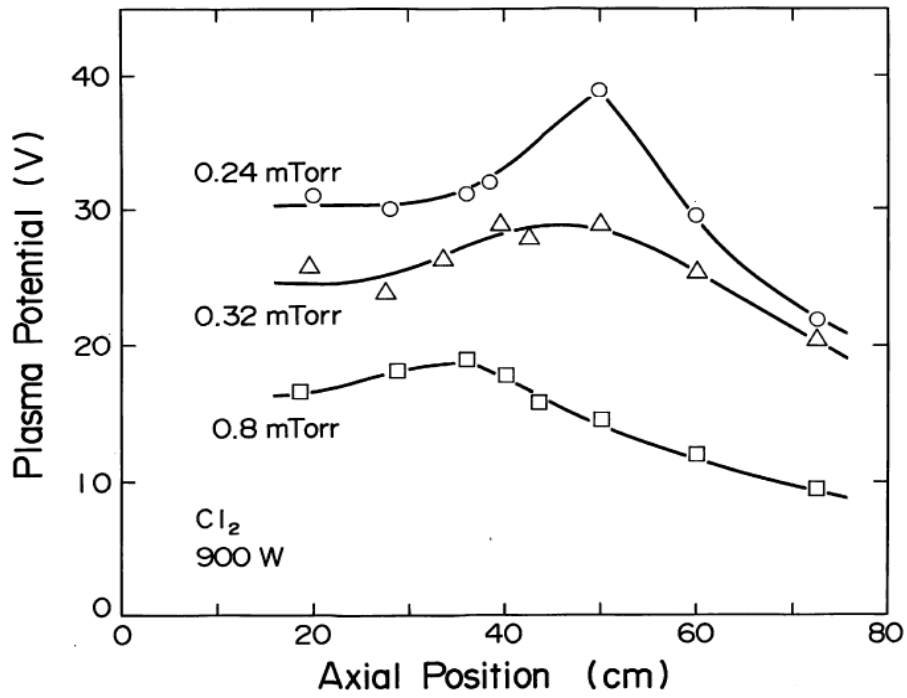


図 2-27. プラズマ電位の中心軸上の z 位置依存性

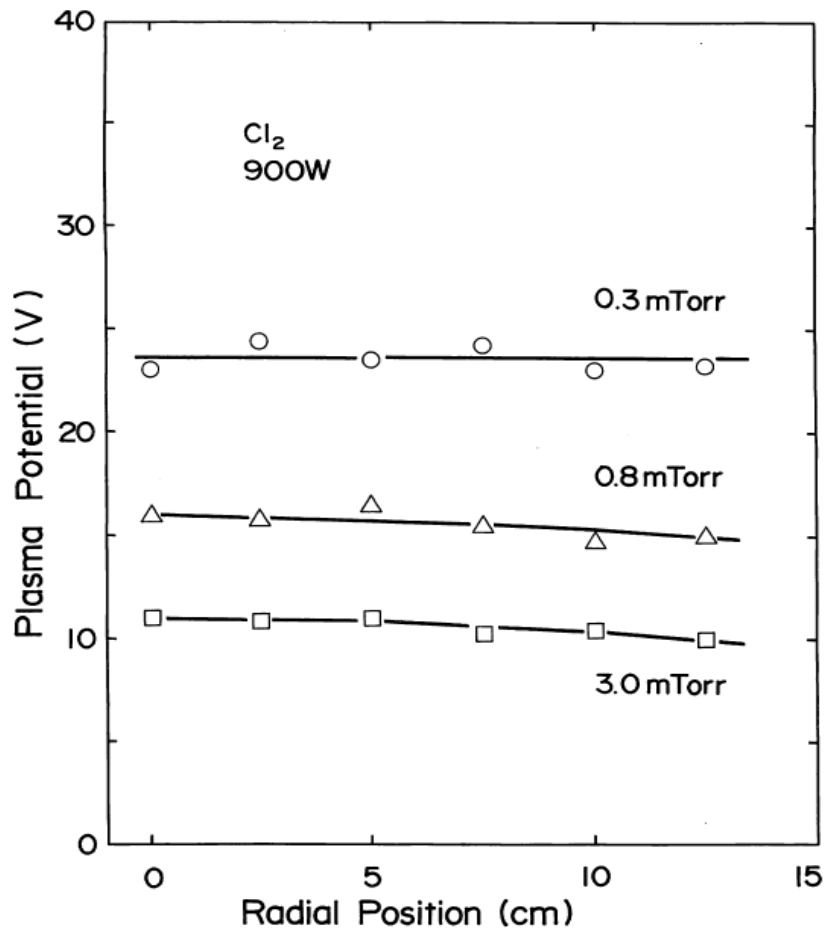


図 2-28. プラズマ電位の径方向分布

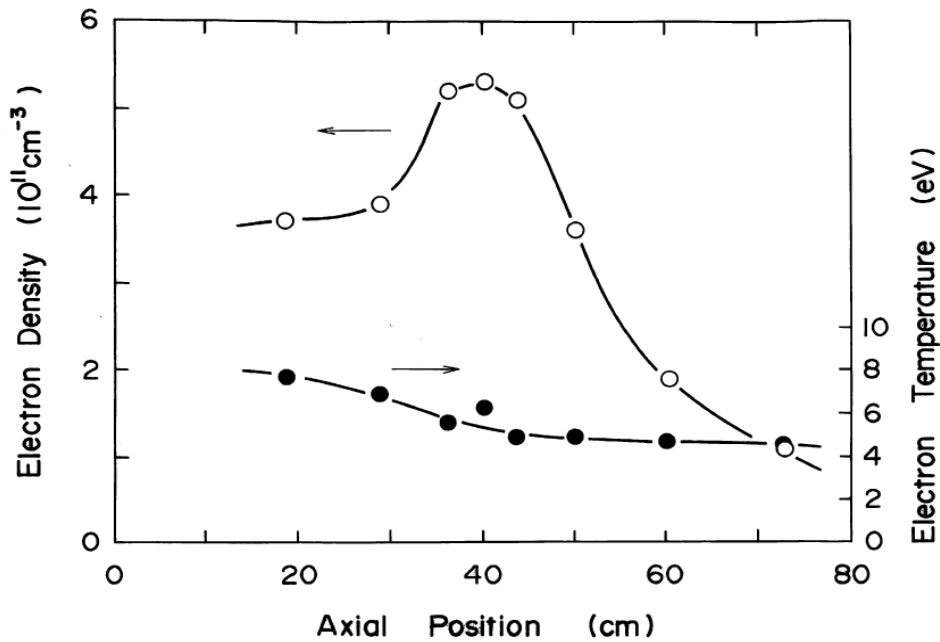


図 2-29. 電子密度と電子温度の中心軸上の z 位置依存性

図 2-29 に塩素ガス圧力 0.8mTorr、マイクロ波電力 900W での電子密度と電子温度の中心軸上の z 位置依存性を示す。電子密度は $z=15-30$ cm の範囲では、ほぼ一定であり、 $z \sim 30$ cm から急激に増加する傾向を示し、 $z \sim 40$ cm で最大になり、その後急激に減少する傾向を示した。マイクロ波電力を 900W より下げると電子密度は下がるが、最大になる位置は変わらず、 $z \sim 40$ cm であった。また、圧力を下げていくと電子密度は増加するが、圧力 $P=0.3-0.4$ mTorr の範囲で最大になり、それ以下では減少した。電子温度は、電子密度の挙動とことなり、 z 位置が大きくなると(マイクロ入射窓側から下流に向かうにつれて)一様に低下する傾向にあり、約 8eV から約 4.5eV に低下した。電子密度は、 $z \sim 40$ cm で最大になることから、ECR 領域近傍で入射マイクロ波により電離が起こり、磁力線が発散している下流に拡散して電子密度が下がっていると考えられる。

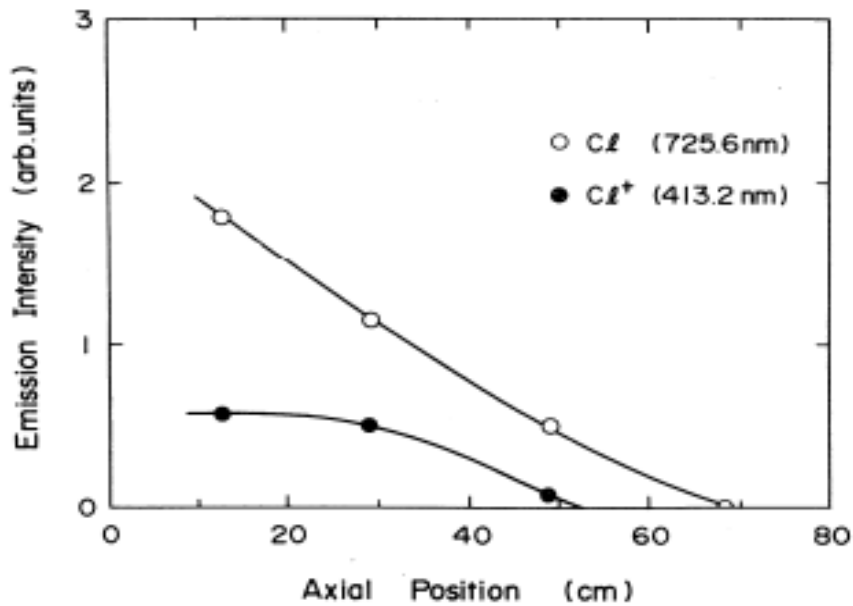


図 2-30. プラズマ発光の z 軸依存性

図 2-30 に塩素ガス圧力 0.8mTorr、マイクロ波電力 900W でのリアクターの中心軸上の観測窓から測定したプラズマ発光の z 軸依存性を示す。Cl 原子からの発光線 (Cl 725.6nm)、Cl⁺からの発光線 (Cl⁺ 413.2nm) の強度はともに、 z 位置が大きくなると(マイクロ入射窓側から下流に向かうにつれて)低下し、電子温度の z 軸依存性とほぼ同様であった。

塩素プラズマ中の電子密度、電子温度、プラズマ電位、Cl や Cl⁺からの発光強度の z 軸依存性の結果から、ECR 放電プラズマ中のプラズマパラメータは z 軸方向には不均一で、空間分布を持っていることがわかる。一般に、均一プラズマ中では、基板へ入射するイオンは、一様な熱速度を持って基板直上のシースに入射し、シースで加速され基板に入射すると考えられ、その入射エネルギー分布はピークイオンエネルギーが V_p の鋭いピーク velocity 分布になると考えられる[19]。一方、ECR プラズマのように低気圧の不均一なプラズマでは、基板直上のシースに入射するイオン特性は基板直上のシース端近傍のプラズマや基板から離れた(平均自由行程程度)プラズマの特性に影響されると考えられる。つまり、基板入射イオンエネルギーについては、基板直上のシ

ースに入射するイオンとして、平均自由行程が長いので、シース端近傍のプラズマからのイオンに加えて、離れたプラズマからのイオンが z 軸上のプラズマ電位差で加速されてシースに入射する成分もあると考えられる。これにより基板入射イオンエネルギー分布は高エネルギー側に広がった分布になると考えられる。図 2-31 に塩素ガス圧力 0.24mTorr、入射マイクロ波電力 900W でのプラズマ電位の z 軸依存性とチャージコレクターで測定した基板入射イオンエネルギー分布の単位を揃えて示す。

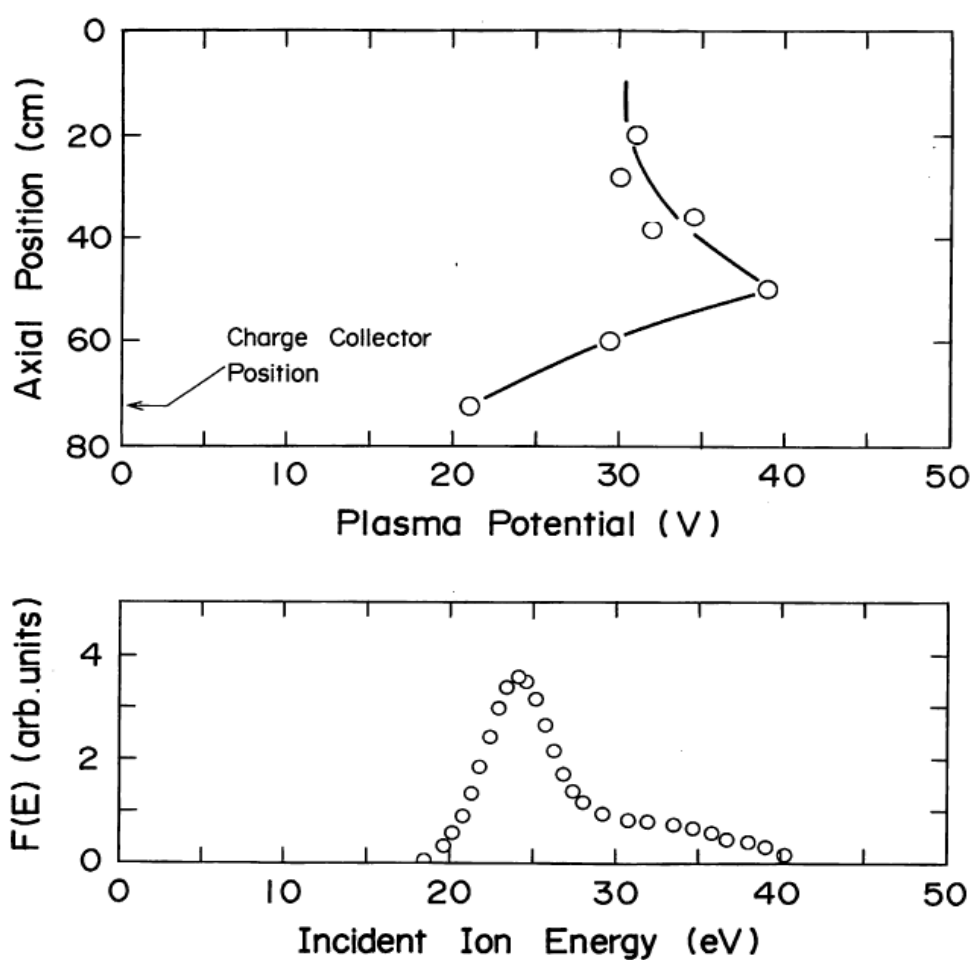


図 2-31. プラズマ電位の z 軸依存性と基板入射イオンエネルギー分布

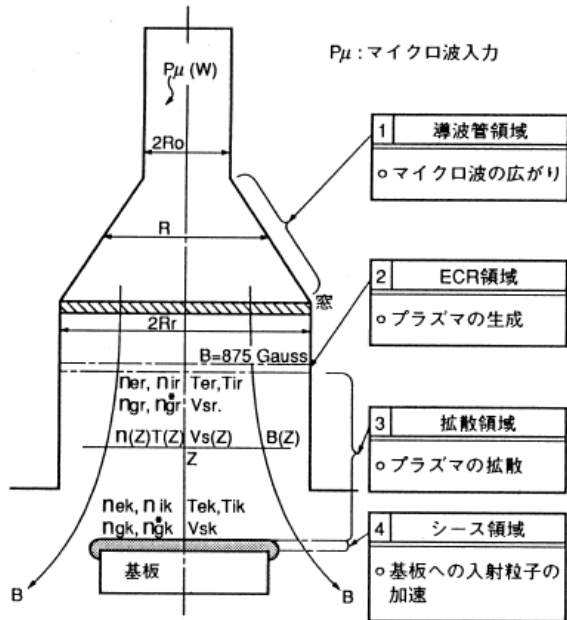
基板入射イオンエネルギー分布は高エネルギー側に広がった分布を持つ。さらに、その幅は 22eV(18-40eV)であり、プラズマ電位差の約 18V(21-39V)とほぼ良い一致が見られた。これらの結果から、ECR エッチング装置での基板入射イオンには高エネルギーの成分が含まれていることがわかる。つまり、ECR-RIE では、基板直上のシースに入射するイオンにはシース近傍のプラズマ(プラズマ電位 V_{pk})からの等温のイオンと、基板より離れた領域のプラズマ(プラズマ電位 V_{px})からプラズマ電位差によって加速され基板方向に $V_{px}-V_{pk}$ の大きさでドリフト(今後ドリフト速度と称す)しているイオンがあり、シースで加速されて基板には V_{pk} から V_{px} の入射エネルギー広がりを持ってイオンが入射していると考えられる。

2.3.4 ECR プラズマのモデル化の検討(プラズマ空間分布に関する考察)

前節で ECR 放電プラズマ中のプラズマパラメータ(電子密度、電子温度、プラズマ電位)は磁力線に沿った中心軸上(z 軸方向)には不均一で、特に ECR 領域付近から離れるにつれて値が減少する傾向にあることを示した。さらに、プラズマ電位の空間分布から基板入射イオンにプラズマ電位差によって加速されたドリフト速度を持つ成分があることを明らかにした。

ECR プラズマの空間分布特性を考えるため、図 2-32 に示すような ECR プラズマ装置の一次元のモデルを考える。電力 P_{μ} のマイクロ波が導波管領域で一様に広がって円筒型プラズマリアクター(直径 $2R$)に入射する。マイクロ波は吸収無くプラズマ中を ECR 領域まで伝搬して、ECR 領域で電子(電子密度 n_e 、衝突周波数 ν_e)と ECR 相互作用して完全に吸収される。つまり、マイクロ波電力は全て電離に消費されると仮定する。ECR 領域で発生したプラズマの密度、温度は ECR 領域での生成と ECR 領域外への損失のバランスにより決まる。電離閾値付近の電離断面積の電子温度に対する依存性は大きく、電離断面積-電子温度の立ち上がりが急峻であるので、ほぼ電子温度は一定であり、電子密度が損失の大小に依存して変化すると考えられる [13]。

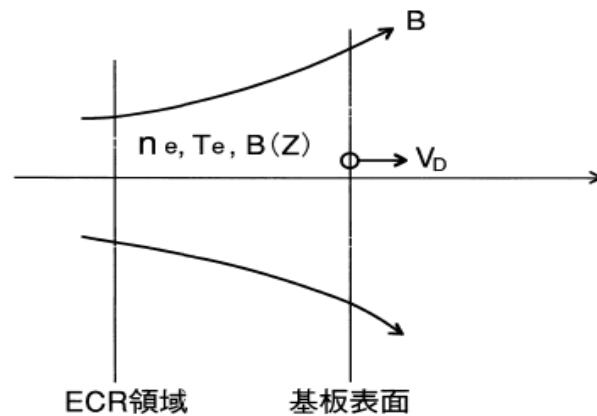
ECRプラズマ装置のモデル化



1	導波管領域
<ul style="list-style-type: none"> ○ マイクロ波の分布が一様と仮定 <p>電界強度 $E_{\mu} = \sqrt{Z \frac{P_{\mu}}{\pi R^2}}$ ただし Z: 伝搬インピーダンス</p>	
2	ECR領域
<ul style="list-style-type: none"> ○ 古典衝突によるマイクロ波の吸収を仮定 <p>マイクロ波吸収 $P_a = \frac{e^2 E_{\mu}^2 n_0}{2m} \frac{v_e}{(\omega - \omega_{ce})^2 + \nu_e^2} \sim \frac{e^2 E_{\mu}^2 n_0}{2m \nu_e}$ ただし ω: 周波数、ν_e: 電子の衝突周波数</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 吸収されたマイクロ波エネルギーが全てイオン化に利用され、粒子損失速度が一定と仮定 <p>$n_{er} \propto P_a \propto \frac{P_{\mu}}{R^2}$</p>	
3	拡散領域
<ul style="list-style-type: none"> ○ 温度は空間的に一様で等温で、磁力線に沿って拡散すると仮定 <p>$V_{sk} - V_{er} = \frac{k_B T_e}{e} \ln \frac{n_k}{n_r} + \frac{W_{\perp k}}{e} \left(1 - \frac{B_k}{B}\right)$ ただし $W_{\perp k}$: 基板表面での磁場に垂直な運動エネルギー</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 壁の影響を無視すると <p>$\frac{n_k}{n_r} = \frac{E_{sr} B_k}{E_{sk} B}$ ただし $E_{sr} E_{sk}$: ECR領域基板表面の電場</p>	
4	シース領域
$V_{sk} - V_{rk} = \frac{k_B T_e}{2e} \ln \left(\frac{M}{2.3m} \right)$	

図 2-32. ECR プラズマ装置の一次元モデル

また、ECR 領域で発生した高密度、高電子温度のプラズマは、上流にも拡散するが、大部分は発散磁場である下流へ磁力線に沿って拡散して(拡散領域と称する)、より下流にある基板に入射してエッチング反応を起こす。基板に入射するプラズマからの粒子としては、イオン、電子と中性粒子であるラジカルが主と考えられ、基板に入射したイオンと電子は、基板直上のシース領域でプラズマ電位 V_{pk} によって加速、減速されて基板表面に入射する。一方ラジカルは中性であるので熱速度で等方的に入射すると思われる。



仮 定	
1.	壁による影響は無視する
2.	温度は空間的に一様
3.	準中性条件を満足 $n_i = n_e$
4.	電流中和条件を満足して粒子は拡散する
5.	イオンは、衝突せずプラズマ中を移動する

図 2-33. 拡散領域でのプラズマ輸送の仮定

拡散領域のプラズマ特性として、図 2-33 示すように発散磁場中のイオンと電子の拡散を衝突や壁の影響を無視して、温度は空間的に一様で準中性条件 ($n_i = n_e = n$) を仮定する。プラズマ中の中心軸方向にイオンと電子の二流体方程式を考えると(2-1)式および(2-2)式になる[23]。ただし、 n_i 、 n_e と M 、 m と T_i 、 T_e と ν_i 、 ν_e と μ_i 、 μ_e と u_i 、 u_e は、それぞれイオンと電子の密度、質量、温度、実効的な衝突周波数、磁気モーメント、 z 軸方向の速度成分、 E_z は空間電場強度、 B は磁場強度、 k はボルツマン定数である。

$$nM \frac{du_i}{dt} = n \left[eE_s - \mu_i \frac{\partial B}{\partial z} - \frac{kT_i}{n} \frac{\partial n}{\partial z} - Mv_i u_i \right] \quad (2-1)$$

$$nm \frac{du_e}{dt} = n \left[-eE_s - \mu_e \frac{\partial B}{\partial z} - \frac{kT_e}{n} \frac{\partial n}{\partial z} - mv_e u_e \right] \quad (2-2)$$

定常状態を考えると、

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{du_e}{dt} = 0$$

となる。電流中和条件から $n_i e u_i = n_e e u_e$ から

$$u_i = u_e$$

である。したがって、次式を得る。

$$\left[\frac{1}{Mv_i} + \frac{1}{mv_e} \right] eE_s = \left[\frac{T_i}{Mv_i} - \frac{T_e}{mv_e} \right] \frac{k}{n} \frac{\partial n}{\partial z} + \left[\frac{\mu_i}{Mv_i} - \frac{\mu_e}{mv_e} \right] \frac{\partial B}{\partial z}$$

ここで、通常、

$$\frac{1}{Mv_i} \ll \frac{1}{mv_e}$$

であり、一般に弱電離低温プラズマでは $T_i \ll T_e = T$ であるので、 $\mu_i \ll \mu_e$ と仮定できるので、空間電場 E_s は

$$E_s = - \left[\frac{kT}{e} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{\mu_e}{e} \frac{\partial B}{\partial z} \right] \quad (2-3)$$

となる。拡散領域の場所 1 と場所 2 のプラズマ電位を V_{p1} , V_{p2} とすると、場所 1 と場所 2 の電位差は

$$\begin{aligned} V_{p1} - V_{p2} &= \int_2^1 -E_s dz = \int_2^1 \left[\frac{kT}{e} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{\mu_e}{e} \frac{\partial B}{\partial z} \right] dz \\ &= \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} + \frac{\mu_e}{e} [B_1 - B_2] \end{aligned} \quad (2-4)$$

となる。

(2-4)式より、発散磁場中のプラズマの密度勾配と磁場勾配により空間電場が発生し、その電場によりプラズマ電位に空間分布が発生すると考えられる。

基板入射イオンのプラズマ電位差によって最大に加速されるイオンは、ECR 領域のイオンが直接基板に入射した場合と考えられるので、イオンのドリフト速度 V_D は(2-4)

式から

$$V_D = T \ln(n_r / n_k) + W_r(1 - B_k / B_r) \quad (2-5)$$

となると考えられる。ただし、 T は電子温度 (eV 単位)、 n_r , n_k と B_r , B_k はそれぞれ ECR 領域とウエハ位置での電子密度、磁場強度、 W_r は ECR 領域で磁場に垂直なイオンの運動エネルギー (eV 単位) である。図 2-34 に $W_r=1/2kT_r$ (ただし、 T_r は ECR 領域の温度) とした場合の(2-5)式によるドリフト速度の計算値による理論値○と測定値●を示す。図より、理論値は測定値と良く一致した傾向を示し、圧力が低下すると、ECR 領域とウエハ位置での電子密度比が大きくなるので、ドリフト速度は増加する傾向にあった。また、ウエハ位置を ECR 領域から離すことにより、電子密度比と磁場強度比を大きくすることができ、ドリフト速度は増加する傾向にあった。

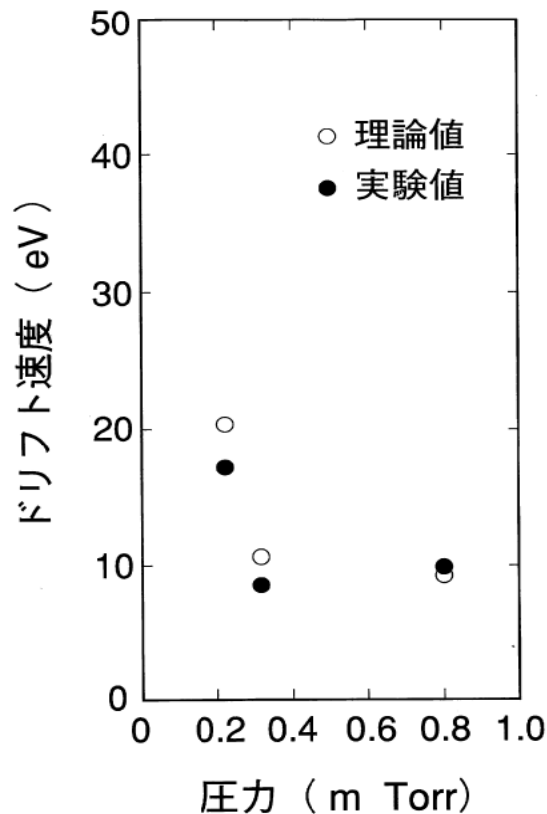


図 2-34. ドリフト速度の圧力依存性

2.4 まとめ

本章では、ECR 放電塩素プラズマのプラズマパラメータ(電子密度、電子温度、プラズマ電位等)の空間分布、基板入射イオンの入射フラックス、入射エネルギー分布を複数の電氣的(プローブ法、マイクロ波干渉法、バイアスドチャージコレクター)測定法により明らかにし ECR プラズマの一次元モデルを検討した。ECR 放電プラズマ中のプラズマパラメータは、磁力線に沿った中心軸上(z 軸方向)に不均一で空間分布を持ち、特に電子密度、プラズマ電位は ECR 領域付近で最大になることを明らかにした。

また、プラズマ中の主要ラジカルである塩素原子密度を二光子励起レーザー誘起蛍光(LIF: Laser Induced Fluorescence)法測定により測定した。さらに、従来の平行平板型 RF-RIE やマグネトロン RIE との比較も行った。その結果、ECR 放電プラズマでは、通常の平行平板型 RF プラズマに比べ、ラジカル対イオン密度比が $1/10^3$ 程度に小さくなることを明らかにした。

基板入射イオンの入射エネルギー分布は、圧力の低下とともに幅が広がる。特に、圧力が 1mTorr 以下では、入射イオンエネルギー分布は高エネルギー側に広がることを示した。また、入射エネルギー分布の広がり、主にプラズマ電位差によって発散磁場方向に加速され基板にドリフトして入射されるイオンの影響であることを示した。つまり、発散磁場中のプラズマの密度勾配と磁場勾配により空間電場が発生し、その電場によりイオンが加速され、ほぼプラズマ電位差の大きさのドリフト速度を持つイオンが基板に入射することを明らかにした。また、ドリフト速度は、圧力の低下およびウエハ位置を ECR 領域から離すことにより増加する傾向にあった。

参考文献

1. D. M. Manos and D. L. Flamm eds., Plasma Etching: An Introduction (Academic, New York, 1989).
2. K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 1979 (1977).
3. S. Matsuo and Y. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., L4, 21 (1982) .
4. H. Itakura, M. Yoneda, T. Shibano, H. Abe and H. Nakata, Proc. of 5th Symp. on Dry Process, 20(1983).
5. N. Fujiwara, T. Shibano, K. Nishioka and K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 2147 (1989).
6. J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. A7, 883 (1989).
7. M. Tuda, Y. Kusumi, T. Oomori, M. Hanazaki and K. Ono, in Proceedings of the 8th Symposium on Plasma Processing, 397 (1991).
8. K. Ono, T. Oomori and M. Hanazaki, Jpn. J. Appl. Phys., 29, 2229 (1990).
9. O. A. Popov, J. Vac. Sci. Technol. A7, 894 (1989).
10. K. Shirai, T. Iizuka and S. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 897 (1989).
11. T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A9, 722 (1991).
12. T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera and K. Ono, 1990 Proceedings of Symposium on Dry Process Tokyo, pp. 89-92 (1990).
13. T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera and K. Ono, 37th Annual Symposium of American Vacuum Society Toront 1990, 154 (1990).
14. M. Tuda, T. Oomori, H. Ootera and K. Ono, 3rd. Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., pp. 237-242 (1990).
15. K. Ono, T. Oomori and M. Tuda, Jpn. J. Appl. Phys., 31 L269 (1992).
16. K. Ono, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, J. Vac. Sci. Technol. A10, 1071 (1992).
17. K. Ono, M. Tuda, K. Nishikawa, T. Oomori and K. Namba, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 4424 (1994).
18. M. Tuda, T. Oomori, H. Ootera and K. Ono, 3rd. In Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., pp. 237-242 (1990).

19. F. F. Chen (内田岱二郎訳): プラズマ物理入門、丸善 (1977).
20. Plasma Diagnostics, edited by O. Auciello and D.L. Flamm (Academic, New York, 1989).
21. H. Ikezi and R. J. Taylor, *J. Appl. Phys.*, 41, 738 (1970).
22. H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley, New York, 1978).
23. D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, J. Troe and R. T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, 327 (1982).
24. A. D. Sappety and J. B. Jeffries, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1182 (1989).
25. Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, G. Inoue, S. Satyapal and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* 94, 2669 (1991).
26. W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Miles, *Atomic Transition Probabilities* (U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1969), NSRDS-NBS 22, pp. 159-169.
27. J. Bokor, J. Zavelovich and C. K. Rhodes, *Phys. Rev.*, A21, 1453 (1980).
28. R. P. Saxon and J. Eichler, *Phys. Rev.*, A34, 199 (1986).

第3章

ECR エッチングでのエッチング形状異常現象(ノッチング現象)と微細パターン内のイオン軌道解析による現象解明と改善方法の検討

3.1 序

ECR 放電を利用したエッチング装置 (ECR-RIE) 等の低気圧・高密度プラズマを用いた微細パターンの高性能エッチングの研究が広く行われている[1-9]。例えば、発散磁場型 ECR-RIE では基板に高周波 (RF) バイアスを印加しない無バイアスの条件で精度の高い異方性エッチングが可能である[4]。しかし、酸化膜上のリンドープポリシリコン膜の高選択比エッチングを行った場合に、ライン・アンド・スペース (L&S: Line and Space) パターンの最外側ラインの内側の酸化膜との境界にノッチング形状が発生しやすいという形状異常現象(ノッチング現象と名付ける)が見られることがある[10-12]。

本章では、このノッチング現象の発生条件と発生機構を調べるために、L&S パターンのパターン幅やプロセス条件、ECR 領域とウエハ位置との距離を変化させてノッチング量の変化を調べ、プラズマ特性との比較検討を行った。さらにノッチング現象の発生機構を、ウエハ表面の微細パターン内のイオン、電子の軌道解析を微細パターン内の局所電場の効果も考慮したパーティクル・シミュレーションを用いて検討した。これらより微細パターンに生じたチャージング (Charging) によるノッチング現象の発生機構 [11,13,14] やノッチング現象の改善策 [13,14] について述べる。

3.2 エッチング形状異常現象とその発生機構

3.2.1 エッチング形状異常現象の評価とその特徴

エッチング形状異常現象の評価には、6 インチの単結晶シリコンウエハ上に 100nm の熱酸化膜、300nm のリンドープポリシリコンを形成した後、1 μm 厚さのレジストマスクで

被覆されたサンプルウエハを用いた。レジストマスクにはパターン寸法 $0.5 \mu\text{m}$ までの L&S パターンが転写されている。エッチングは第2章で特性を調べた ECR-RIE 装置と同じ形状のプロセス評価用装置を用い、 $0.15\text{--}8\text{mTorr}$ の圧力範囲の塩素プラズマによるエッチング特性の評価を行った。基板ステージを移動させることにより基板上の磁場強度を $80\text{--}200\text{Gauss}$ の間で変化させることができる。さらに、ステージは 0°C に温度コントロールされており、ウエハ裏面にヘリウムガスを導入することにより、ウエハは冷却されている。エッチング前にフローティング状態で 13.56MHz の RF バイアスを印加し、サンプル表面に形成されている自然酸化膜を除去した後、無バイアス条件 (RF バイアス: 0W) でポリシリコンエッチングを行い、その後 $0\text{--}200\%$ オーバーエッチングした。その後、エッチング形状を SEM により観測した。

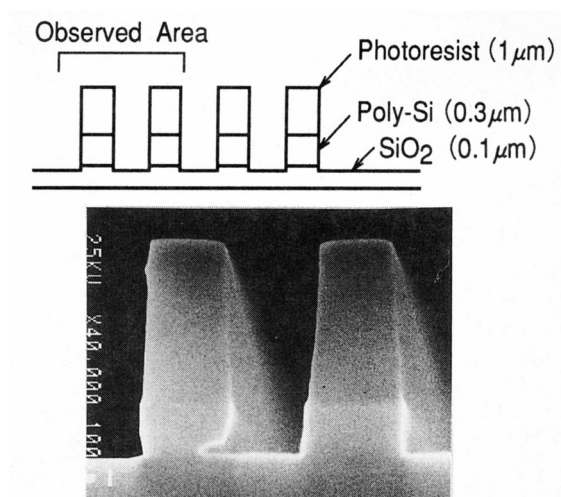


図 3-1. ノッチング形状の断面 SEM 写真

図 3-1 にマイクロ波電力 900W 、圧力 0.3mTorr 、ECR 領域と基板間距離を約 23cm (基板上的磁場強度 $B_k \sim 200\text{Gauss}$) の条件で観測された典型的なノッチング形状の断面 SEM 写真を示す。図は $0.5\mu\text{m}$ の L&S パターンの 200% オーバーエッチング時の断面 SEM 写真であり、L&S パターンの観測領域 (Observed Area) の左側はパターンの無いオープンスペースである。図より、L&S パターン最外側に位置するラインの右側 (L&S パターン側) 下部の熱酸化膜とポリシリコンの境界に左方向 (オープンスペース方向) にサイドエッチング (ノッチング) が見られるが、最外側のラインの右隣のラインや、L&S パターン内の他のラインや、孤立ライン (オープンスペースに 1 本だけのラインパタ

ーン)にはノッチング形状は見られなかった。このようにサイドエッチングが L&S パターンの最外側ラインでのみ生じて、その他のラインでは垂直形状が得られている現象を形状異常現象(ノッチング現象)と名付けられている[10-13]。

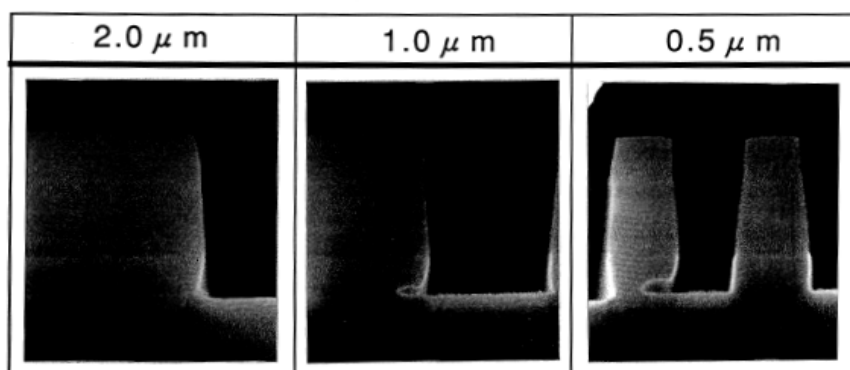


図 3-2. L&S パターン寸法 0.5、1.0、2.0 μm で観測されたノッチングの断面写真

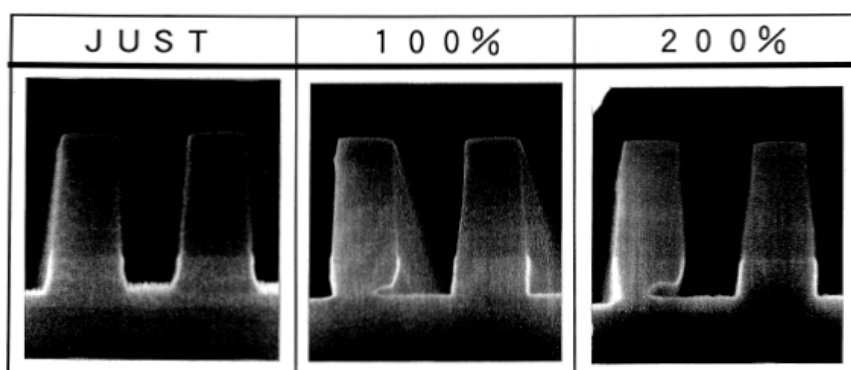


図 3-3. オーバーエッチング量を変化させた 0.5 μm L&S パターン断面 SEM 写真

図 3-2 に同一ウエハの L&S パターン寸法 0.5、1.0、2.0 μm で観測されたノッチングの断面写真を示す。パターン寸法が大きくなるとノッチング量(サイドエッチングの深さ)は小さくなり、2.0 μm ではほとんど見られなくなる。また図 3-3 に、オーバーエッチング量を変化させた際の 0.5 μm L&S パターンの断面 SEM 写真を示し、図 3-4 にノッチング量のパターン寸法依存性を示す。0% オーバーエッチング(ジャストエッチング)時にはノッチング形状は見られず、オーバーエッチング量が増加し下地酸化膜が露出す

ると、ノッチング形状が観察され始める。また、0% オーバーエッチング時にはL&S パターンのスペースとオープンスペースの下地のエッチング量はほぼ同じであるが、オーバーエッチング量を増加させると L&S パターンのスペースに比べてオープンスペースの下地酸化膜のエッチング量が大きくなる傾向にあった。

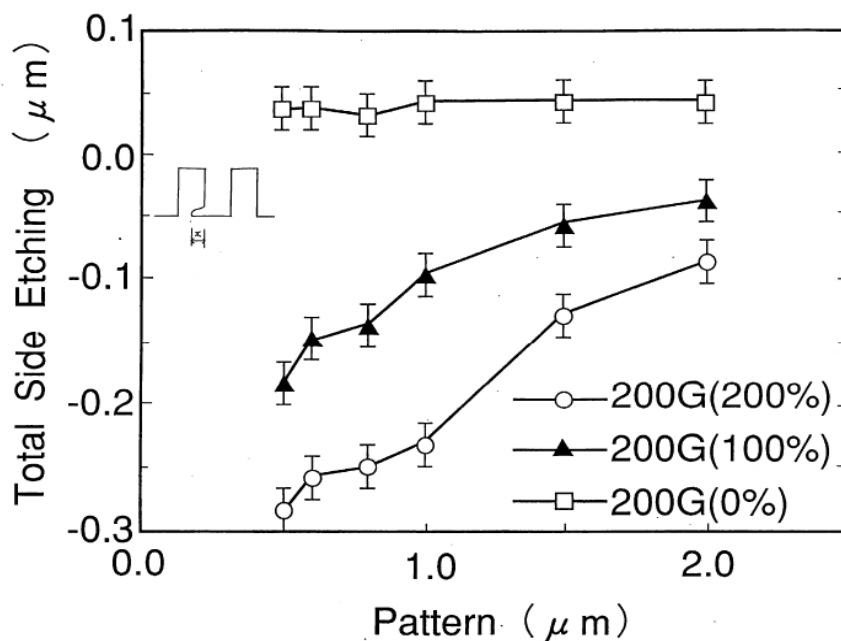


図 3-4. ノッチング量のパターン寸法依存性

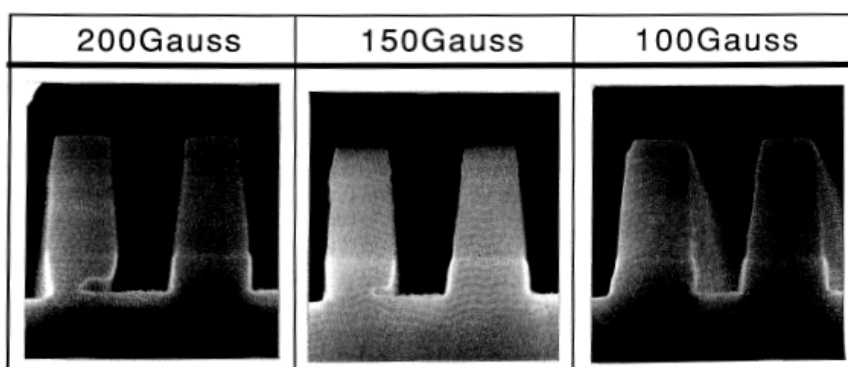


図 3-5. 基板上的の磁場強度 $B_k=200, 150, 100\text{Gauss}$ におけるノッチングの断面写真

図 3-5 に基板ステージ位置を磁場分布の弱磁場領域に移動させて、基板上的の磁場強度 B_k を 200、150、100Gauss とした場合に観測されたノッチングの断面写真を示す。

また、図 3-6 に、ウエハ面上の様々な磁場強度でのノッチング量のパターン寸法依存性を示す。磁場強度が 150、200Gauss の場合、パターン寸法の減少とともにノッチング量は大きくなり、0.5 μm パターン、200 Gauss の場合、ノッチング量は約 0.3 μm になる。一方、磁場強度が 100 Gauss の場合、パターン寸法に依らずノッチング形状は見られなかった。

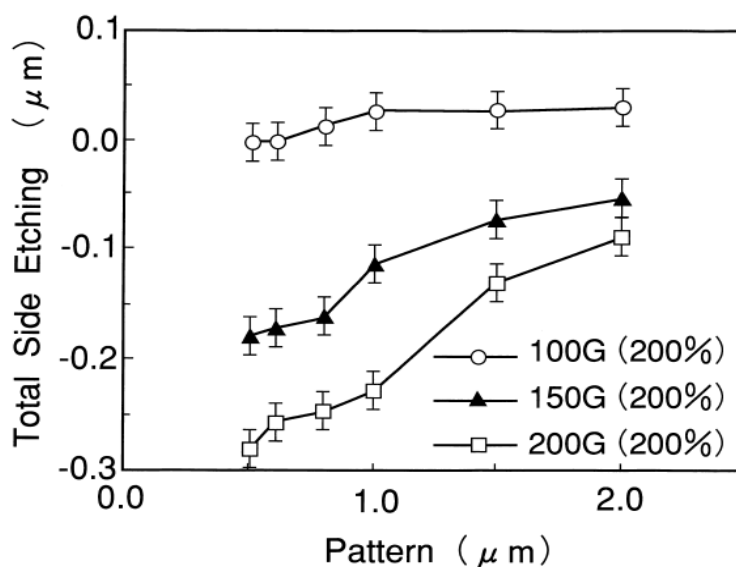


図 3-6. ノッチング量のパターン寸法依存性

ECR 領域と基板間距離を約 23cm (基板上の磁場強度 $B_k \sim 200\text{Gauss}$)、200% オーバーエッチングにおいて 0.5 μm の L&S パターンで観察されたノッチング量の圧力依存性を図 3-7 に示す(図中○)。圧力を 0.5 mTorr から 0.15 mTorr に下げるとノッチング量は小さくなるが、圧力を 0.15 mTorr まで下げてもノッチング量は零にならず、垂直形状が得られるまでに至らなかった。また、図 3-7 に基板入射イオンのドリフト速度の測定結果を図中●で示す。イオンのドリフト速度は圧力 0.3-0.8mTorr の範囲ではほぼ一定であり、約 0.3mTorr 以下で増加する傾向にあった。

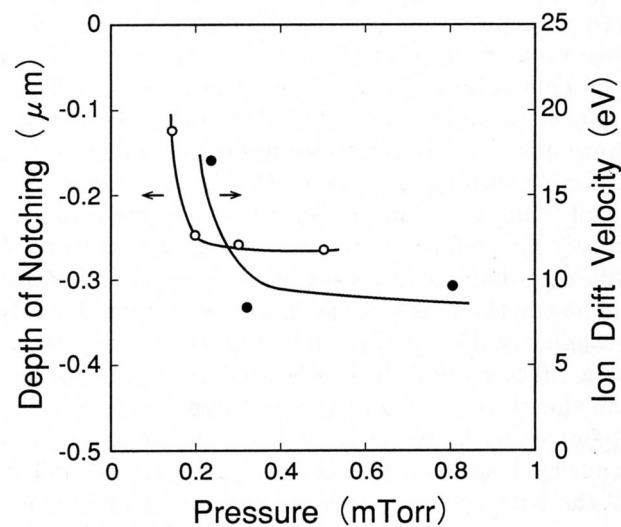


図 3-7. ノッチング量および入射イオンのドリフト速度の圧力依存性

このようなノッチング現象の特徴をまとめると下記のようなになる。

- (1) ノッチング形状はオーバーエッチング前には観察されず、
下地の酸化膜が露出してから見られ始める。
- (2) ノッチングの深さはオーバーエッチング時間が増えるほど増加する。
- (3) ノッチング深さはパターン幅が減少するとともに増加する。
- (4) ノッチング深さはガス圧力が低くなるとともに減少する。
- (5) ノッチング深さは ECR 領域とウエハの距離が離れるとともに (基板上の磁場強度が減少するとともに) 減少する。

3.2.2 基板表面の微細パターンを考慮したシースモデルとパターン内における荷電粒子の挙動解析

前節で述べたように、発散磁場型の ECR プラズマは RF バイアスを用いなくても高選択・高異方性エッチングが得られるが、プロセス条件によってはノッチング現象が見られる。このノッチング現象は、L&S パターンの最外側に位置するラインの内側にのみ見られ、L&S パターン内の他のラインや孤立ラインには見られないので、等方的な影響を及ぼす化学的な反応やレジストマスクの粗密に影響される側壁保護膜では説明でき

ない。しかも、ノッチング現象は下地酸化膜が露出したオーバーエッチング時に発生し始めるので、イオンや電子の荷電粒子の挙動がパターンや下地の絶縁物の有無に影響されて、ノッチング現象が発生しているのではないかと考えられる。

従来、エッチングプラズマ中の荷電粒子の挙動は準中性条件とウエハ表面上のシースで電流中和条件を満足してウエハに垂直に加速されると考えられ、パターンによる凹凸は無視されていた[15]。しかし、プラズマのデバイ長 $\lambda_D = (\epsilon_0 k T_e / n_e e^2)^{1/2}$ 、ここで ϵ_0 は真空の誘電率、 k はボルツマン定数、 T_e は電子温度、 n_e は電子密度、 e は素電荷であり、シース長 $d_s = (2/3)^{1/2} e^{1/4} [\ln(M/2.3m)]^{3/4} \lambda_D \sim 3.6 \lambda_D$ (Cl_2^+ イオンを仮定) [16,18]、ここで M はイオン質量、 m は電子質量、となるので、ECR プラズマの基板上の代表的な電子密度 $n_e = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度 $T_e = 5 \text{ eV}$ の時は、 $\lambda_D = 55 \mu\text{m}$ 、 $d_s = 198 \mu\text{m}$ となる。ECR プラズマのデバイ長やシース長が約 $100 \mu\text{m}$ 程度になるので、ウエハ上の $1 \mu\text{m}$ 程度の微細パターン内の荷電粒子の挙動を考える場合には、これらの準中性条件などの仮定は満足せず[18]、個々の粒子の軌道を追う必要がある。つまり、微細パターンから離れたデバイ長以上の領域では、中性条件は満足していると考えられるが、デバイ長より十分に小さいウエハ上の微細パターン内では中性条件は満足せず、局所的なチャージングが生じ、局所的な電場が生じていると考えられる[19,20]。

したがって、ここでは微細パターン内の荷電粒子の挙動がノッチング現象に関係するかを検討するため、図 3-8 に示すようにウエハ上のシース領域を、L&S パターン前面シースと微細パターン内の 2 つの領域に分けて考える。図 3-8、図 3-9 に示すように L&S パターン前面シースをウエハ表面の凹凸の影響と磁場の影響を無視した 1 次元・無衝突シースとして取扱い、シース内に発生するシース電場 E_s 、およびイオンの速度分布 f_i と電子の速度分布 f_e を解析的に求める。ここで基板表面からプラズマへ向かっての垂直方向を y 軸、平行方向を x 軸とし、イオン速度を (V_x, V_y) 、電子速度を (v_x, v_y) 、 N_i をイオン密度、 n_e を電子密度、 ϕ をシース内のポテンシャルとする。図 3-10 に示すように、得られた速度分布パターンでイオン、電子を微細パターン内に入射させ、表面に蓄積された電荷により生じる局所電場の影響を考慮してモンテカルロ法を用いたパーティクル・シミュレーションを用いて微細パターン内のイオンと電子の軌道を求める。

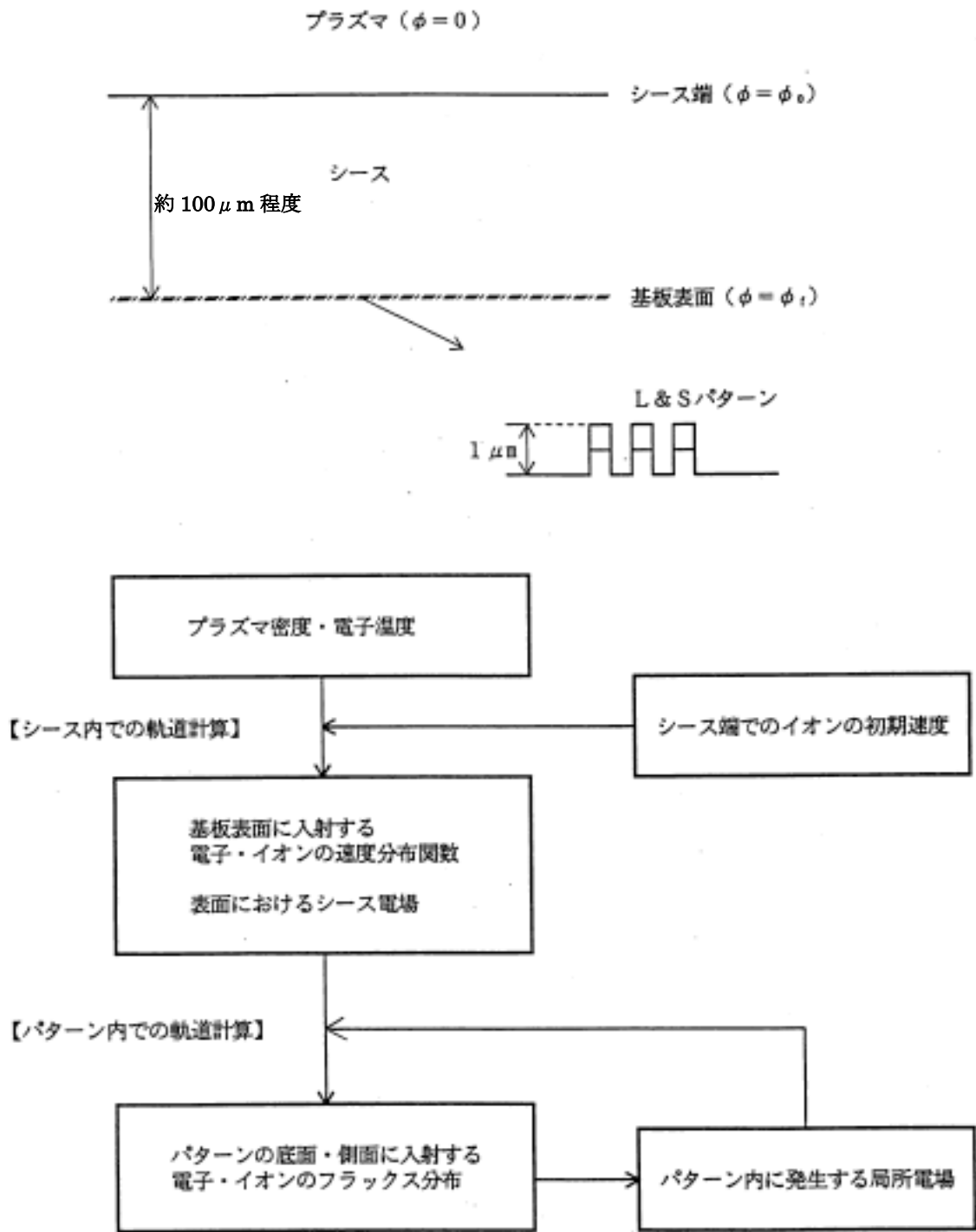


図 3-8. 微細パターンを有するウエハ上のシース領域の考察モデル

1. 仮定

- ① シース特性は基板表面の凹凸に影響しない
- ② 定常な無衝突シース
- ③ 磁場の影響を無視
- ④ 冷たいイオン

2. 基礎式

① 電子

$$u_y (\partial f_e / \partial y) - (e/m) E_s (\partial f_e / \partial u_y) = 0$$

② イオン

$$V_y (\partial f_i / \partial y) + (e/M) E_s (\partial f_i / \partial V_y) = 0$$

③ ポワッソンの式

$$-\epsilon_0 \partial^2 \phi / \partial y^2 = e(N_i - n_e)$$

3. 境界条件

① 電子

$$f_e(\phi=0, u_x, u_y) = \frac{m}{2\pi k T_e} \exp \left[-\frac{m}{2k T_e} (u_x^2 + u_y^2) \right]$$

$$-\infty < u_x < +\infty, u_y < 0$$

② イオン

$$f_i(\phi=\phi_0, V_x, V_y) = \delta(V_x) \delta(V_y + U)$$

$$-\infty < V_x < +\infty, V_y < 0$$

4. 結果

① 基板入射時の速度分布

① 電子

$$f_e(\phi=\phi_1, u_x, u_y) = \frac{m}{2\pi k T_e} \exp \left(\frac{e\phi_1}{k T_e} \right) \exp \left[-\frac{m}{2k T_e} (u_x^2 + u_y^2) \right]$$

$$-\infty < u_x < +\infty, u_y < 0$$

② イオン

$$f_i(\phi=\phi_1, V_x, V_y) = \delta(V_x) \delta(\sqrt{V_y^2 - 2e(\phi_0 - \phi_1)/M} + U)$$

$$-\infty < V_x < +\infty, V_y < 0$$

② 入射フラックス

$$r_e = r_i = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8k T_e}{\pi m}} \exp \left(\frac{e\phi_1}{k T_e} \right)$$

③ シース電場強度

$$E_s(\phi=\phi_1)^2 = \left(-\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 = \frac{2e}{\epsilon_0} \int_{\phi_1}^{\phi_0} [N_i(\phi) - n_e(\phi)] d\phi$$

図 3-9. 1次元シースモデル

1. 仮定
 - ①表面の蓄積電荷は移動しない
 - ②パターン内は無衝突空間
 - ③入射電子やイオンは表面で反射しない
2. モデル

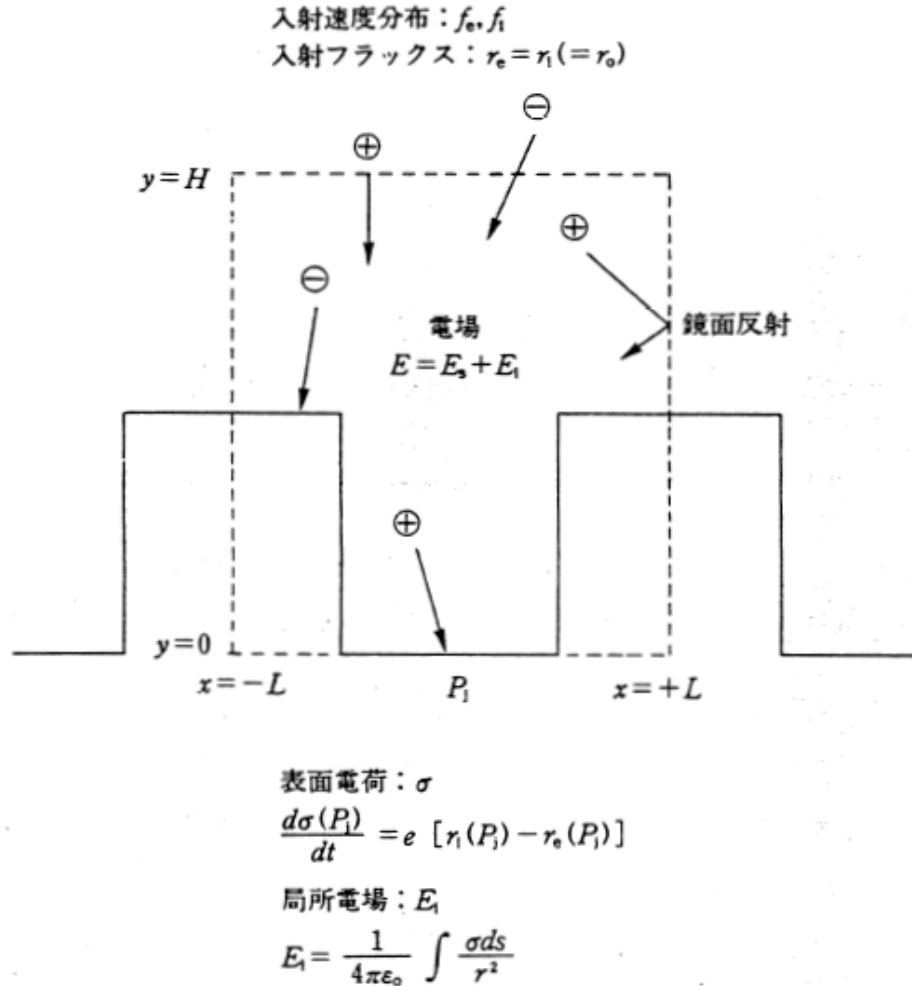


図 3-10. 微細パターン内の荷電粒子の運動モデル

具体的には図 3-10 に示すように、1 価の塩素イオンと電子を、電流中和条件を満足するように、互いの平均入射フラックスを等しくなるようにして、L&S パターンの上方 $2.6 \mu\text{m}$ の位置から速度分布に従って入射させる。次に、微細パターン内の電場の影響を受けて運動するイオンと電子の軌道を計算する。そして、微細パターン表面は絶縁物

と仮定して、表面の各点に到達したイオンと電子はその表面において反射や移動を起さないと仮定し、それぞれの入射数をカウントして表面に蓄積された電荷を求め局所電場 E_l を計算する。局所電場 E_l とシース電場 E_s を加えてパターン内の電場 E とし新たに軌道計算する。この過程を繰り返すことにより定常状態に達した時のパターン内の電場分布、イオン軌道分布を求める。なお、パターンを構成する物質の電気特性(誘電率、導電率)を考慮し、パターン表面での電荷の再分配が行われる場合のシミュレーション結果は後述する。

3.2.3 微細パターン内のイオン軌道分布と形状異常現象

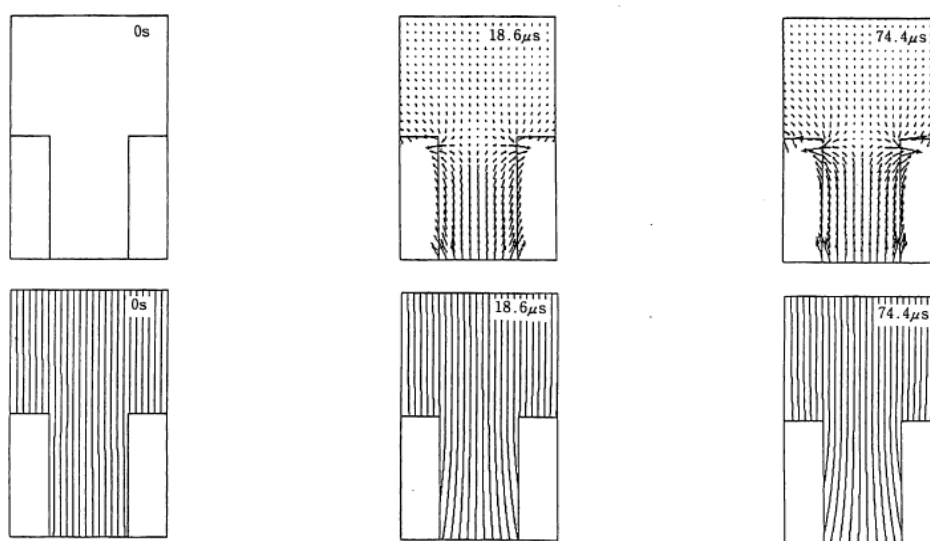


図 3-11.パターン内の局所電場分布と入射イオン軌道の時間変化

図 3-11 に幅 $0.6 \mu\text{m}$ 、高さ $1.3 \mu\text{m}$ の L&S パターンが無限にある場合の微細パターン内の局所電場分布(上図) と入射イオン軌道(下図) をパーティクル・シミュレーション開始の初期状態からの経過時間をパラメータとして示す。計算には電子密度 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度 5 eV のプラズマ条件を用いた。図に示されるようにシミュレーション開始時($t=0\text{s}$)には、局所電場がなくパターン底面に垂直に入射していたイオンは時間がたつにつれて局所電場によって曲げられ、パターン側面に一部入射するようになる。パターン内のイオンと電子の入射フラックスは、シミュレーションの途中段階($t=18.6 \mu\text{s}$)では底面部ではイオンが多く、側面では電子が多い状態であるが、時間の経過につれて徐々に等しくなってくる。シミュレーション開始後、約 $60 \mu\text{s}$ 以上経過すると、微細パターン内の各セグメントへの電子とイオンの入射フラックスが互いに等しくなり定常状態になる。図 3-11 右端($t=74.4 \mu\text{s}$)のような定常状態になった状態が、微細パターン内の局所電場、イオン軌道を示すと考えられる。この定常状態に達するまでの時間は低電子密度や高電子温度では長くなる傾向にあった。

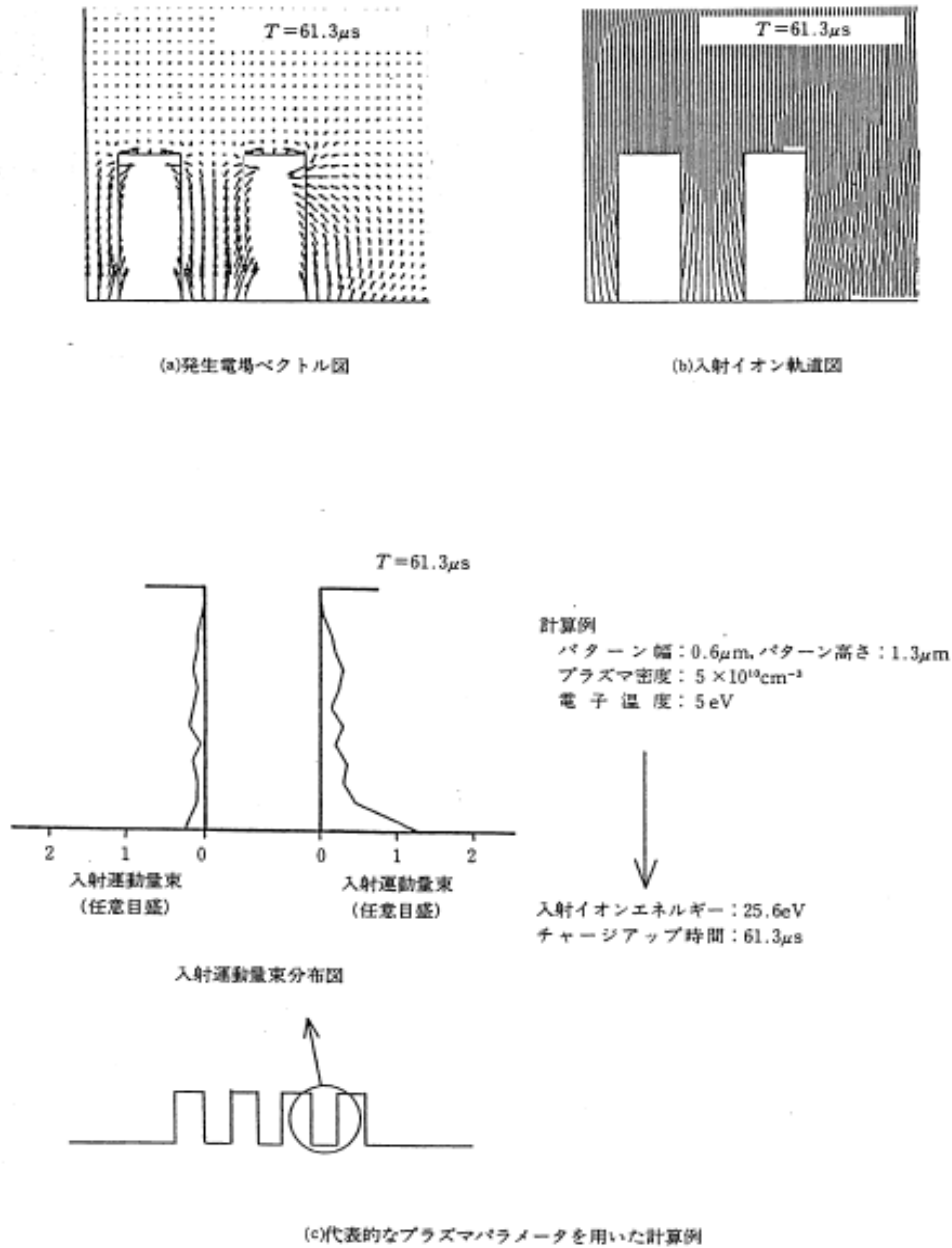


図 3-12. 局所電場分布、入射イオン軌道、最外側スペースの左右側面に入射するイオンフラックスの入射運動量の垂直成分の分布

図 3-12 に形状異常現象を観測した微細パターンの一例と同じ幅 $0.6\mu\text{m}$ 、高さ $1.3\mu\text{m}$ の L&S パターンが 4 つ続いた後 $2\mu\text{m}$ のオープンスペースがある場合の、オープンスペースから左方向の 2 本のラインとスペースの局所電場分布、入射イオン軌道、最外側スペースの左右の側面(ラインの側面)に入射するイオンフラックスの運動量の

垂直成分(入射運動量束)の分布を示す。プラズマ条件は電子密度 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度 5 eV である。最外側ライン内側のパターン内に発生する局所電場は、左側の L&S パターン表面の電荷分布と右側のオープンスペースの電荷分布が異なるため、非対称になり、イオン軌道も非対称になる。従って、L&S パターン最外側のスペースの左右の側面に入射するイオンフラックスも非対称になり、右側の側面(最外側ラインの内側の側面)に入射するイオンフラックスは左側に比べて数倍大きく、底面に近づくにつれて非常に大きくなる。

ポリシリコン膜のエッチング機構については不明な点が多いが、エッチング特性には表面に入射するイオンとラジカルの入射量、エネルギー、速度分布と表面に生成される側壁保護膜の性質とその生成速度が大きく影響すると考えられている[15,21]。しかし、ECR 放電プラズマのような低気圧・高電離塩素プラズマでは、第2章で示したようにラジカル対イオン密度比が 10 程度であるので、主にイオンアシスト反応でエッチングが起こると考えられる[22]。イオンアシスト反応の簡単なモデルではエッチング速度は入射イオンフラックスと入射イオンエネルギー E_i に依存すると考えられ[22,23]、またビーム実験からエッチング収率(Etch Yield)はほぼ $(E_i)^{1/2}$ に比例する[15]ので、エッチングの起こり易さの指標としては入射イオンのエネルギーや運動量が考えられる。

シミュレーションの結果より、L&S パターンの最外側ラインの内側の最下端では側面に垂直な方向に入射するイオンの数が他の面に比べて多く、最下端では側面に垂直な成分の運動量も大きく側面へのイオン衝撃力が大きくなるので、ポリシリコンと熱酸化膜の界面付近のエッチングが起こり易いと考えられる。また、最外側ラインの内側の最下端にノッチング形状が発生した時点でも、局所電場分布はほとんど変化なく、イオン軌道も変わらずに、最外側ラインの内側の下端側面へイオンが入射しているので、ノッチング内にもイオンが入射してノッチング形状が成長していると思われる。また、最外側ラインの内側の最下端の側面へのイオン入射フラックスは、L&S パターン幅を広くするにつれて小さくなり、図 3-4、3-6 に示したノッチング量のパターン寸法依存性と同一傾向を示した。以上より、ノッチング現象は、パターン表面のチャージングによりイオン軌道が曲げられることにより生じると考えられ、特に、L&S パターンの対称性が崩れる最外側ラインの内側の熱酸化膜との境界付近でのイオンフラックスが大きいと、他

の側面に比べてエッチングされやすくなり、ノッチング形状となると考えられる。

3.2.4 ノッチング現象改善についての考察

前節の検討よりノッチング現象は微細パターン表面のチャージングにより生じることが明らかになったが、ECR-RIE 装置のプロセス圧力を低圧にすることや、ウェハ位置を ECR 領域から離して基板上の磁場強度を弱くすることで、エッチング形状は改善するが、その理由については明らかではない。

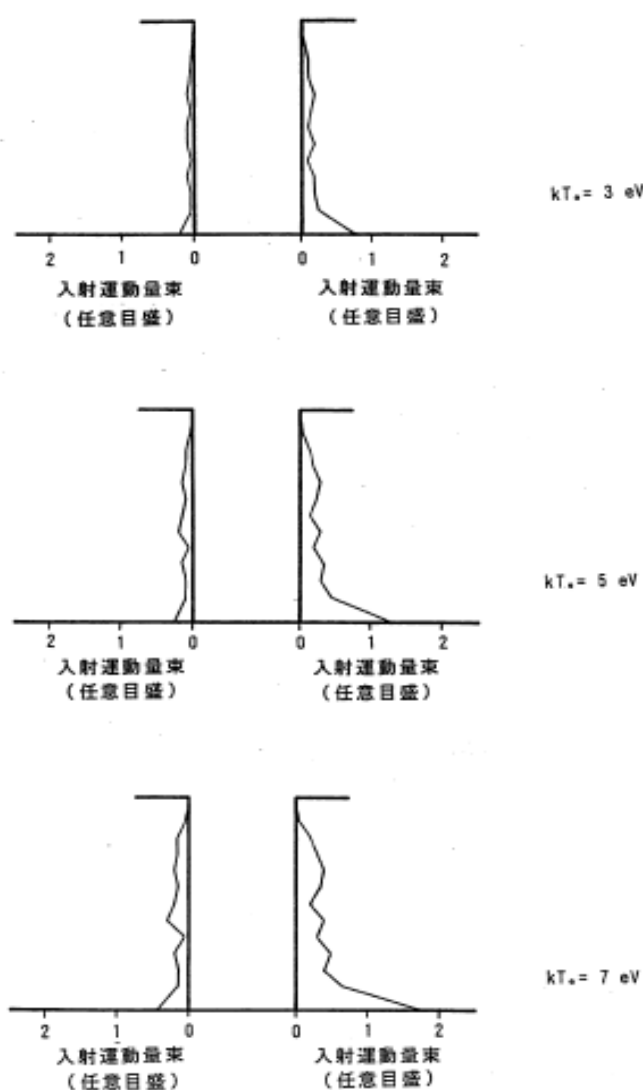


図 3-13. プラズマの電子温度 T_e を 3、5、7eV に変化させた時に微細パターン側面へ入射するイオンフラックスの入射運動量の垂直成分の分布

一方、前節のイオン軌道シミュレーションにおいて、プラズマの電子温度 T_e を 3、5、7eV に変化させた時の微細パターン側面へ入射するイオンフラックス量の運動量の垂直成分の分布は図 3-13 のようになる。これより電子温度を下げ、低温下にすることができればノッチング現象が改善されと考えられる。また、前章で述べたように ECR プラズマでは、ECR 領域付近で電子密度およびプラズマ電位は最大となり ECR 領域から離れるにつれて減少する。このため、プラズマ中のイオンは加速されて、あるドリフト速度をもってウエハ直上のシース領域に入射すると考えられる[17]。このドリフト速度は、圧力の低下および基板位置を ECR 領域から離すことにより、増加する傾向にある。これらの結果はイオンのドリフト速度を速くすることによりノッチング現象が改善されることを示唆している。したがってイオンのドリフト速度を考慮した微細パターン内におけるイオン軌道の解析を行ってノッチング現象の改善が可能かを検討する必要がある。

3.3 基板入射ドリフト速度を考慮した微細パターン内のイオン軌道解析とノッチング現象改善についての考察

3.3.1. ドリフト速度を考慮した微細パターン内のチャージングモデル

前節で述べたように、発散磁場型 ECR プラズマリアクターのプラズマはウエハに向かってドリフトして入射し、さらに、ノッチング現象はイオンのドリフト速度に依存する可能性があることを示した。そこで、イオンのドリフト速度を考慮して本章 2.2 節の微細パターンを考慮したシースモデルを改良して、微細パターン内の荷電粒子の挙動を検討する。

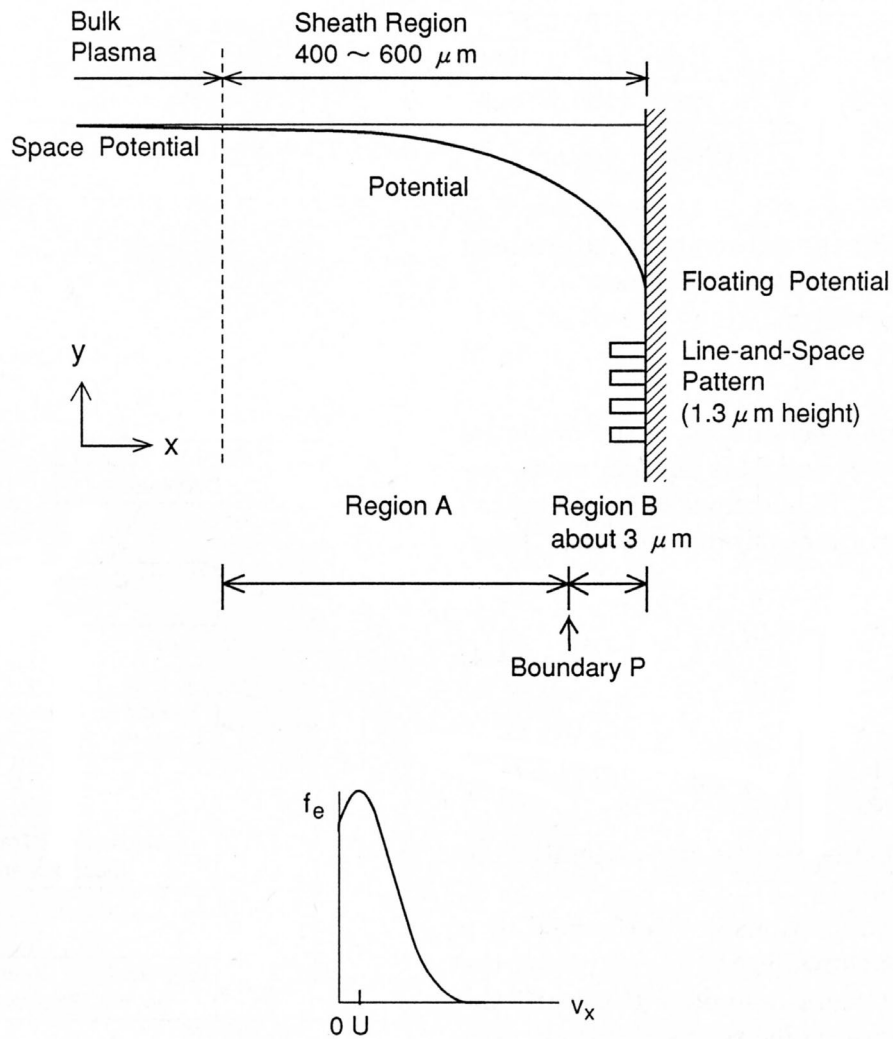


図 3-14. ECR プラズマにおけるバルクプラズマとシース領域のモデル(上図)とバルクプラズマ中の電子の速度分布関数(下図)

図 3-14 に ECR プラズマにおけるバルクプラズマとシース領域の 2 次元モデルを示す。磁場の効果を見ない、プラズマのドリフト速度を考慮する。ここで、電子およびイオンのドリフト速度は U と仮定すると、電子の速度分布は、電子温度 T_e 、速度 U で x 方向にドリフトするマクスウェル分布関数になると考えられる。また、イオン温度はゼロと仮定する。プラズマ中の電子とイオンはシース領域を通過して微細パターン内に入る。シース領域では電子およびイオンはそれぞれ減速および加速される。電子およびイオンの平均自由行程は圧力 1 mTorr 以下ではシース厚よりはるかに大きいので、シースは無衝突シースであると仮定する。また、全てのパターン表面は絶縁体からできているものとする。さらに、表面に入射した電子およびイオンはその場所で留まるものと考え、

それらは表面から再放出されないと仮定する。局所電場は微細パターン表面の電子あるいはイオンの全電荷から生じる。微細パターン表面近傍の電子およびイオンの軌道はシース電場と局所電場の合成電場により影響される。

3.3.2. シミュレーション手順

ウエハ前面のシース領域は図 3.14 に示すように 2 つの領域から成ると考える。領域 A(400-600 μm)と領域 B(約 3 μm)である。領域 A での電子分布関数 f_e は次式のブラゾフ方程式を解くことにより求めることができる。

$$\frac{\partial f_e}{\partial x} v_x + \frac{\partial f_e}{\partial y} v_y + \frac{\partial f_e}{\partial v_x} \left(\frac{e}{m} \frac{d\phi}{dx} \right) + \frac{\partial f_e}{\partial v_y} \left(\frac{e}{m} \frac{d\phi}{dy} \right) = 0$$

ここで、 m は電子質量、 e は電子の電荷、 ϕ は位置 x でのポテンシャルである。軸 x, y はそれぞれウエハに対して垂直方向と水平方向を指し、 v_x, v_y はそれぞれ x 軸および y 軸に沿った速度である。微細パターンはシース厚さよりかなり小さいので、領域 A における全体の電場は表面の微細パターンに影響されないと考えられる。つまり、 $df/dy=0$ と仮定する。さらに、領域 A における電子速度分布とイオン速度はそれぞれ領域 A と領域 B の境界 P でフローティング表面と設定した場合における電子速度分布とイオン速度と等しいとする。こうして、解析的に次式の電子速度分布関数を得る。

$$f_e = \frac{2m}{\pi k T_e} \frac{\exp \left[-\frac{m}{2k T_e} \left\{ \left(\sqrt{v_x^2 - \frac{2e\phi}{m}} - U \right)^2 + v_y^2 \right\} \right] \theta \left(v_x + \sqrt{\frac{2e(\phi - \phi_w)}{m}} \right)}{1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{-\frac{e\phi_w}{k T_e}} - U \sqrt{\frac{m}{2k T_e}} \right) + 2 \operatorname{erf} \left(U \sqrt{\frac{m}{2k T_e}} \right)}$$

基板に入射するイオン速度はエネルギー保存則により次式で表される。

$$u_i = \sqrt{U^2 - \frac{2e\phi}{M}}$$

ここで、 k はボルツマン定数、 ϕ_w はフラットなフローティング表面でのポテンシャル、 M はイオン質量であり、ここでは塩素分子イオンとした。さらに、 $\theta(x)$ と $\operatorname{erf}(x)$ はそれぞれ次式で表されるステップ関数およびエラー関数である。

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ 1 & (x \geq 0) \end{cases}$$

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

境界 P における電場も同じ仮定を用いて評価することができる。

領域 B では、図 3-15 に示すモンテカルロ法を用いた粒子計算を行う。ここでは、上式により得られた速度分布関数を用いて境界 P からパターン表面に向かって電子およびイオンを入射させる。電子およびイオンの軌道はパターン表面に留まる電子およびイオンの電荷から構成される電場とシース電場の合成電場を用いて、電場中の電子およびイオンの運動方程式を解くことにより求める。

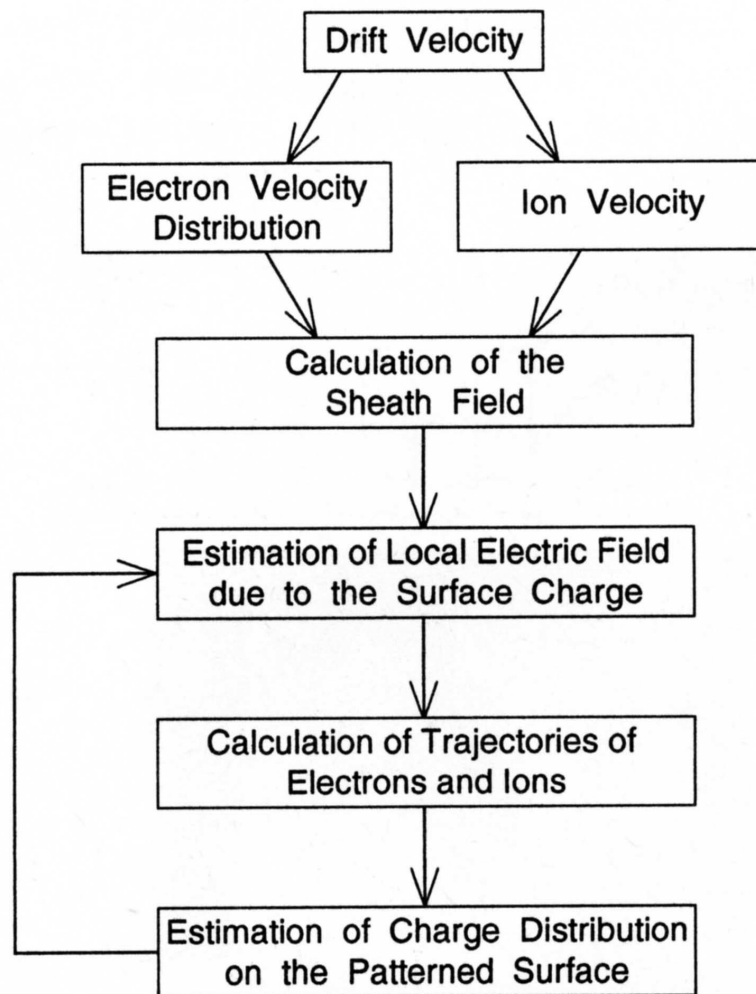
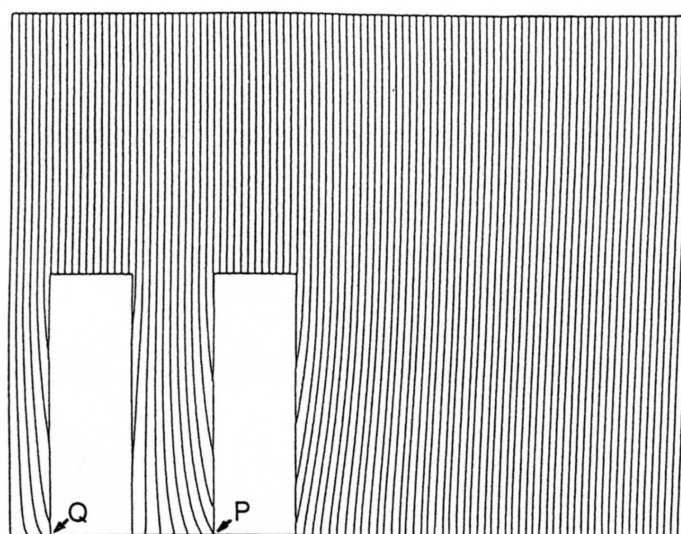
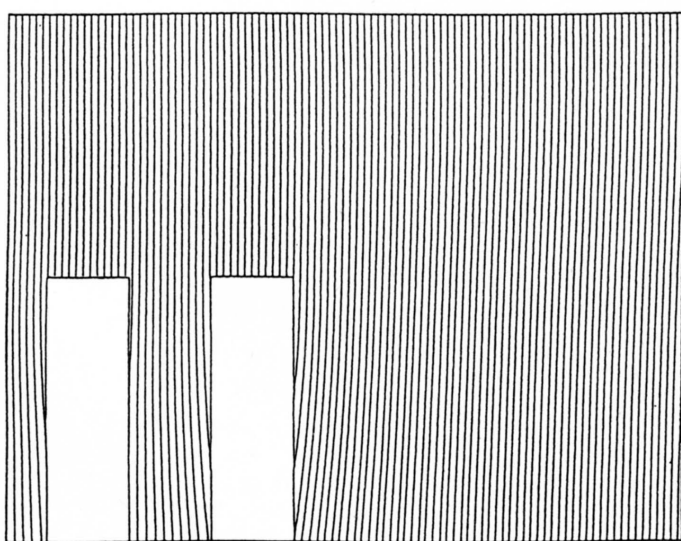


図 3-15. 微細パターン表面近傍における電子およびイオン軌道のモンテカルロ法シミュレーション手順

3.3.3. 結果と考察



(a) $U = 0 \text{ eV}$



(b) $U = 40 \text{ eV}$

図 3-16. L&S パターン近傍のイオン軌道 (幅 $0.4 \mu\text{m}$ 、高さ $1.3 \mu\text{m}$ 、電子密度 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度 5 eV 、(a)イオンドrift速度 $U=0 \text{ eV}$ 、(b) $U=40 \text{ eV}$)

図 3-16 に幅 $0.4 \mu\text{m}$ 、高さ $1.3 \mu\text{m}$ の L&S パターン近傍におけるイオン軌道のシミュレーション結果を示す。図 3-16(a)はイオンドrift速度 $U=0 \text{ eV}$ の場合であり、図 3-16(b)は $U=40 \text{ eV}$ の場合である。電子密度 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であり、電子温度は 5 eV である。シミュレーション結果より、微細パターン近傍でイオン軌道が局所電場の影響により

曲げられていることがわかる。特に、図 3-16(a)の P 点と Q 点においてイオン軌道の曲げが大きいことがわかる。図 3-16(a)の最外側ラインの右側は、右側面に入射する電子が他のラインによって遮蔽されないため、L&S パターンの他ラインの側面に比べ負の電荷が多く溜まっている。こうして点 P における水平方向の局所電場の大きさは点 Q より大きくなると考えられる。点 P 近傍の局所電場により曲げられたイオンは高い水平方向の速度成分をもって微細パターンに衝突する。その結果、点 P における入射イオンの運動エネルギーフラックスの水平方向成分は点 Q における成分に比べ 8.5 倍大きくなる。ポリシリコンのエッチング速度は、単純なモデル[21、22]によれば、イオンエネルギーフラックスにほぼ比例するため、ノッチングは点 P で現れやすいと考えられる。他方、イオン軌道の曲げは、図 3-16(b)に示すように、 $U=40\text{eV}$ の場合、かなり小さくなる。

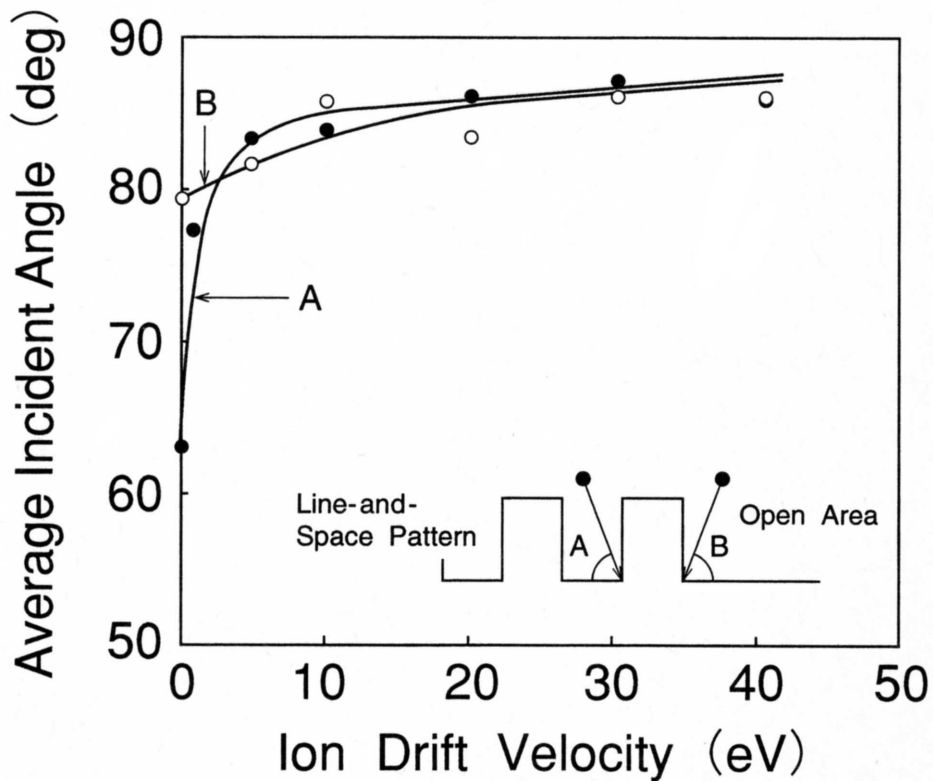


図 3-17. 幅 $0.4\ \mu\text{m}$ 、高さ $1.3\ \mu\text{m}$ の L&S パターンの最外側ライン下部に入射するイオンの平均入射角度のドリフト速度依存性

イオン軌道の曲げを調べるために、パターン表面に設けた小さなセグメントに入射

するイオンの入射角度の平均値を調べた。図 3-17 に L&S パターンの最外側ライン下部のサイド A および B に入射するイオンの入射角度の平均値のドリフト速度依存性を示す。ドリフト速度がゼロ付近の場合、内側のサイド A に入射するイオンの入射角度は外側のサイド B の入射角度に比べ小さい。これは、ノッチング現象が最外側ラインの内側で生じやすいことを示していると考えられる。さらに、両サイドのイオンの入射角度はドリフト速度の増加とともに増加する。これらの結果から、ドリフト速度が大きくなると異方性形状が得やすくなることを示している。

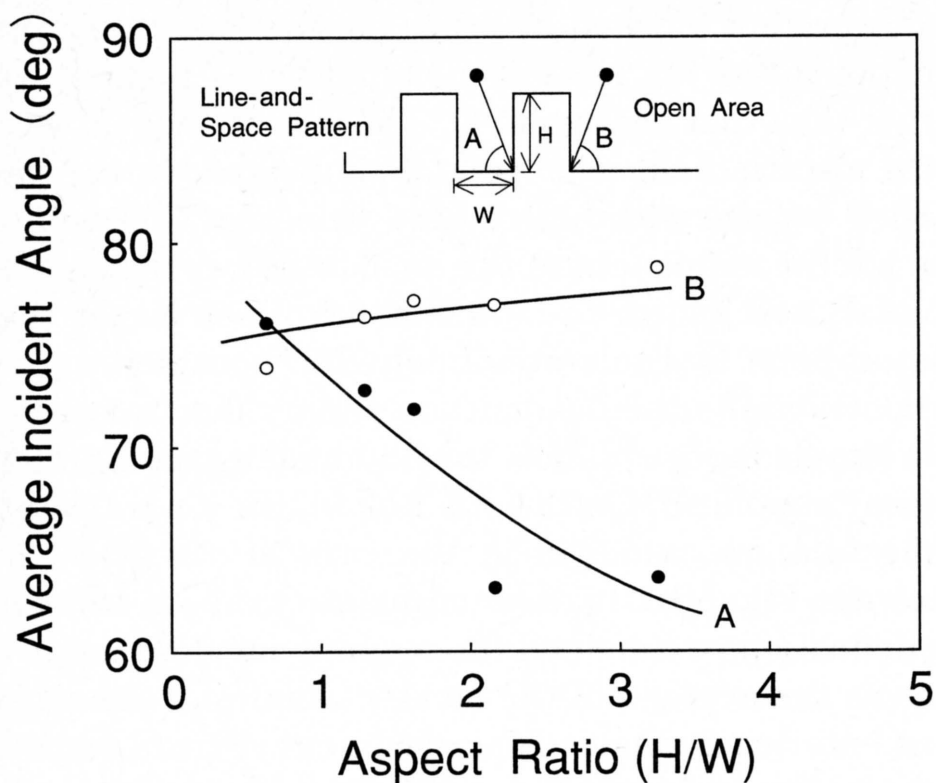


図 3-18. L&S パターンの最外側ライン下部に入射するイオンの平均入射角度のアスペクト比依存性

図 3-18 にドリフト速度 $U=0$ における高さ $1.3 \mu\text{m}$ の L&S パターンの最外側ラインに入射するイオンの平均入射角度のパターン幅を $0.4 \mu\text{m}$ 、 $0.6 \mu\text{m}$ 、 $0.8 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ に変化させて求め、アスペクト比(H/W)依存性として示す。ここで、H および W はパターンの高さおよび幅を指す。サイド A におけるイオンの入射角度はアスペクト比が高く

なると減少することがわかる。これは前節の図 3-4 のノッチング量のパターン寸法依存性の実験結果とほぼ同様な傾向を示した。これらの結果から微細パターン表面のチャージングによる局所電場は、今後の微細化(高アスペクト化)が必要な半導体デバイスの高精度エッチングで大きな課題のひとつになると考えられる。

3.4 まとめ

本章では発散磁場型の ECR プラズマは RF バイアスを用いなくても高選択・高異方性エッチングが得られるが、装置条件やプロセス条件によっては形状異常現象(ノッチング現象)が見られる。この L&S パターンの最外側ラインの内側の熱酸化膜との境界にノッチング形状が発生しやすいという形状異常現象の発生条件と発生機構について検討し、プロセス圧力の低下や基板位置を ECR 領域から離すことによってプラズマ中のイオンは大きなドリフト速度を持ってウエハに入射し、ノッチング現象が改善されやすくなることを明らかにした。

さらに、ノッチング現象の発生機構として、ウエハ表面の微細パターン内のイオン、電子の軌道解析をパターン内の局所電場の効果も含めたパーティクル・シミュレーションを行い、ノッチング現象は微細パターン表面のチャージングにより生じる局所電場によりイオン軌道が曲げられ、特に対称性が崩れる最外側ラインの内側でその変化が大きいためノッチングが起こることを明らかにした。

また、基板入射イオンのドリフト速度を考慮した微細パターン内の電子、イオンの軌道解析から、ノッチング量は微細パターンのアスペクト比が大きくなるほど大きくなり、今後の微細加工の大きな課題のひとつになることを明らかにした。あわせてこのノッチング現象にはプラズマ中の電子温度やドリフト速度が大きく影響し、ノッチング現象改善には、電子温度の低温下(低電子温度プラズマ)や、基板入射方向のドリフト速度の増大(基板に入射するプラズマのビーム化)が有効であることを明らかにした。

参考文献

1. K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16, 1979 (1977).
2. H. Itakura, M. Yoneda, T. Shibano, H. Abe and H. Nakata, *Proc. of 5th Symp. on Dry Process*, 20 (1983).
3. T. Tatsumi, T. Nagayama and S. Kadomura, *Digest of 4th Micro Process Conference*, 32 (1991).
4. K. Suzuki, K. Ninomiya, S. Nishimatsu and S. Okudaira, *J. Vac. Sci. Technol. B3*, 1025 (1985).
5. N. Fujiwara, T. Shibano, K. Nishioka and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 2147 (1989).
6. N. Fujiwara, H. Sawai, M. Yoneda, K. Nishioka and T. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 2223 (1990).
7. N. Fujiwara, H. Sawai, M. Yoneda, K. Nishioka, K. Horie, K. Nakamoto and H. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 3142 (1991).
8. K. Ono, T. Oomori, and M. Hanazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 2229 (1990).
9. T. Maruyama, K. Tsukamoto, N. Fujiwara, T. Oomori, M. Yoneda and T. Banjyo, *Mitsubishi Denki Gihou*, 103 (1992) [in Japanese].
10. M. Toyota, H. Sekiya, T. Ejima, N. Fujiwara, H. Ootera, and T. Oomori: *Ext. Abstr. 39th Spring Meet. Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Chiba, March, 29a-NC-6* [in Japanese].
11. M. Tuda, H. Ootera, N. Fujiwara, M. Toyota, H. Sekiya, T. Ejima and T. Oomori: *Ext. Abstr. 39th Spring Meet. Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Chiba, March, 29a-NC-7* [in Japanese].
12. T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera, N. Fujiwara, M. Toyota, H. Sekiya and T. Ejima: *Ext. Abstr. 39th Spring Meet. Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Chiba, March, 29a-NC-8* [in Japanese].
13. 大森 達夫、藤原 伸夫、豊田 正人、江島 泰蔵, *Semiconductor World* vol. 10, No. 10, pp. 94-102 (1992).
14. H. Ootera, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 4276 (1994).

15. D. M. Manos and D. L. Flamm eds., Plasma Etching: An Introduction (Academic, New York, 1989).
16. K. Ono, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, J. Vac. Sci. Technol. A10, 1071 (1992).
17. T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A9, 722 (1991).
18. F. F. Chen (内田岱二郎訳): プラズマ物理入門、丸善 (1977).
19. T. Morimoto, C. Takahashi and S. Matsuo, Proc. 13th Symp. Dry Process, 57 (1991).
20. J. C. Arnold and H. H. Sawin, J. Appl. Phys., 70, 5314 (1991).
21. E. S. G. Shaqfeh and C. W. Jurgensen, J. Appl. Phys., 66, 4664 (1989).
22. K. Ono, M. Tuda, K. Nishikawa, T. Oomori and K. Namba, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 4424 (1994).
23. R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen and D. J. Vitkavage, J. Vac. Sci. & Technol. B10, 2133 (1992).

第4章

レーザー励起リドベルグ原子を利用した新しい電離方法と高純度・低温イオンビーム発生方法の研究

4.1 序

前章で微細パターンの高選択比エッチング時の形状異常現象(ノッチング現象)の現象解明や改善方法の検討から、基板に入射するプラズマ(イオンと電子)のドリフト速度を数 10eV 以上にすることがノッチング現象改善に有効であることを示した。しかしドリフト速度の大幅な増加は下地酸化膜との選択比の低下を起こす可能性があり、要求されるプロセスに応じた最適な範囲のドリフト速度の実現が重要になる。また、シミュレーション結果からプラズマの電子温度を下げる事ができれば、ノッチング現象が改善され必要なドリフト速度を下げる事ができて、より高選択比のエッチングが可能になると考えられる。しかし、通常の低気圧放電プラズマでは電子温度を下げる事は容易ではなく、新しいプラズマ発生方法の取組が必要である。(新プラズマ源によるドリフト速度を持つ低温プラズマ(ビームプラズマ)によるエッチング技術研究については次章で述べる。)

一方、低熱温度の反応性粒子のビームを被エッチング基板に照射して高精度エッチングを実現しようとするビームエッチングの研究は、エッチング現象解明のビーム実験[1,2]の方法を用いて 1980 年代から開始されている。このようなイオンアシスト反応を主反応にして、Cl₂ などの反応性気体に曝された基板に、エッチング反応を起こす数 10eV 程度の低速(低エネルギー)で低温のイオンビームを照射する方法は、電荷中和の電子照射を独立に制御できるので、形状異常現象無しのエッチングが期待される。

一般に、高純度イオンビームは半導体素子のイオン注入プロセスや表面加工に広く利用され、低エネルギーのイオンビームを用いた薄膜形成プロセスや原子や分子間

の相互作用を明らかにする基礎的研究にも精力的に使われている[3]。しかし、通常の低エネルギー・イオンビーム発生は、放電プラズマから引き出された複数種のイオンを加速後、質量分離器で高純度化し、さらに外部電場により減速してイオンビームを発生させている。したがって、装置が複雑で巨大になる欠点に加え、放電プラズマからのイオン引き出しであるのでプラズマ温度の影響を受け、イオンビームを低エネルギーで得ることが難しく、数 100eV 程度のイオンビームになってしまう課題がある。

一方、色素レーザー光を用いて原子を中間状態に励起後、直接光イオン化する方法では、電子の温度をほとんど上げずに簡単に高純度で低温のイオンを得られることは良く知られている[4]。しかし、このような直接光イオン化の励起過程を飽和させるには、その励起段面積が 10^{-17} cm² 以下と小さいことから 100kW/cm² 以上のレーザー出力密度が必要である。

大森等は基底状態の原子をリドベルグ状態(Rydberg States)に光励起後、外部電場を印加してイオン化する方式により、直接光イオン化法より低出力のレーザー光を用いて高純度のイオンビームを発生できることを示した[5-7]。リドベルグ状態は電離限界に近い高励起状態を言い、リドベルグ状態の原子は放射寿命が数 10 μs 以上と長く、価電子の結合エネルギーが数 10 meV 以下と小さく、外部電場により容易に電離する特徴がある[8]。等価主量子数 n^* のリドベルグ原子を電離するのに必要な最小電場 E_c は

$$E_c = 3.21 \times 10^8 n^{*-4} \text{ V/cm} \quad (4-1)$$

となる。例として、 $n^* = 20$ の場合は $E_c \approx 2\text{kV/cm}$ となる。

外部電場が最小電場 E_c を越えると電離の確率は 1 である [8]。したがって、基底状態の原子をレーザー光によりリドベルグ状態に励起後、外部電場を印加してイオン化する方式のイオン化率は、リドベルグ状態への励起率に等しくなる。リドベルグ状態の励起断面積が 10^{-14} - 10^{-16} cm² の範囲にあるので、リドベルグ状態への励起過程を飽和させるには、レーザー波長幅と吸収幅が等しければ、0.1-10 kW/cm² 程度のレーザー出力密度で十分である。

また、リドベルグ原子の価電子の結合エネルギーが数 10 meV 以下と小さいことによ

り、分子との衝突によりリドベルグ原子の価電子が解離して衝突分子に付着する電子交換が起こりやすく、電子がほとんど存在しない状態で、分子を容易に負イオン化できる特徴もある[8、9]。図4-1にリドベルグ原子の電子交換断面積例を示す。 $n^*=25$ のリドベルグ原子が SF_6 に衝突する場合は $1 \times 10^{-11} \text{cm}^2$ 程度、 CCl_4 の場合は $7 \times 10^{-12} \text{cm}^2$ であり[8]、非常に大きな値を持つ。大森等はレーザー励起リドベルグ原子に SF_6 分子ガスを流入させて、容易に SF_6 負イオンが発生できることを示した[10]。

本章では、低エネルギーで低温な高純度イオンビーム発生方法としてレーザー励起のリドベルグ(Rydberg)状態の原子(リドベルグ原子)を利用した電離方法と低エネルギーイオンビーム発生方法の提案とその実証について説明する。あわせてリドベルグ原子の長寿命性を利用して発生イオン量の増加を試みた結果について述べる。本方法により純度99.99%以上、電荷量数pCのパルスGaイオンビームの発生が得られ、更にイオン量の増加法により数10倍のイオンの発生を確認した。

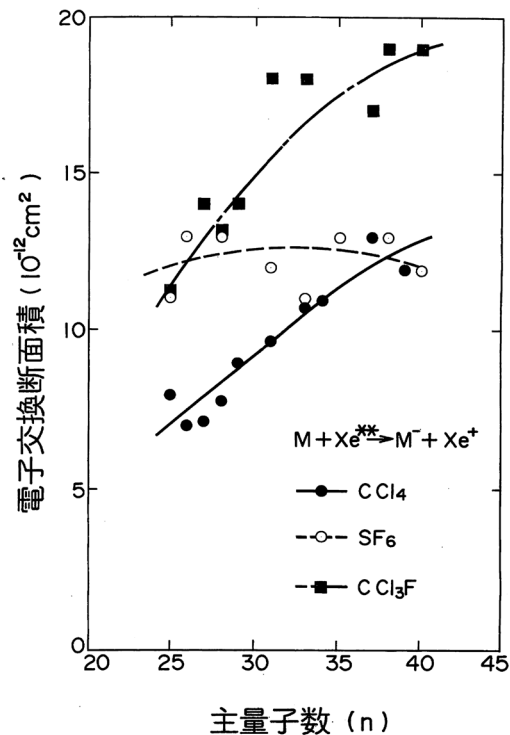


図4-1. リドベルグ原子の電子交換断面積

4.2 イオン化の仕組み

図 4-2 にレーザー光によりリドベルグ状態に励起された原子の外部電場によるイオン化の仕組みを示す。原子は 2 パルスレーザー(波長 λ_1 , λ_2)により選択的に基底状態(状態 1)から中間状態(状態 2)を介してリドベルグ状態(状態 r)へ励起される。レーザー照射後、リドベルグ状態の原子をイオン化するために式(4-1)で与えられる最小電場強度 E_c 以上の電場を与える。

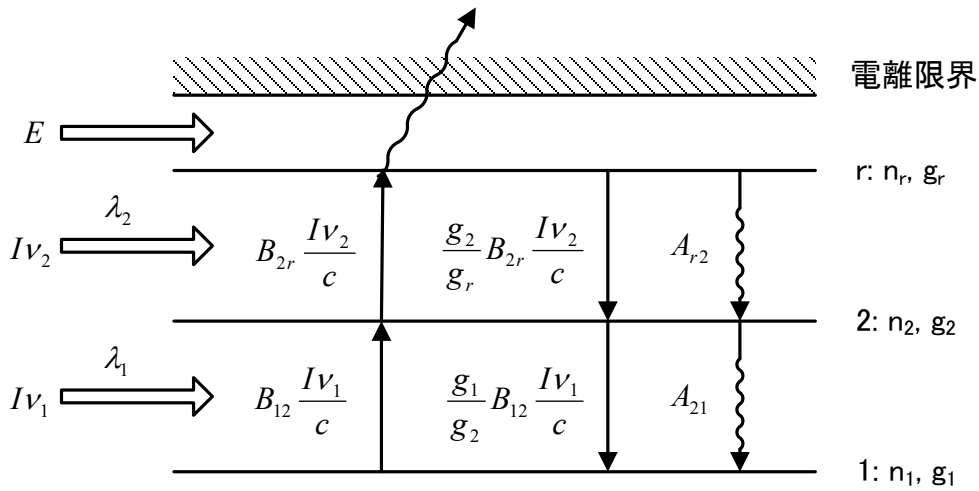


図 4-2. イオン化の仕組み

状態 1-状態 2 間・状態 2-状態 r 間の光励起および脱励起を考慮することにより、レート方程式は次式で与えられる。

$$\frac{dn_1}{dt} = -B_{12} \frac{I\nu_1}{c} n_1 + \left(\frac{g_1}{g_2} B_{12} \frac{I\nu_1}{c} + A_{21} \right) n_2, \quad (4-2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12} \frac{I\nu_1}{c} n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} B_{12} \frac{I\nu_1}{c} + A_{21} + B_{2r} \frac{I\nu_2}{c} \right) n_2 + \left(\frac{g_1}{g_r} B_{2r} \frac{I\nu_2}{c} + A_{r2} \right) n_r, \quad (4-3)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = B_{2r} \frac{I\nu_2}{c} n_2 - \left(\frac{g_2}{g_r} B_{2r} \frac{I\nu_2}{c} + A_{r2} \right) n_r. \quad (4-4)$$

ここで、 c は光速、 $I\nu_j$ は波長 λ_j のレーザーの単位周波数当たりの強度、 n_j は状態 j の原子数密度、 g_j は統計的重み、 A_{kj} は状態 k から状態 j への自然放出に対する遷移確率、 B_{jk} は状態 j から状態 k への吸収に対する遷移確率である。全原子数密度は

$n_0 = n_1 + n_2 + n_r$ である。また、確率 A_{kj} と B_{jk} は、プランク定数 h を用いて

$$A_{kj} = \frac{g_j}{g_k} \frac{8\pi h}{\lambda_j^3} B_{jk}$$

の関係にある。

全原子の初期状態を基底状態とし、時間 $t=0$ で瞬時に、 $I\nu_j \gg 8\pi hc / \lambda_j^3$ と十分に高い一定強度のレーザー光が照射されると仮定すれば、式(4-2)～式(4-4)は簡単になり、状態 r の原子数密度 n_r は次のように解くことができる。

$$n_r(t) = \frac{g_r}{g_1 + g_2 + g_r} n_0 \left(1 - \frac{1+d}{2d} e^{-\alpha t} - \frac{1-d}{2d} e^{-\beta t} \right) \quad (4-5)$$

ここで、 d 、 α 、 β は以下で表される。

$$d = \left[1 - 4 \frac{g_1 + g_2 + g_r}{g_r} \left(\frac{g_2}{g_1 + g_2} \right)^2 \frac{B_{2r} I\nu_2}{B_{12} I\nu_1} \left(1 + \frac{g_2 (g_2 + g_r)}{g_r (g_1 + g_2)} \frac{B_{2r} I\nu_2}{B_{12} I\nu_1} \right)^{-2} \right],$$

$$\alpha = \left(\frac{g_1 + g_2}{g_2} B_{12} \frac{I\nu_1}{c} + \frac{g_2 + g_r}{g_r} B_{2r} \frac{I\nu_2}{c} \right) \frac{1-d}{2},$$

$$\beta = \left(\frac{g_1 + g_2}{g_2} B_{12} \frac{I\nu_1}{c} + \frac{g_2 + g_r}{g_r} B_{2r} \frac{I\nu_2}{c} \right) \frac{1+d}{2}.$$

リドベルグ状態を含む仕組みでは、 $B_{12} \gg B_{2r}$ である。さらに、 $I\nu_1 \approx I\nu_2$ 、 $d \approx 1$ 、 $\alpha \ll \beta$ と仮定すると、状態 r の原子数密度 n_r は

$$n_r(t) \approx \frac{g_r}{g_1 + g_2 + g_r} n_0 (1 - e^{-\alpha t}), \quad (4-6)$$

$$\alpha \approx \frac{g_1 + g_2 + g_r}{g_r} \frac{g_2}{g_1 + g_2} B_{2r} \frac{I\nu_2}{c},$$

となる。これはリドベルグ原子の数密度 n_r は時間の経過とともに漸近的に $[g_r / (g_1 + g_2 + g_r)] n_0$ に近づくことを示している。

式(4-6)より基底状態からリドベルグ状態への励起プロセスを満たすため、レーザーには

$$\exp[-\alpha \Delta T_j] < 0.1, \quad (4-7)$$

が求められる。ここで、 ΔT_j はレーザーのパルス幅である。式(4-7)より次式を導くことが

できる。

$$I\nu_2 > \frac{g_1 + g_2}{g_1 + g_2 + g_r} \ln 10 \frac{8\pi hc}{\lambda_2^3} \frac{1}{A_{r2}} \frac{1}{\Delta T_j}. \quad (4-8)$$

レーザー光強度は近似的に次式で与えられる。

$$I\nu_j \approx \frac{E}{\Delta T_j} \frac{\lambda_j^2}{c\Delta\lambda_j}.$$

ここで、 E_j は単位面積当たりのレーザーパルスエネルギー、 $\Delta\lambda_j$ はそのレーザーの線幅である。この式を用いることで式(4-8)より

$$E_2 > E_m = \frac{g_1 + g_2}{g_1 + g_2 + g_r} \ln 10 \frac{8\pi hc^2}{\lambda_2^5} \frac{1}{A_{r2}} \Delta\lambda_j, \quad (4-9)$$

を導くことができる。ここで E_m は最小レーザーエネルギー密度である。前述の仮定 ($I\nu_1 \approx I\nu_2$)より、式(4-9)はレーザーエネルギー密度 E_1 および E_2 は最小エネルギー E_m より大きいことが求められる。

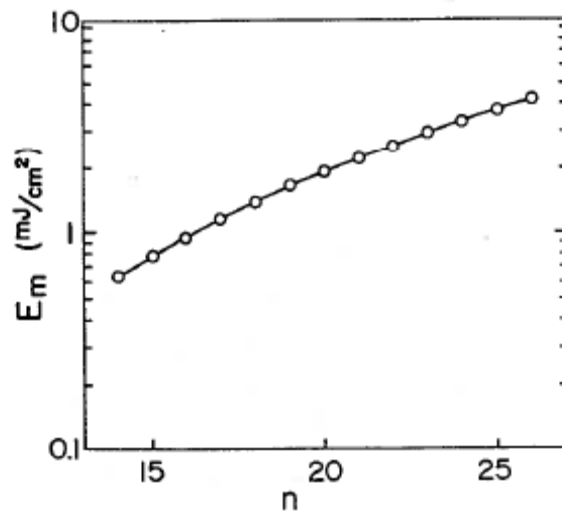


図 4-3. 最小エネルギー E_m

図 4-3 に例としてレーザー線幅 $\Delta\lambda_2 = 10^{-2}$ nm でナトリウム(Na)の $3s^2S_{1/2} - 3p^2P_{3/2}^0$ と $3p^2P_{3/2}^0 - nd$ ($14 \leq n \leq 26$) の遷移における最小エネルギーの値 E_m を示す。最小エネルギー E_m は n とともに増加する。基底状態から $n=26$ のリドベルグ状態へ励起させるために必要なレーザーパルスエネルギー密度は約 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

4.3 高純度 Ga イオンビームの発生

4.3.1 実験配置

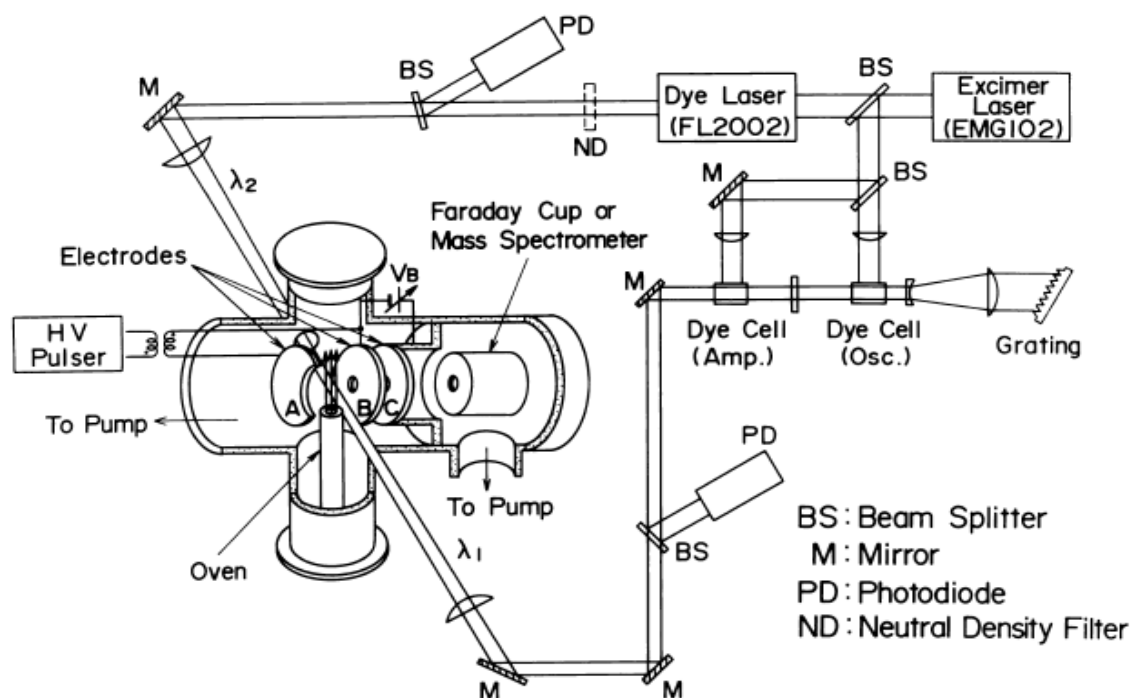


図 4-4. 実験配置

図 4-4 に実験配置を示す。パルス XeCl エキシマレーザー (Lambda Physik EMG102) で同時に励起された波長の異なる 2 種類のパルス色素レーザー光 (λ_1, λ_2) を、真空容器内の平行平板電極 A, B 間の中心に同一タイミングで直径約 1mm に集光し、電極下部の PBM (Pyrolytic Boron Nitride) 製蒸気発生炉から流入される Ga 原子を $4p^2P_{1/2} - 5s^2S_{1/2}$ 遷移を経て、 np ($n > 20$) のリドベルグ状態へ 2 段階励起した。第 1 の色素レーザー光の波長は 403.3 nm、パルス幅は約 2 ns、波長幅は約 5 cm^{-1} 、エネルギーは数 $10 \mu\text{J}$ ($\sim 100 \text{ kW/cm}^2$) である。第 2 の色素レーザー光の波長は 420-435 nm、パルス幅は約 10 ns、波長幅は約 0.2 cm^{-1} であり、エネルギーは光路中に減光フィルタを挿入して 0 から数 $100 \mu\text{J}$ ($\sim \text{MW/cm}^2$) の範囲で変化させた。蒸気発生炉中には純度約 98% の Ga が封入されており、電極中心から下方 25 mm の位置にある口径 4

mm のオリフィスを通して Ga 原子流が電極間に流入する。電極間中の Ga 原子密度を、蒸気発生炉の温度 T_0 から炉中の蒸気圧を決め[11]、オリフィスから Ga 原子が自由膨張すると仮定して求めた。電極 A,B の間隔 L は 5 mm であり、外部電源により負電圧 V_B にバイアスされている。真空容器の真空度は 2×10^{-6} Torr 以下である。

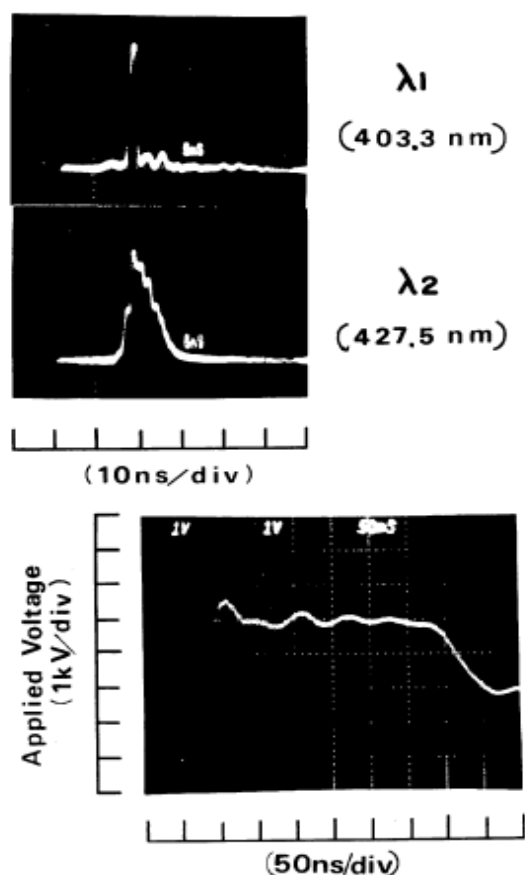


図 4-5. 2 種類の色素レーザー光の波形と電極 A,B 間に印加されたパルス電圧波形

レーザー光入射後約 50 ns 遅れて、立ち上がり時間約 40 ns、半値幅約 300 ns、電圧 $V_p=0-4$ kV の正電圧パルスが電極 A にトランスを介して印加され電極間のリドベルグ原子がイオン化される。そして、発生したイオンは電極 B へ加速される。電極 A,B は負にバイアスされているので、電極 B の中心上の直径 2 mm の穴から引き出されたイオンビームは電極 B,C 間で減速され、電極 C 上の直径 24 mm の穴を透過して第 2 の真空容器内へ入射される。第 2 の真空容器内で電子増倍管 (Hamamatsu R515) により波形、ファラデーカップによりビーム全電荷量、四重極質量分析計 (ULVAC

MSQ-400)によりビームの純度を測定した。第 2 の真空容器の真空度は 5×10^{-7} Torr 以下である。図 4-5 に 2 種類の色素レーザー光の波形と電極 A,B 間に印加されたパルス電圧波形を示す。

4.3.2. 実験結果と検討

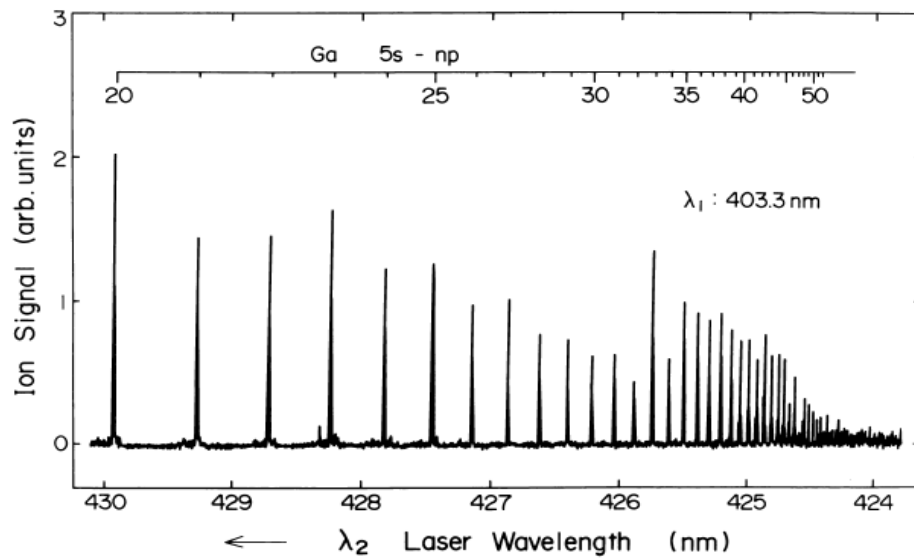


図 4-6. 電子増倍管の出力信号変化

図 4-6 に電極印加電圧 $V_p=2$ kV, $V_B=0$ V、蒸気発生炉温度 $T_0=1000$ °C の時、第 2 の色素レーザー光波長 λ_2 を波長間隔 1.7×10^{-3} nm で 423.8 nm から 430.1 nm まで変化させた場合の電子増倍管の出力信号変化を示す。Ga の $5s^2S_{1/2}-np(n>20)$ 遷移[12] に対応したレーザー波長でのみイオン信号が得られた。しかし、Ga の $5s^2S_{1/2}$ 状態を直接光イオン化する 423.6 nm 以下のレーザー波長ではイオン信号は検出されなかった。

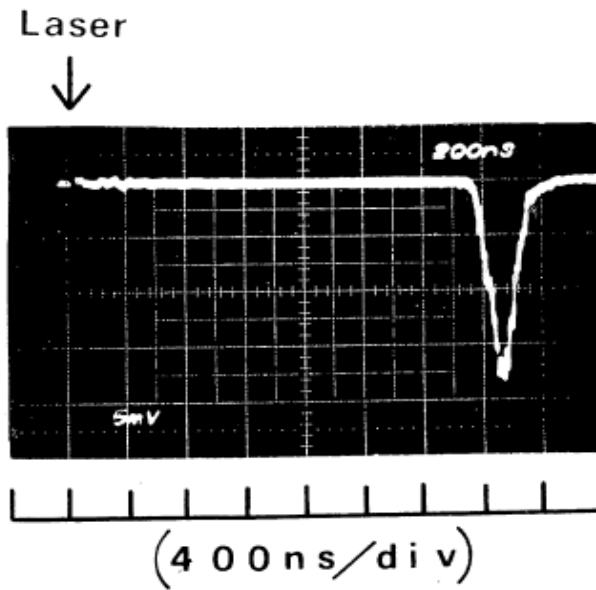


図 4-7. イオン信号波形

図 4-7 に電極印加電圧 $V_p=1.2$ kV, $V_B=0$ V、蒸気発生炉温度 $T_0=1000$ °C、第 2 の色素レーザー光波長 λ_2 を Ga の $5s^2S_{1/2}-25p$ 遷移に対応した 427.5 nm にした場合に電極 C から 100 mm 離れた電子増倍管で得られたイオン信号波形を示す。レーザー光入射後約 2.9 μ s してイオン信号が検出され、その半値幅は約 200 ns であった。イオン信号が検出されるまでの遅延時間は電極 C から電子増倍管までの距離にほぼ比例したので、TOF (Time-Of-Flight)法によりビームイオンの平均速度を算出すると約 3.88×10^4 m/s となった。イオンが Ga であるとして運動エネルギーを求めると約 540 eV となった。ビームイオンの速度はバイアス電圧 V_B を増加させると減少し、例えば $V_B=-500$ V の時には 50eV 以下になった。イオン信号の広がりも電極 C から電子増倍管までの距離にほぼ比例して変化し、初期にイオン化した領域がレーザー照射領域程度に広がっていることを示した。

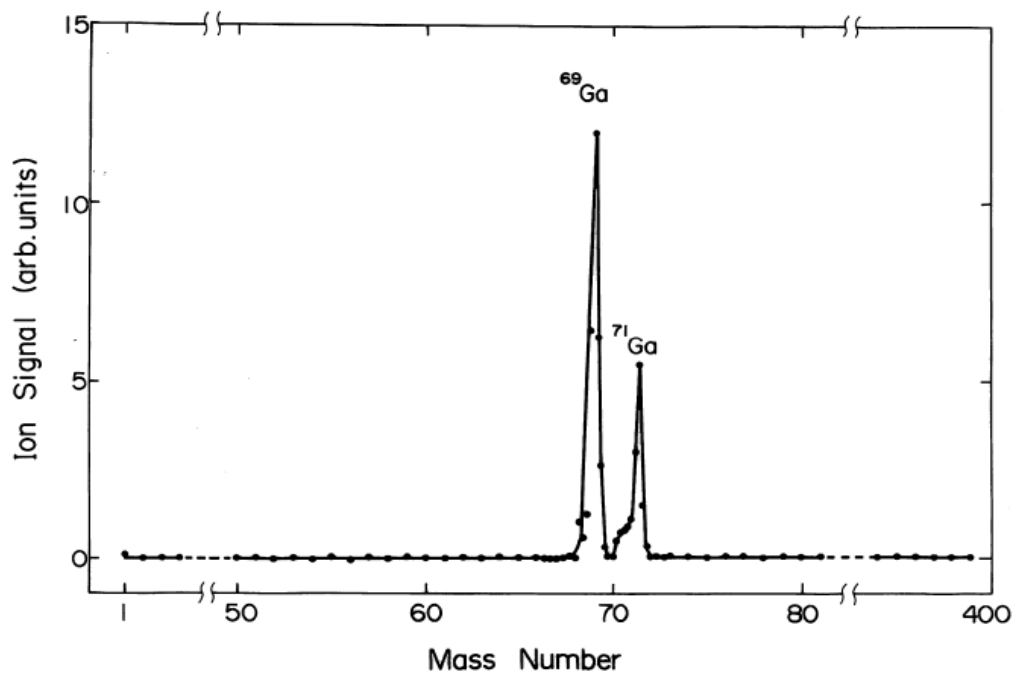


図 4-8. 四重極質量分析計で検出されたマスペクトル

図 4-8 に $V_p=1.2$ kV, $V_B=-500$ V, $T_o=1000$ °C、 $\lambda_2=427.5$ nm にした場合に四重極質量分析計で検出されたマスペクトルを示す。Ga の質量数 69 と 71 でのみピーク信号が得られ、その値は他の質量数の値の約 10^4 倍程度あった。これよりビームイオンの純度は 99.99 %以上と推定される。

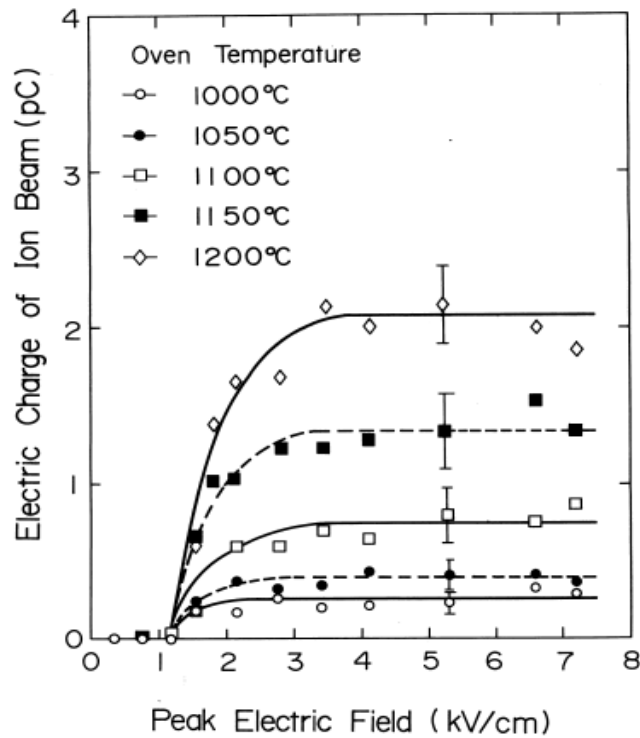


図 4-9. パルスイオンビームの全電荷量の変化

図 4-9 に $\lambda_2=427.5\text{nm}$ にして Ga 原子を 25p に励起後、電極間 A,B に印加される最大電場 $E_p=V_p/L$ を変化させた場合において、電極 C から 100 mm 離れたファラデーカップで得られるパルスイオンビームの全電荷量の変化を示す。最大電場が 1.2 kV/cm を越えるまでは蒸気発生炉温度に依らずイオンは検出されず、1.2 kV/cm をこえると急激にイオンが検出され始め、電場がある程度大きくなると得られるイオン量は一定値に落ち着く。Ga の 25p の等価主量子数は約 22.7[6]であるので、式(4-1)から E_c は約 1.2 kV/cm となり、イオンが検出され始める電場とほぼ一致した。また、一定値に落ちついたイオン量は、炉温度を上昇させてレーザー照射領域の Ga 原子密度を増加させると増加するが、徐々に飽和し、 $T_c \geq 1200^\circ\text{C}$ でほぼ一定になった。このようにイオンビームの電荷量が飽和する理由は、炉温度が 1200 °C を越えるとレーザー照射位置での初期イオン密度は 10^{10} cm^{-3} 以上となり、それ自身の空間電場が外部印加電場より非常に大きくなり、電極外へのイオン引き出しに影響するためと考えられる[3]。

4.4 リドベルグ状態を利用したのイオン量の増加方法の検討

前節に述べたように、レーザー光 1 パルスあたりに引き出されるパルスイオンビームの電荷量は、それ自身の空間電場の影響を受けるため、レーザー照射領域の Ga 原子密度を増加させても飽和する傾向にある。リドベルグ状態が数 10 μs 以上の長寿命を持つ特性を利用して、レーザー光1パルスあたりに引き出せるパルスイオンビームの全電荷量を増加させる方法を検討したので、その結果について述べる。

4.4.1 大口径化

実験配置は図 4-4 とほぼ同じであり、蒸気発生炉を電極中心から下方 45 mm に置き、電極を口径、間隔ともに 40 mm に変更し、電極 B の中心上の穴を直径 24mm のメッシュ穴に変更した。図 4-9 の左上部の実験配置概念図のように、色素レーザー光を蒸気発生炉の噴出孔近傍の原子密度の高い領域に集光し、Ga 原子を 30p のリドベルグ状態に励起後、電場を 0-80 μs 遅れて電極間に印加した。このことによりレーザー集光領域に発生した密度の高いリドベルグ原子をそのリドベルグ状態を維持したまま、十分に拡散させて広い領域にわたって低密度に分布させることができ、電場印加により大口径のイオンビームの発生が期待される。

レーザー光を電極中心下部 0-40 mm に集光した時、電極から引き出されるイオンビームの電荷量は Ga 原子がレーザー集光位置から電極中心部まで熱速度で移動するのに要する時間程度、電場印加を遅らすと最大になった。図 4-10 にこの時の最大ビーム電荷量のレーザー集光位置による変化を示す。炉温度を 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、レーザー光を電極中心下部 40 mm に集光した時に約 170 pC のパルスイオンビームが得られた。

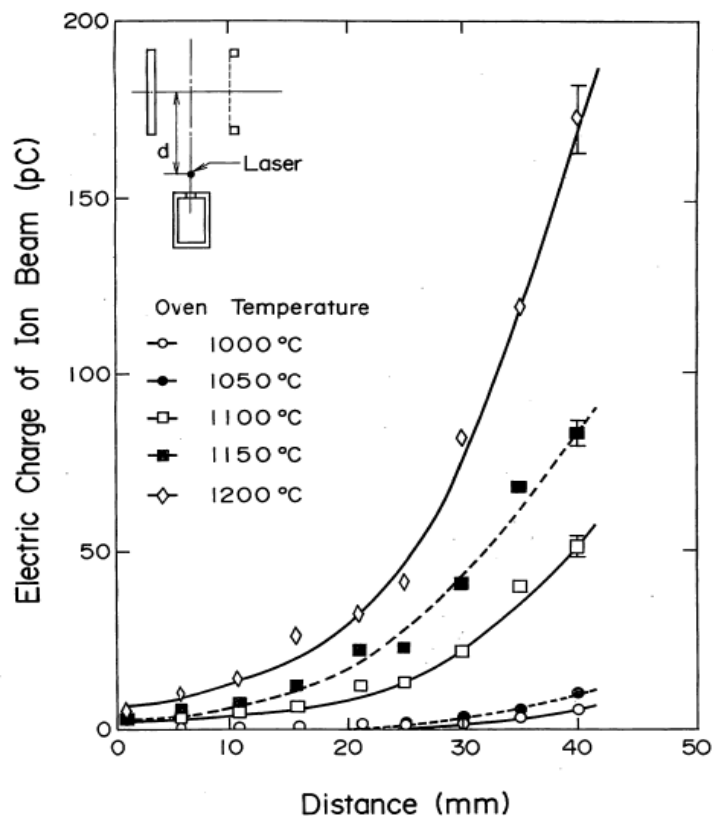


図 4-10. 最大ビーム電荷量のレーザー集光位置による変化

4.4.2 高繰り返し化

実験配置の概念図を図 4-11 に示す。蒸気発生炉を電極中心から下方 45 mm に置き、電極 A を直径 3 mm の針電極に変更した。色素レーザー光を電極上方から Ga 原子流に平行に入射して Ga 原子を寿命数 10 μs の 30p 状態に励起後、電極間に周期 1-50 μs の繰り返し電場を印加した。このことによりレーザー光入射後、電極間に下方からリドベルグ原子が数 10 μs の間その熱速度で流入し電場印加時のみイオン化して、繰り返しイオンビームの発生が期待できる。図 4-12 に周期 5 μs の繰り返し電場を電極間に印加した時に得られたイオンビーム波形を示す。レーザー光 1 パルスあたり 10 数回のパルスイオンビームが得られた。イオン信号が徐々に減少し広がっているのは、徐々にイオン化の初期領域が広がっているためと考えられる。

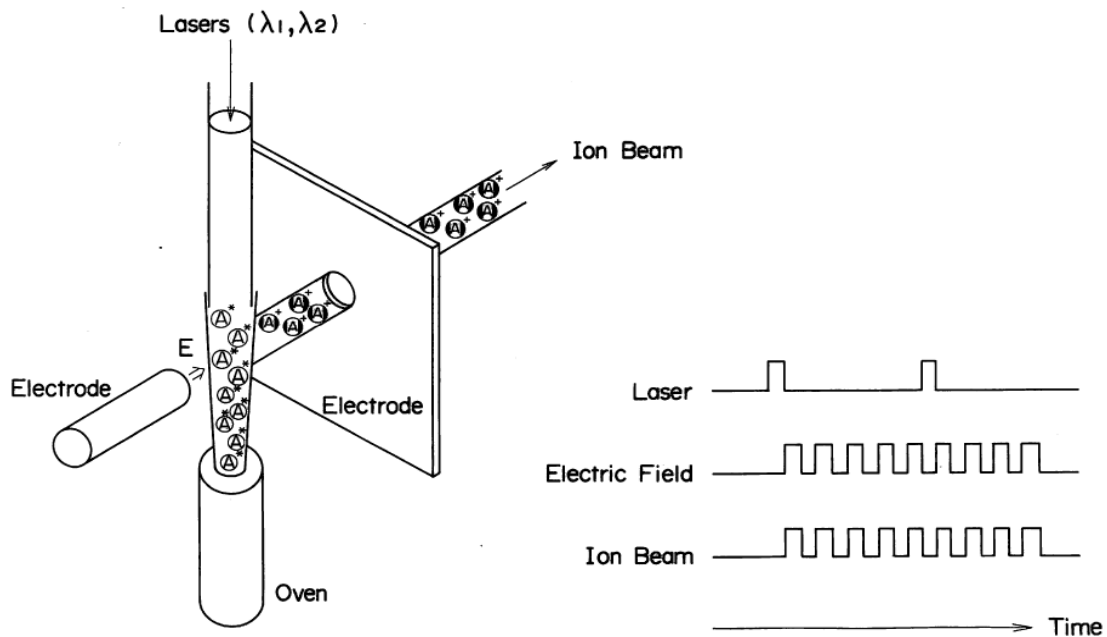


図 4-11. 高繰り返しパルスイオンビーム発生の実験の原理図

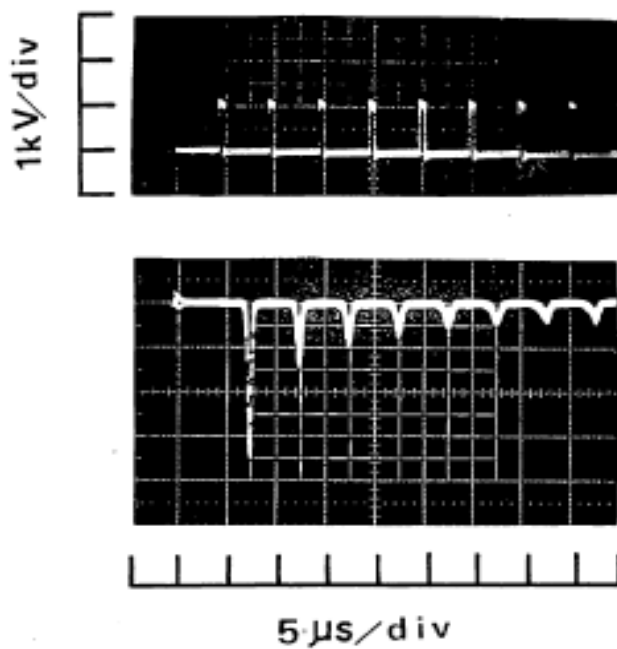


図 4-12. イオンビーム波形

4.5 まとめ

本章では、レーザー励起リドベルグ原子の特徴を利用した電場電離による低速(低エネルギー)な高純度・低温イオンビームの発生について述べ、次にリドベルグ原子の長寿命性を利用して発生イオン量の増加を試みた結果について述べた。本方法により純度 99.99 %以上、電荷量数 pC、平均速度 50eV 以下の低エネルギーパルス Ga イオンビームの発生が得られ、更にイオン量の増加法により数 10 倍のイオンの発生を確認した。

このようにレーザー励起のリドベルグ(Rydberg)状態を用いることで、電子の温度をほとんど上げずにイオン化を行って純度の高い数 10eV の低エネルギー・イオンビームを生成することができた。また、リドベルグ原子の大きな電子交換断面積を利用して、SF₆等の多くの分子を容易に負イオン化することも可能である。

これらの得られた成果を基にしてエッチングプロセスへの応用の可能性については、Ga 以外のエッチング系で重要な役割を演じている Si や O、N、Cl、Br などの原子の低電子温度でのイオンビーム化や、SF₆ や Cl₂ のようなエッチング用反応性分子の負イオンビーム化による高性能エッチングの応用が考えられる。また基礎研究として GaN 等のエッチングにおいて、プラズマ中の反応生成物の解離やイオン化で生じた Ga⁺イオンの基板入射の影響等の解析への応用が考えられる。

しかしながら、より大口径化を図るためには大規模な波長可変レーザーシステムが必要になるレーザー励起によるイオンビーム生成より、プラズマによるビーム化の方が有効と考えられるので、次章以降ではプラズマ源を工夫して基板に入射するプラズマのビーム化を検討する。

参考文献

1. J. W. Coburn, H. F. Winterst and T. J. Chuang, *J. Appl. Phys.*, 48, 3532 (1977).
2. J. W. Coburn and H. F. Winterst, *J. Appl. Phys.*, 50, 3189 (1979).
3. T. Takagi, in *Proceedings of the International Ion Engineering Congress, ISIAT'83' and IPAT'83*, edited by T. Takagi (Ion Beam Engineering Experimental Laboratory, Kyoto, 1983), pp. 785-798 (1983).
4. V. S. Letokhov, in *Tunable Lasers and Applications*, edited by A. Mooradian, T. Jaeger, and S. Stokseth (Springer, Berlin, 1976), pp. 122-139.
5. T. Oomori, K. Ono, S. Fujita and Y. Murai, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 71 (1987).
6. T. Oomori, K. Ono and Y. Murai, *J. Appl. Phys.* 64, 1619 (1988).
7. T. Oomori, K. Ono, and Y. Murai, *Nucl. Inst. and Meth.*, B37, 124 (1989).
8. R. F. Stebbings and F. B. Dunning, eds., in *Rydberg States of Atoms and Molecules* (Cambridge University, London, 1983).
9. H. Nonoka, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 47, 606 (2004).
10. T. Oomori, K. Ono and Y. Murai, *Ext. Abstr. 50th Autumn Meet. Japan Society of Applied Physics and Related Societies*, No. 2, 466 (1989) [in Japanese].
11. J. H. Freeman, *Nucl. Instr. and Meth.*, 107, 477 (1973).
12. W. A. Young, M. Y. Mirza, and W. W. Duley, *Opt. Commun.*, 34, 353 (1980).

第5章

ガスパフ・プラズマ源を用いたビームエッチング技術の開発

5.1 序

超大規模集積回路(ULSI)のデザイン・ルールの微細化およびゲート酸化膜の薄膜化にともなって、プラズマエッチング技術に対して高異方性、高選択比および低ダメージの要求がますます強くなってきている[1,2]。それと同時に、エッチング速度(Etch Rate)に対してパターンサイズ、アスペクト比やパターンレイアウトに依存しないことが求められている。なお、エッチング速度のパターンサイズ依存性は、通常、マイクロローディング効果あるいは反応性イオンエッチング・ラグ(RIE-lag: Reactive Ion Etching Lag)と呼ばれているが、本論文では、エッチング速度のパターンサイズ依存性を表す用語として、後者の RIE-lag を用いる。

電子サイクロトロン共鳴(ECR)放電は、上述の要求を満たすために開発されたプラズマ放電技術の一つであり、単純なガス系を用いて低気圧で高密度プラズマが得られ、低いシース電位を持つプラズマ放電技術である[1-8]。しかし、低気圧で高密度プラズマによる高異方性・高選択比エッチングでは、時にはエッチング中でのプラズマダメージ[9]の発生や RIE-lag[10]の発生が起こることがあり、またオーバーエッチング時にノッチング現象と呼ばれる形状異常現象 [11-16]の発生が起こることが課題である。

ノッチング現象は、第 3 章で述べたように、酸化膜上のポリシリコンの微細パターンを発散磁場型 ECR プラズマなどの高密度プラズマを用いて高選択比エッチングする場合に、L&S パターンの最外側ラインの内側の下端に発生することのある現象である。ノッチング現象は、実験およびシミュレーションにより微細パターン表面での局所的チャージングが原因で発生し、ウエハに入射するプラズマのドリフト速度を上げることやプラズマ中の電子温度を低くすることによりノッチング現象が改善することが示されている[12,15]。発散磁場型の ECR プラズマリアクターでは ECR 領域とウエハの距離を離

すことにより、ウエハへ入射するイオンのドリフト速度を増加することができてノッチング現象を改善できる[7, 17]。しかし、リアクターの大きさは従来のエッチングリアクターに比べ、大きくなってしまふ課題があり[12]、リアクターの大きさを変えずに基板入射方向のドリフト速度を増大(基板に入射するビームプラズマの高速化)させる方法が必要である。

また、低気圧・高密度プラズマエッチングにおける RIE-lag では、主に L&S パターンのパターン寸法に依存して、エッチング速度が変化することに加え、L&S パターンの最外側スペースのエッチング速度が、他のスペースのエッチング速度より遅くなる現象としても現れる[10]。このため従来からの機構 [18](例えば、エッチング防止膜の堆積[19]、中性粒子のシャドーイング[20]、クヌーセン輸送[21])に起因しないと考えられている[10]。Arnold らは、単純な速度分布モデルを用いてトレンチエッチングにおける RIE-lag は局所的なチャージング効果によって微細パターン内に入射するイオンフラックスに差が生じることで発生することを示した[22]。また森本らは微細パターン内への入射角度分布の違いにより生じた局所的なチャージング電場によって RIE-lag が引き起こされる機構を提案した[10]。このように RIE-lag が微細パターン上の局所的なチャージング効果によって発生するならば、ウエハに入射するプラズマのドリフト速度を上げることやバルクプラズマ中のイオンおよび電子温度を低くすることにより改善することが期待されるが、ほとんど検討例は少なかった。また、これらの機構はエッチング表面が絶縁体であることを仮定しており、さらに、プラズマやシースの効果を無視しているが、実際のエッチング中では、導体(例えば、ポリシリコン)がプラズマに暴露されている状況である。したがって、RIE-lag の機構を詳細に調べるためには、ウエハ等の電氣的性質とウエハ上のシース領域を考慮して検討する必要がある。

一方、上述の問題を克服するために、多くのエッチング装置がエッチングプロセスの改善とともに提案されている。その中の一つに超音速分子ビームがあり、ノズルビームとも呼ばれている。超音速分子ビームは低温で高い並進エネルギーを持つため、中性粒子ビームエッチングの可能性が調べられている[23,24,25]。ノズルビームにおいて、粒子源の温度 T_s の粒子は圧力差 ($P_s - P_0$) によって加速、冷却される。ここで、 P_s および P_0 は粒子源の圧力およびバックグランド圧力である。一次元の理想的な等エント

ロペーの流れを仮定して、圧力比 P_s/P_0 が限界値 $G=[(\gamma+1)/2]^{\gamma/(\gamma-1)}$ を超える時には、ノズルからの流れは超音速になり以下の最大流速で流れる[26]。

$$v_M = \left(\frac{2R}{W} \gamma(\gamma + 1) T_s \right)^{1/2} .$$

ここで、 R は気体定数、 W はガス粒子の分子量、 γ はガス粒子の低圧比熱と定積比熱の比である。なお、塩素分子では G は約 1.9 となる。限界値 G を超えることにより、ノズルビームは高い粒子源温度において高い並進エネルギーを得ることができる。例えば、粒子源およびノズルの温度を 500–1000°C に上げることで、数 eV のドリフト速度を生じさせることができる。

一方通常のプラズマエッチング反応室(RF プラズマや ECR プラズマ)内におけるプラズマ温度 T_p は 0.05–2 eV であり、反応室の器壁温度より高い[27,28]。これらのプラズマ源を用いてノズルから噴出してビームプラズマを形成させることで、より高いドリフト速度を持たせることができ、従来のノズルビーム源より高い並進エネルギーが得られビーム発生源として有効であると考えられる。しかし、これまでプラズマ源を用いたノズルビーム形成やそのエッチングプロセスへの適用についての研究はほとんどされていなかった。

さらに、限界値 G より大きな圧力差を維持するためには、ノズルビーム・システムは大排気能力を備える必要があり、真空排気系が非常に大きくなってしまふ欠点がある。そこで、高速ガスパフ・バルブによりプラズマ源へ間欠的(パルスの)にエッチングガスを供給できれば、真空排気系に要求される排気能力を低減できる可能性があると考えられる。

本章では、プラズマ源と高速ガスパフ・バルブを備えたノズルビーム・システムを用いて高いドリフト速度を持つパルス・ビームプラズマ(ガスパフ・プラズマと名付ける)の発生に関する検討と実験結果について述べる。また、ガスパフ・プラズマのプラズマ診断およびエッチング特性について調べ、従来の ECR プラズマの特性との比較を行いエッチング特性のノッチング現象の改善についても述べる。さらに、ポリシリコンエッチング中の微細パターン内のイオン軌道とイオンフラックスを、材料の電気的性質およびプラズマ特性を考慮したシミュレーションを用いて調べ、RIE-lag の機構とその改善に

についても議論する。後述するように、我々のシミュレーション結果からウエハへのプラズマのドリフト速度を増加させることにより RIE-lag の改善も見込まれる。高いドリフト速度を持つガスパフ・プラズマを用いて微細パターンのエッチング実験を行い、 $0.15\mu\text{m}$ スケールの微細 L&S パターンで RIE-lag の見られないエッチングが得られた。

5.2 ガスパフ・プラズマ源の概要

図 5-1 にガスパフ・プラズマ源の概略図を示す。このプラズマ源はガスパフ・バルブと2つのチャンバーA、B から構成されている。分子量 W 、圧力 P_0 、温度 T_0 のサンプルガスは等価的面積 $A_0(t)$ で時間変化するガスパフ・バルブのオリフィスを介してチャンバーA に導入される。図 5-1 (b) に示すように、ガスパフ・バルブは周期的に開閉する。ここで、 t_p は周期、 t_w はバルブ開時間、 A_0 はオリフィスの最大面積である。バルブが開くと、容積 V_1 、温度 T_1 のチャンバーA における圧力 $P_1(t)$ は増加する。チャンバーA ではプラズマ生成手段を用いてプラズマが生成される。チャンバーA で生成されたイオンおよび中性粒子は面積 A_1 のノズルを介して加速され、圧力差 ($P_1(t) - P_2(t)$) でもってパルス的なビームプラズマとしてチャンバーB へ入る。ここで、 $P_2(t)$ は容積 V_2 、温度 T_2 のチャンバーB における圧力を指す。チャンバーB では排気速度 S で真空排気される。

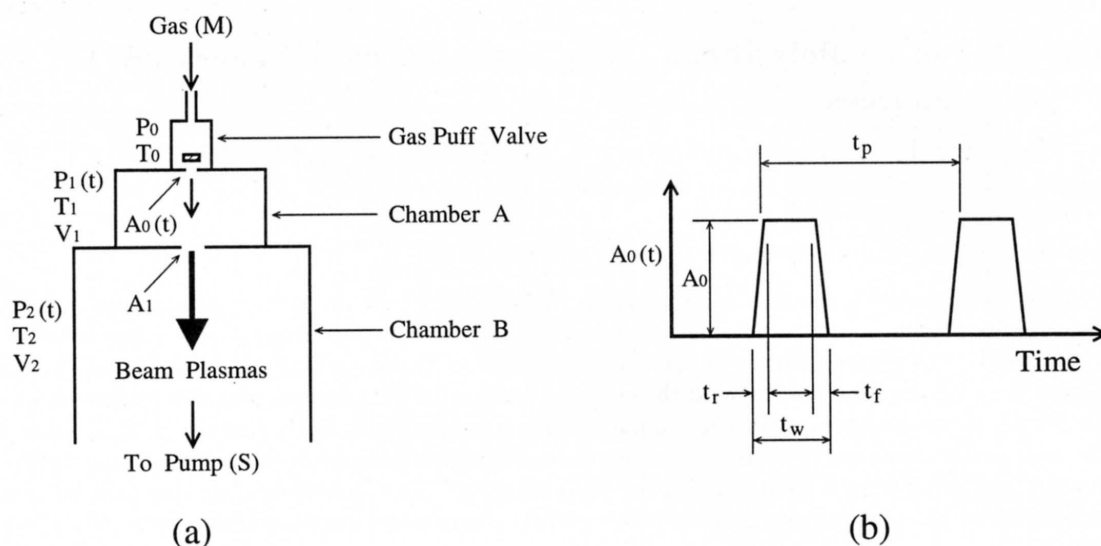


図 5-1. ガスパフ・プラズマ源の概念図

ここで、粒子の流れを一次元で等エントロピーの超音速流と仮定し、粘性および熱伝導の効果を無視する。このとき、質量流量 R_F は次式で与えられる[26]。

$$R_F = P_S A_S \left(\frac{\gamma W}{RT_S} \right)^{1/2} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} .$$

さらに、簡単のために、チャンバーA での放電の効果も無視し、 $T_1 = T_2 = T_0$ とすれば、ビームプラズマの特性は以下の式を解くことにより得られる。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_1(t)}{P_0} \right) = \frac{a_0 A_1}{V_1} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} \cdot \frac{A_0(t)}{A_1 - \frac{P_1(t)}{P_0}},$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_2(t)}{P_0} \right) = \frac{a_0 A_1}{V_2} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} \cdot \frac{\frac{P_1(t)}{P_0} - SP_2(t)}{V_2 P_0},$$

ここで

$$a_0 = \sqrt{\frac{\gamma RT_0}{W}} .$$

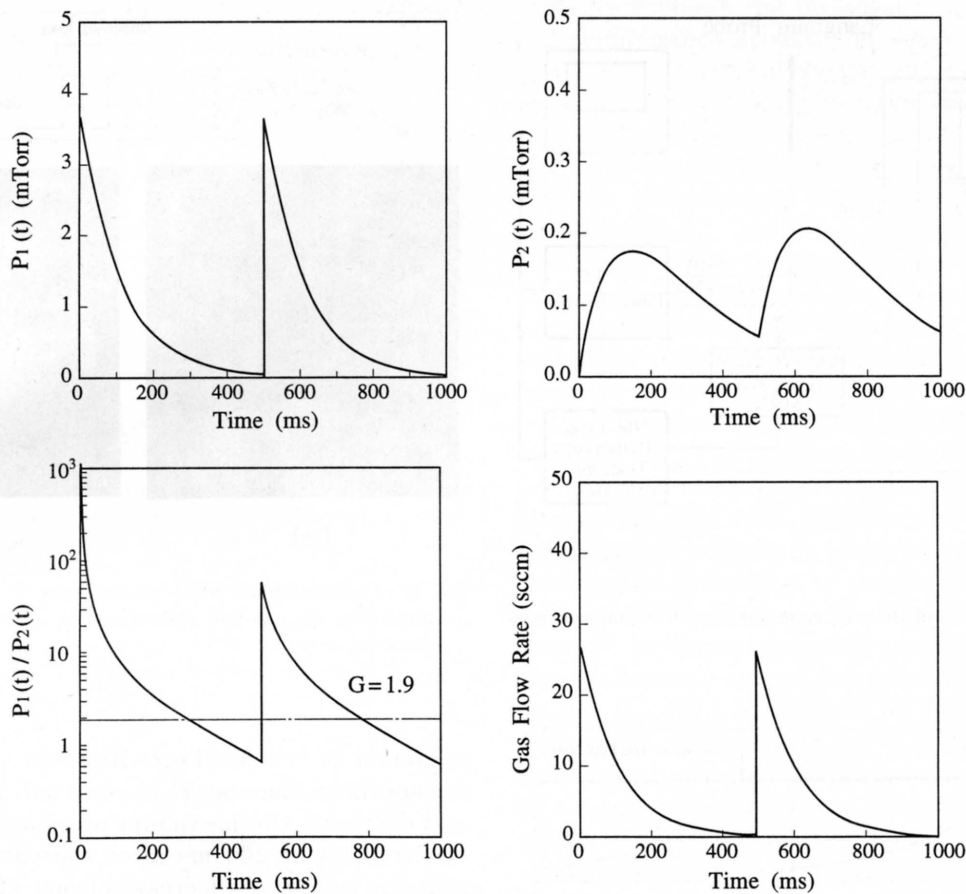


図 5-2. ガスパフ・プラズマ源の典型的なシミュレーション結果

図 5-2 はガスパフ・バルブを $t=0$ ms で開けたときの典型的な圧力 $P_1(t)$ および $P_2(t)$ 、圧力比、流量のシミュレーション結果である。ここでは、塩素ガスを想定し、 $T_0=300$ K、 $P_0=760$ Torr、 $A_0=0.2$ mm² (直径 0.5 mm)、 $t_w=2$ ms、 $t_r=t_f=0.5$ ms、 $t_p=500$ ms、 $V_1=10$ liter、 $V_2=100$ liter、 $A_1=707$ mm² (直径 30 mm)、 $S=500$ liter/s の条件で計算を行った。図 5-2 の計算に用いたノズル面積は直径 3 mm の孔 100 個の面積に等しく、系の排気速度は 6 インチから 8 インチクラスのターボ分子ポンプにより実現できる。

図より、バルブを最初に開閉したときのシミュレーション結果と 2 回目の開閉でのシミュレーション結果はわずかに異なっている。しかし 2 回目以降のバルブ開閉における結果は同じである。バルブを開けた直後に圧力 $P_1(t)$ は急激に増加し、その後、減少する。しかし、圧力 $P_2(t)$ は緩やかに増加し、バルブを開けて約 150 ms で最大圧力 約 0.2 mTorr に到達する。圧力比 $P_1(t)/P_2(t)$ は、バルブを開けた直後、最大値 60 に到達し、

その後、0.7 まで減少する。バルブを開けてから 0-300 ms の間、圧力比は限界値 $G=1.9$ より大きく、通常の真空排気系であってもパルス的にノズルビームを生成することができる可能性を示している。なお、主に、圧力比は排気速度 S で決定され S を大きくすると大きくなる傾向にある。

5.3 実験方法

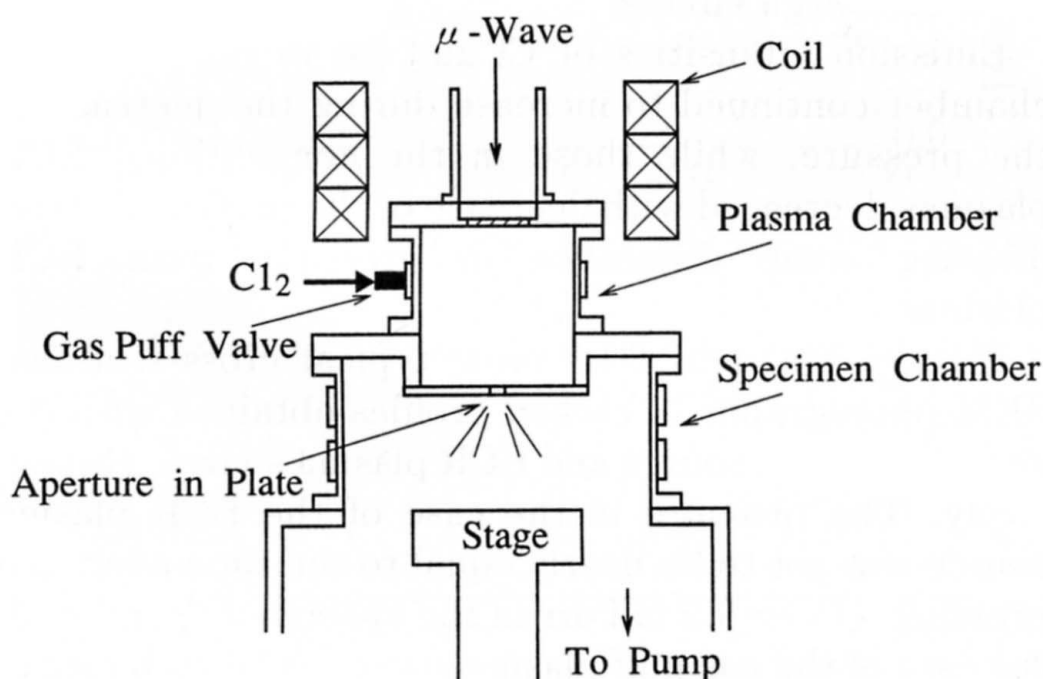


図 5-3. 実験装置概略図

図 5-3 にガスパフ・プラズマ源を調べるための実験装置概略図を示す。リアクターは 2 つの円筒状のアルマイト処理されたアルミニウムチャンバーから構成されており、プラズマ診断用および排気用のポートを備えている。プラズマ生成室は直径 25 cm、長さ 20 cm であり、容積は約 10 liter である。もう一つのチャンバーはプラズマ診断にも用いられるエッチング反応室であり、直径 40 cm、長さ 20 cm である。チャンバー内は 1600 liter/s の排気能力を持つターボ分子ポンプにより 10^{-6} Torr まで真空排気される。塩素ガスは高速ガスパフ・バルブを通常 2 Hz で開閉させプラズマ生成室に導入される。ここで、使用したガスパフ・バルブは自動車用の燃料噴射器 (Mitsubishi

MD127069)を耐塩素用に改造したものであり、最小バルブ開時間は1 ms(通常は2msに設定)である。プラズマ生成室の圧力 P_1 とエッチング反応室の圧力 P_2 はそれぞれキャパシタンス・マノメーター(MKS Type-317)を用いて測定した。また、圧力はエッチング反応室とポンプの間に設けたスロットリング・バルブにより変えることができる。プラズマ生成室の外側には発散磁場の形成する3つのソレノイドコイルが置かれている。コイルの内径は31 cm、外径は50 cmである。2.45 GHzの連続発振のマイクロ波(標準出力は600W)は右回り円偏波 TE_{11} モードに変換され、直径10 cm、厚さ15 mmの石英窓を通してプラズマ生成室に導入され、ECR放電によりプラズマが生成される。この時、マイクロ波の反射電力の時間変化は少ないが、時間平均の反射電力が最小になるようにマイクロ波電力の整合をとる。今回の実験では ECR 領域はマイクロ波入射窓から50 mm離れた場所にあり、生成された塩素プラズマは隔壁板に設けた1~50 mm(通常、30mm)の直径のアーチャーを通してエッチング反応室にパルス・ビームプラズマとして入射し、ステージ上のウエハに照射される。

エッチングは直径30 cmの静電チャックステージ上で行われる。ステージとECR領域の間の距離を180~450 mmの範囲で設定できるように、ステージの位置を動かすことができる。通常、ステージとECR領域との距離は300 mm ($B_z \sim 200$ Gauss)となるように設定している。エッチングサンプルとして、6インチの単結晶シリコンウエハに100 nmの熱酸化膜を形成し、300 nmのリンドープポリシリコンを堆積させたものを用いた。このサンプルに2種類のマスクを用いてパターンを転写し、一つはi線(波長365nmの水銀灯からの光)を用いて厚さ1 μ mのレジストでL&Sパターンを転写し、もう一つはシンクロトロン(SR)を用いて厚さ420nmのレジストでL&Sパターンを転写した。エッチング開始時には、13.56 MHzのRF電力をステージに印加させ、シリコン表面の自然酸化膜を除去してから、無バイアス条件(RF電力:0W)でポリシリコンエッチングを行った。ポリシリコンのエッチング速度は断面SEM写真より測定したエッチング深さをエッチング時間で割ることにより求めた。

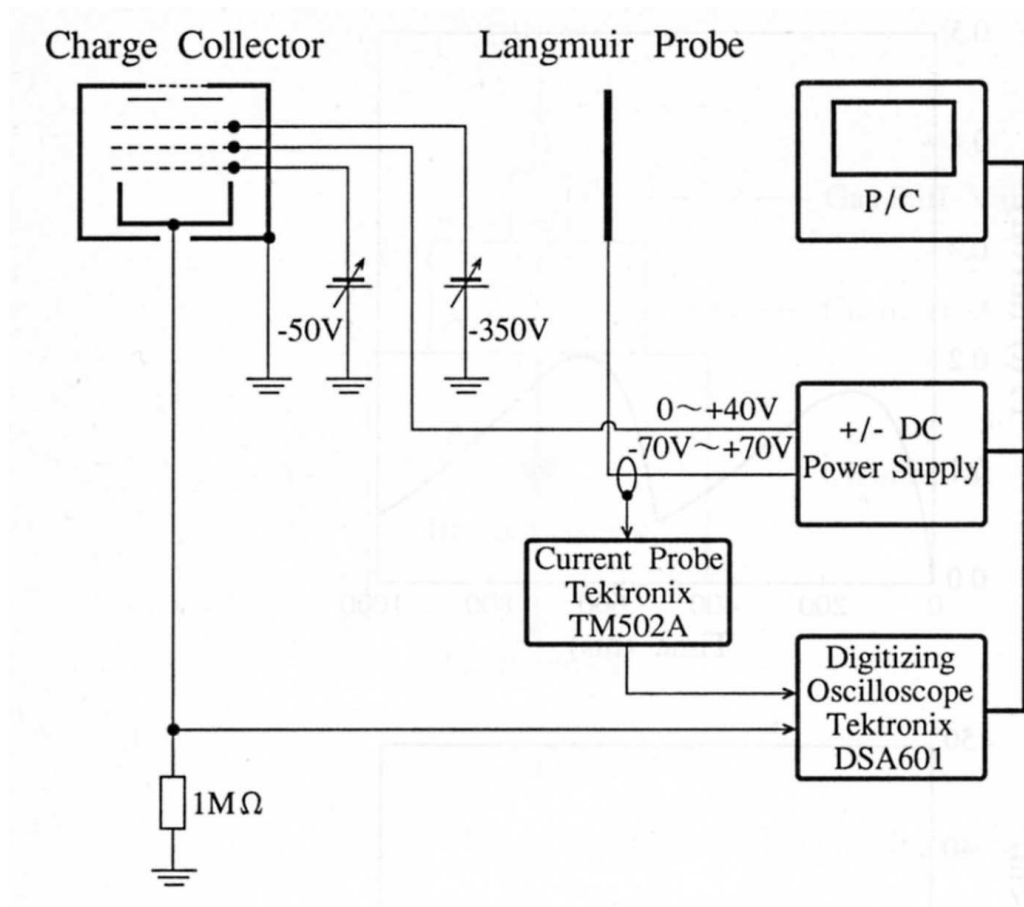


図 5-4. 時間分解測定のための実験装置のブロック図

図 5-4 にプラズマ生成室やエッチング反応室中心部の発光分光および静電プローブにより診断されるプラズマパラメータ[7]の時間分解測定用の実験装置ブロック図を示す。さらに、バイアスドチャージコレクターを用いてエッチング反応室に入射する基板上位置でのイオンフラックスおよびエネルギー分布の時間分解測定を行った。ここで用いたバイアスドチャージコレクターは直径 1mm のアパーチャーを持つ接地された SUS 製のカバーと直径 40 mm のグリッド板 3 つから構成されている [7]。アパーチャーとグリッド板は 200 lines/in. の SUS 製で約 34 % の透過率のメッシュで覆われ、コレクターにより検出された電流はデジタル・オシロスコープ (Tektronix DAS601) を用いて測定される。ガスパフ・バルブ開後の時間 T_r 後に、第 2 グリッド(イオンリペラー・グリッド)のポテンシャル V_r を 0.5 V ステップで 0 V から 40 V まで変化させて測定を行って、時間 T_r におけるイオンエネルギー分布をポテンシャル V_r に対する電流値の差より求め

た。本実験では、通常 2Hz のパルバルブ開閉の繰り返し条件で、50 ms の時間ステップで 0 s から 450 ms における時間分解イオンエネルギー分布やプラズマパラメータを求めた。

ECR プラズマとの比較実験では、プラズマ生成室とエッチング反応室の間の隔壁板を取り外した装置構成にて、塩素ガスを連続的にリアクターに導入して、ECR プラズマによる実験を行った。

5.4. ガスパフ・プラズマ源により生成されたビームプラズマの基本特性と形状異常現象の改善

図 5-5 にガスパフ・プラズマ源のプラズマ生成室およびエッチング反応室における典型的な圧力および発光強度の時間変化を示す。ガスパフ・バルブを開けると、プラズマ生成室の圧力 P_1 は急激に増加し、5 ms 後に最大圧力 8 mTorr に到達する。しかし、エッチング反応室の圧力 P_2 は緩やかな増加と減少を繰り返し、バルブを開けた 200 ms 後に最大圧力 0.5 mTorr を得る。バルブを開けた後、圧力比 P_1/P_2 は 25 から 1.7 へ減少する。これらの圧力変化は図 5-2 に示したシミュレーション結果とよく似た傾向を示すが、実験では各室の圧力が大きい傾向にあり、これは放電によるプラズマ生成室の高温化・圧力上昇の影響と思われる。

プラズマ生成室の塩素プラズマからの発光強度は、 Cl_2 発光強度はガスパフ・バルブを開けると急激に上昇し、その後単調に減少する傾向にあり、圧力変動による Cl_2 密度の変化によって発光強度が変化していると思われる。 Cl 発光強度も同様に急上昇して飽和傾向を示し、その後単調に減少する。これに反し、 Cl^+ 発光強度はゆるやかに増加して飽和する傾向にあり、プラズマの電子温度の変化によると考えられ、通常の ECR 塩素プラズマの発光強度の圧力依存性[7,8]に従って変化していると考えられる。

一方、エッチング反応室では、 Cl_2 発光強度はガスパフ・バルブを開けると、ゆるやかに上昇し、エッチング反応室の圧力 P_2 の最大値通過後の圧力が減少しているタイミングの約 350ms 後に飽和する傾向を示し、 Cl 発光強度もゆるやかに上昇してさらに上昇して、約 350ms 後に飽和する傾向を示した。同様に、 Cl^+ 発光強度もゆるやかに増加

して、約 350ms 後に飽和する傾向を示した。このようにエッチング反応室では、圧力が減少しているタイミングに Cl_2 、 Cl 、 Cl^+ の発光強度が増加や飽和する傾向を示した。しかも常に Cl 、 Cl^+ の発光強度が Cl_2 の発光強度より強い挙動を示し、通常の塩素プラズマの発光強度の圧力依存性とは大きく異なる振る舞いを示し、プラズマ生成室から圧力差で噴出されたプラズマの影響と思われる。

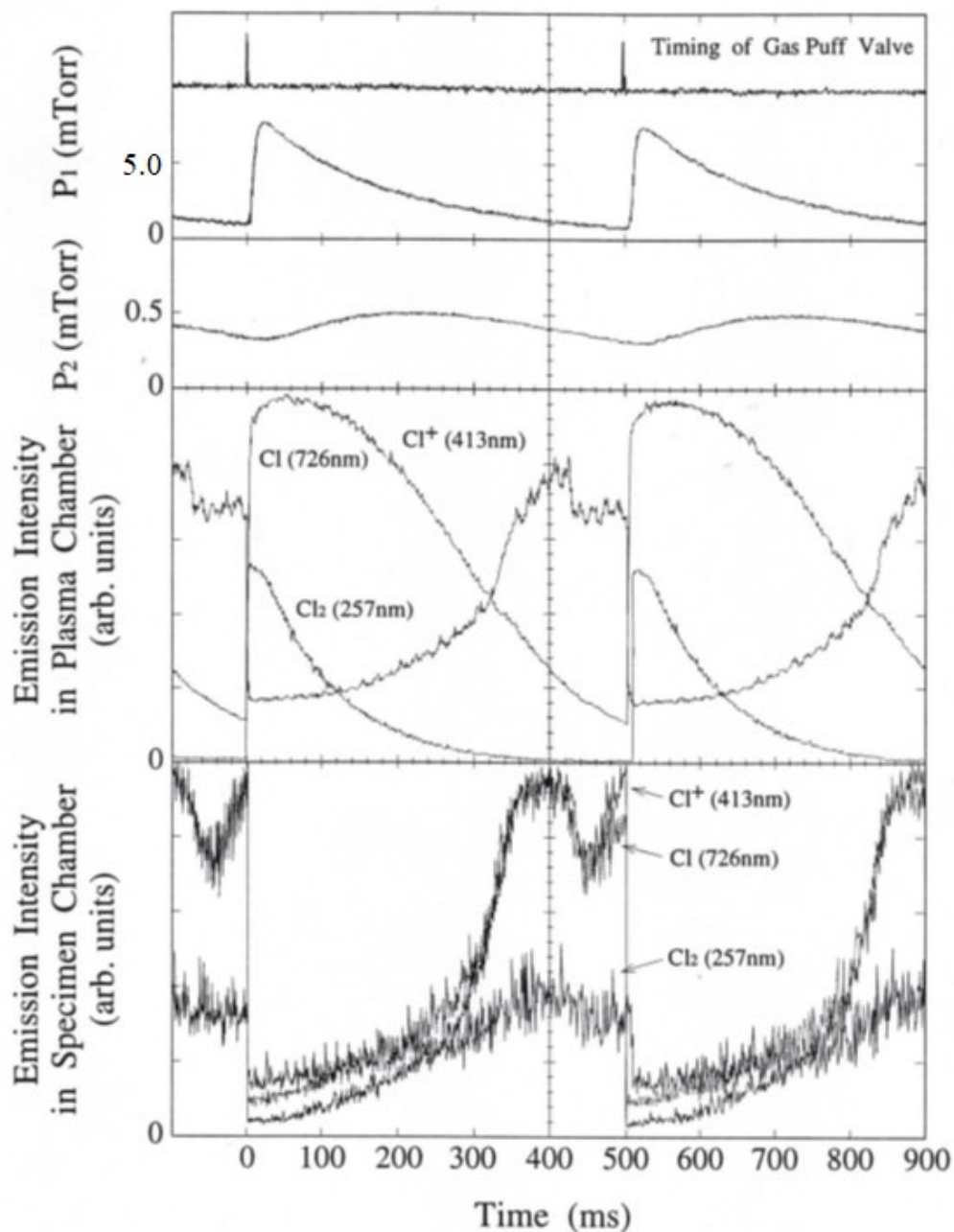


図 5-5. ガスパフ・プラズマ源のプラズマ生成室およびエッチング反応室における典型的な圧力および発光強度の時間変化

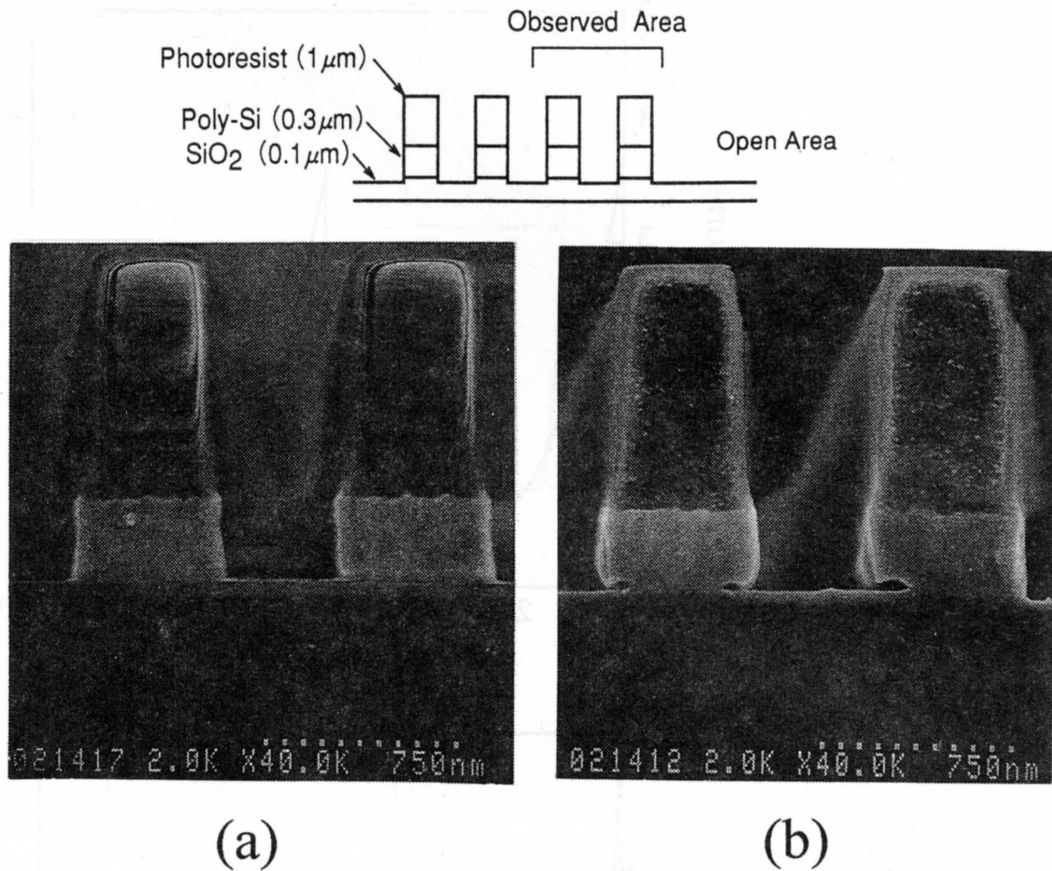


図 5-6. (a)ガスパフ・プラズマおよび(b)ECR プラズマを用いた時のエッチング形状の断面 SEM 写真

図 5-6 に(a)ガスパフ・プラズマおよび(b)ECR プラズマを用いた場合の $0.5 \mu\text{mL\&S}$ パターンの 200%オーバーエッチング時の加工形状の断面 SEM 写真を示す。ECR プラズマの場合、圧力をガスパフ・プラズマのエッチング反応室の時間平均圧力 $\langle P_2 \rangle \sim 0.2 \text{ mTorr}$ に等しくなるように設定した。ECR プラズマのエッチング速度は $P_2 = 0.2 \text{ mTorr}$ で約 80 nm/min であり、ガスパフ・プラズマによるエッチング速度も、ほぼ等しい 84 nm/min であった。ウエハ上の磁場強度は約 200 Gauss であるため、圧力 $0.1 \sim 0.5 \text{ mTorr}$ の圧力範囲で ECR プラズマによるエッチング (b) ではノッチング現象が発生していた。しかし、ガスパフ・プラズマによるエッチング (a) ではノッチング形状が見られず異方性形状が得られていた。

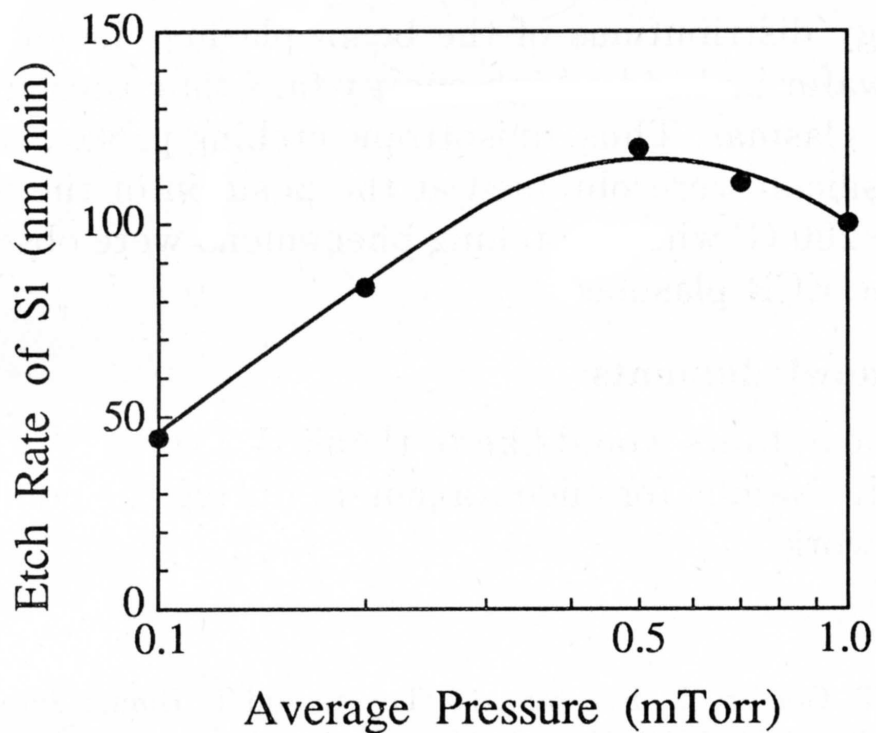


図 5-7. ガスパフ・プラズマによるウエハ中心でのエッチング速度のエッチング反応室の時間平均圧力依存性

図 5-7 にガスパフ・プラズマによるウエハ中心でのエッチング速度のエッチング反応室の時間平均圧力 $\langle P_2 \rangle$ 依存性を示す。エッチング速度は 45 nm/min から 118 nm/min に増加し、0.5 mTorr で最大となり、その後、減少する傾向にあった。エッチング速度の径方向分布は、中心から約 20mm の範囲までほぼ一定で、それより外側になるとエッチング速度は小さくなっていった。

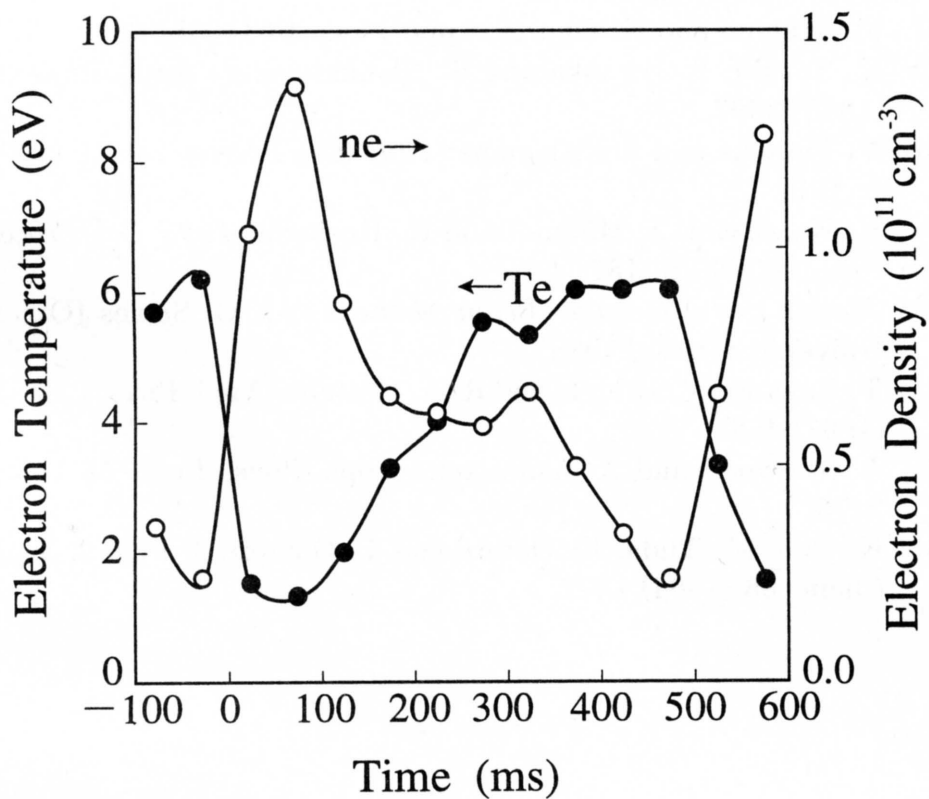
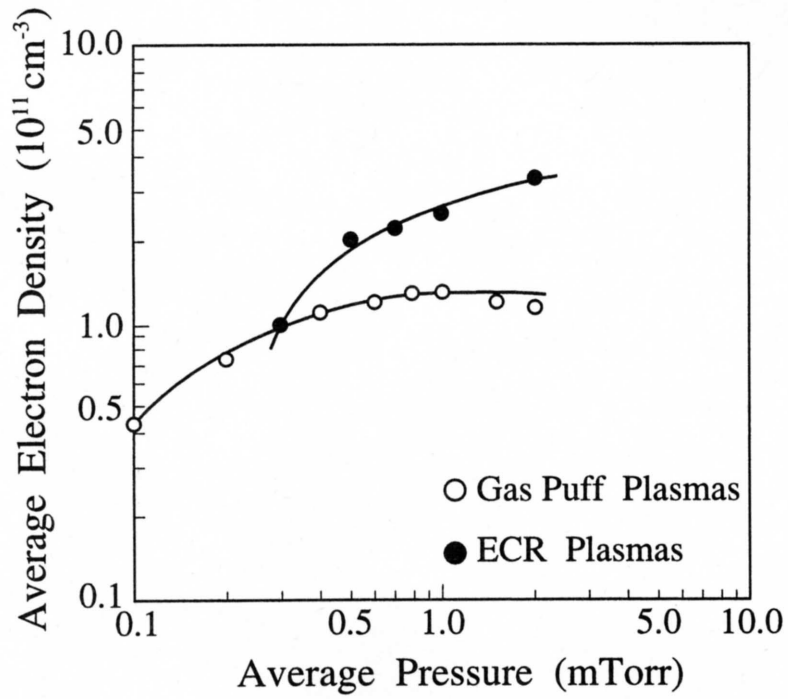


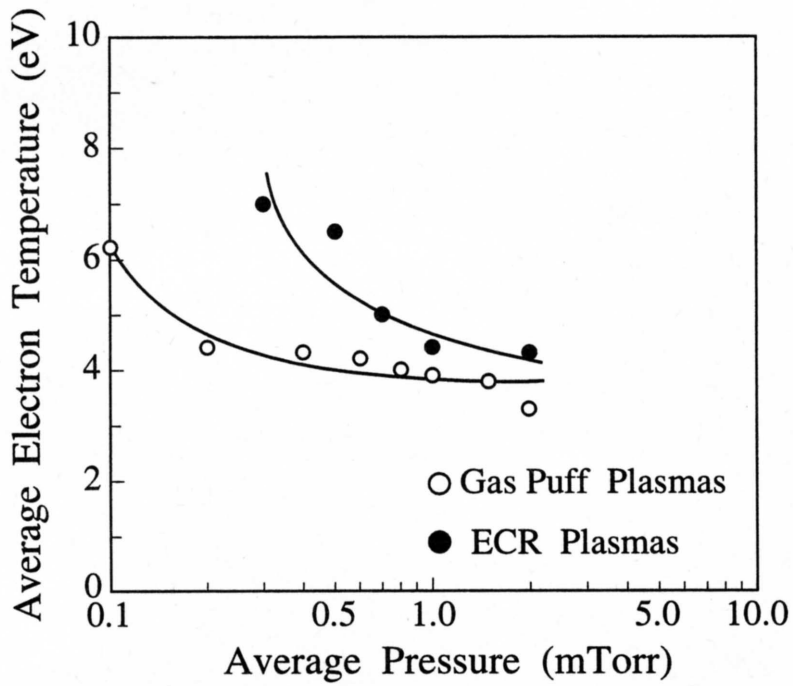
図 5-8. エッチング反応室における電子密度および電子温度の時間変化

図 5-8 に $\langle P_2 \rangle = 0.2$ mTorr におけるエッチング反応室の電子密度および電子温度の時間変化を示す。ガスパフ・バルブを開けると、電子密度は急激に増加し、50 ms 後に最大密度 $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ に達する。一方、電子温度は急激に減少した後、緩やかに増加し、最大 6 eV になる。

図 5-9 にエッチング反応室の時間平均された電子密度 $\langle n_2 \rangle$ と電子温度 $\langle T_2 \rangle$ の時間平均圧力 $\langle P_2 \rangle$ 依存性を示す。また、比較のため、ECR プラズマの特性も示す。時間平均された電子密度は圧力の減少とともに緩やかに減少する。例えば、 $\langle P_2 \rangle = 0.2$ mTorr で $\langle n_2 \rangle = 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ である。電子温度は $\langle P_2 \rangle = 0.1 \sim 2$ mTorr において ECR プラズマより低い傾向を示した。また時間平均圧力が更に低い条件ではその差が更に大きくなり、これがガスパフ・プラズマの利点となると考えられる。



(a)



(b)

図 5-9. 時間平均した(a)電子密度と (b) 電子温度の
ガスパス・プラズマと ECR プラズマの比較

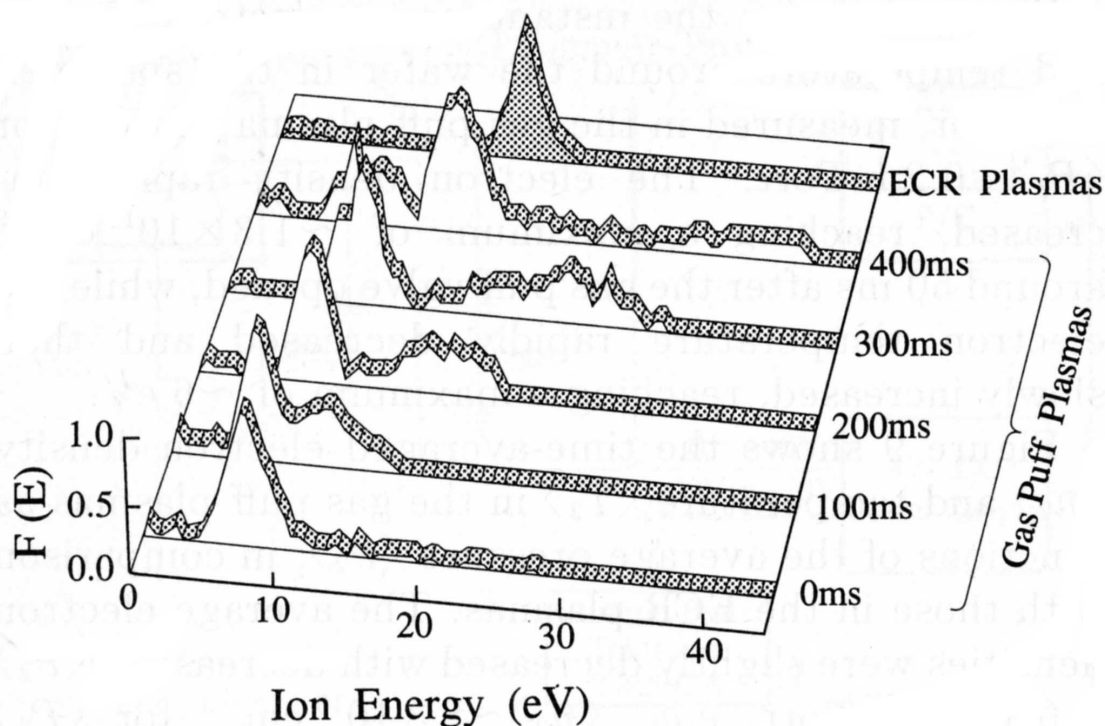


図 5-10. 基板入射イオンエネルギー分布の時間分解測定結果

図 5-10 に $\langle P_2 \rangle = 0.2$ mTorr でのエッチング反応室における基板入射イオンエネルギー分布の時間分解測定結果を示す。バルブを開けると、イオンエネルギーのピーク値は 4 eV から 14 eV に増加する。さらに、16 eV から 41 eV の高エネルギー領域に広がり観測され、その強度が増加している様子が伺える。一方、ECR プラズマにおけるイオンエネルギー分布では、高エネルギー領域の広がり観測されず、ピーク値は 17 eV であった。

高エネルギー領域の広がり基板入射イオンのドリフト速度に対応していると考えられており[7,29]、リアクターの中心軸に沿ってプラズマ生成室からエッチング反応室へ圧力差で噴出されたプラズマが加速されているためと考えられる。したがって、実験結果よりガスパフ・プラズマはビーム状の流れであり、ECR プラズマより高いドリフト速度を持つイオンが含まれていると考えられ、このガスパフ・プラズマの特性がノッチング現象改善の主要因になっていると思われる。このようにガスパフ・プラズマ源は、発散磁場型 ECR-RIE で基板位置を 100Gauss 以下の磁場領域に置いた時とほぼ同じ大き

さのドリフト速度成分を持ち、基板 RF バイアスを印加しない無バイアスの条件でノッチング現象なく高選択比で異方性エッチングが得られた。

一方、通常の RF バイアスを基板に印加することによっても、基板入射イオンを加速することが可能でありノッチング現象を改善できると考えられる。しかし、通常の 13.56MHz の RF バイアスの場合は、電子、イオンが周期的に加速、減速されるため、ダブルピークの広がったエネルギー分布を持つ [30]。しかもこのダブルピークの位置やエネルギー分布は装置条件やプロセス条件に影響されやすく、低出力の RF 電力を高精度に制御しないと選択比の低下を起す課題があると考えられる。またウエハ上の微細パターン分布が均一でない、面内でデバイ長さのレベルの面内の不均一性が生じる可能性があり、デバイ長レベルの面内のイオン、電子の入射フラックス等の不均一(面内の電位分布の不均一)が生じる課題があると考えられる。

またガスパフ・プラズマ源は、図 5-9 に示したように通常の低気圧放電プラズマに比べて、0.1mTorr 程度の低圧力範囲になっても低電子温度を維持しているため、ノッチング現象改善にも有効であり、ガスパフ・プラズマ源の利点と考えられる。

5.5 ガスパフ・プラズマ源を用いたポリシリコンエッチングにおける RIE-lag の低減についての検討

5.5.1 微細パターン材料の電気的性質を考慮した局所チャージングモデル

ポリシリコンエッチング中の RIE-lag 現象を検討するため、エッチング中の微細パターン内における入射イオン軌道とイオンフラックスをエッチングされるウエハ上の材料の電気的性質およびプラズマ特性を考慮したモンテカルロ法を用いたパーティクル・シミュレーションを行った。図 5-11 にポリシリコンゲートエッチング中のバルクプラズマ、シース、ウエハ表面のモデルを示す。

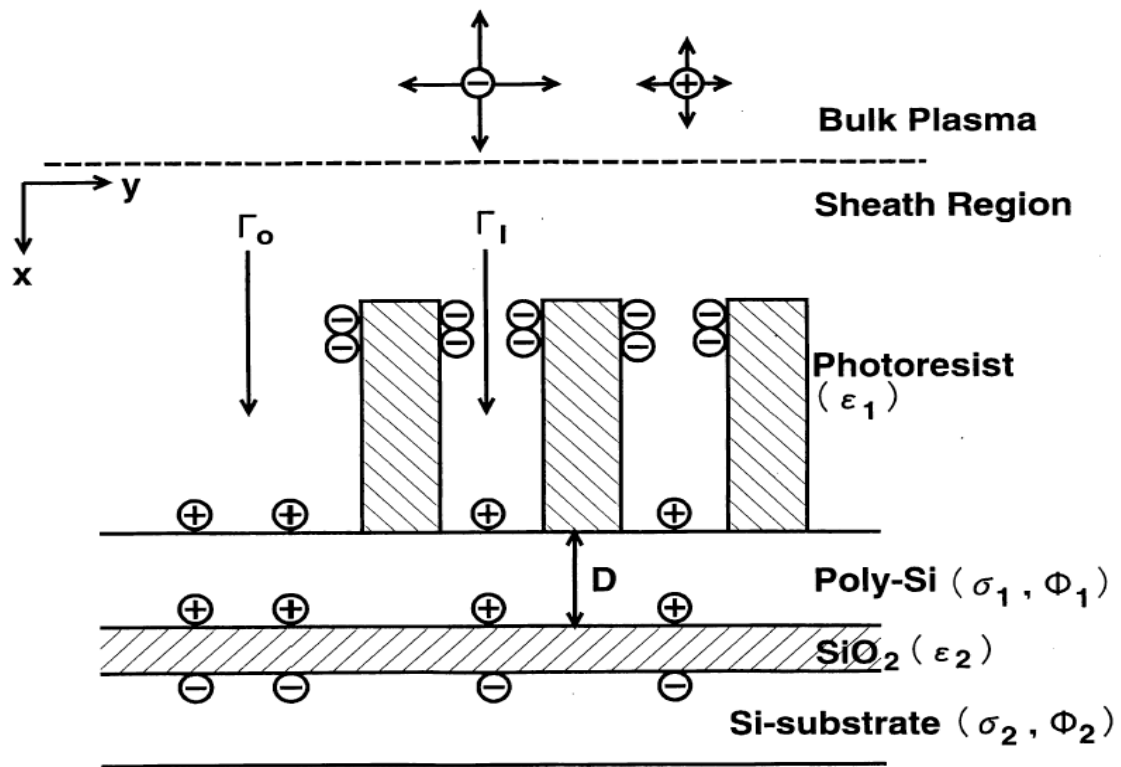


図 5-11. ゲートエッチング中のバルクプラズマ、シース、ウエハ表面のモデル

ここでバルクプラズマは均一であると仮定し、電子およびイオンは平均速度 U で基板に入射すると仮定する。電子の速度分布は、温度 T_e を持つドリフトしたマクスウェル分布であるとし、一方イオンは静的であると仮定し、電子およびイオンは無衝突シースにより減速あるいは加速されて微細パターン内に入ると仮定する。

基板表面のポリシリコンとシリコン基板の導電率 (σ_1, σ_2) はレジストや酸化膜に比べ非常に大きいため、これらを完全導体とみなし、ポリシリコンとシリコン基板の等ポテンシャル条件 (ϕ_1, ϕ_2) の下で、ポリシリコンに入射した電子およびイオンはポアソン方程式を満足するように電荷が再分布される。一方、レジストおよびポリシリコンの下層に形成されている酸化膜はそれぞれ $\epsilon_r=2.57$ と $\epsilon_r=3.84$ の比誘電率を持つ誘電体である。これらの表面上に入射した電子およびイオンは入射した場所に留まると仮定する。また簡単のため、入射表面からのイオンや電子の再放出を考慮しないことにする。微細パターン内における局所電場はこれらのイオンおよび電子の全電荷より形成される。

微細パターン内での電子およびイオンの軌道はシース電場と局所電場により合成される電場により決まる。

5.5.2 シミュレーション手順

シース内における電子速度分布 f_e はブラゾフ方程式を解くことにより解析的に得られる。ここでは論文[15]と同じ条件を用いた。

$$f_e = \frac{2m}{\pi k T_e} \frac{\exp\left(-\frac{m}{2kT_e} \left(\left(\sqrt{v_x^2 - \frac{2e\phi}{m}} - U \right)^2 + v_y^2 \right)\right) \theta\left(v_x + \sqrt{\frac{2e(\phi - \phi_w)}{m}}\right)}{1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{e\phi_w}{kT_e}} - U \sqrt{\frac{m}{2kT_e}}\right) + 2 \operatorname{erf}\left(U \sqrt{\frac{m}{2kT_e}}\right)}$$

m と e は電子の質量と電荷、 ϕ は場所 x におけるポテンシャルである。 x , y は基板に対して垂直方向および水平方向を指す。 v_x , v_y はそれぞれ x , y 方向の速度成分である。 U は基板への平均ドリフト速度である。基板への入射イオン速度 u_i は次式のエネルギー保存則に基づいて決まる。

$$u_i = \sqrt{U^2 - \frac{2e\phi}{M}}$$

ここで、 k はボルツマン定数、 ϕ_w はフラットな表面でのポテンシャル、 M はイオン質量である。イオンは塩素分子イオン Cl_2^+ を仮定する。また、 $\theta(x)$ と $\operatorname{erf}(x)$ はそれぞれステップ関数とエラー関数である。

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & (x < 0) \\ 1, & (x \geq 0) \end{cases}$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt.$$

図 5-12 に示す手順で、モンテカルロ法を用いて微細パターン近傍の粒子軌道計算を行う。電子およびイオンを微細パターン上のフラットな面から上記の速度分布に基づいてパターン表面に入射させる。電子およびイオンの軌道は電場中の運動方程式により計算される。パターン表面に設けた小さなセグメントに入射した電子およびイオ

ンを時間ステップごとに数える。

電子およびイオンは誘電体(レジストや酸化膜)表面で留まり、ポリシリコンに入射した電子とイオンは等電位を満たすように再配置され、微細パターン表面での電荷分布が決まる。酸化膜とシリコン基板の界面における電荷分布も微細パターンの局所電荷に影響される。微細パターン近傍の局所電場は誘電体および導体表面の電荷分布から計算される。誘電体による電場の歪みもこの計算により求められる。次に、電子およびイオンの軌道は局所電場の影響を考慮して計算される。電流の中和条件を満足するように、以上の手順を繰り返し、定常状態における軌道を求める。

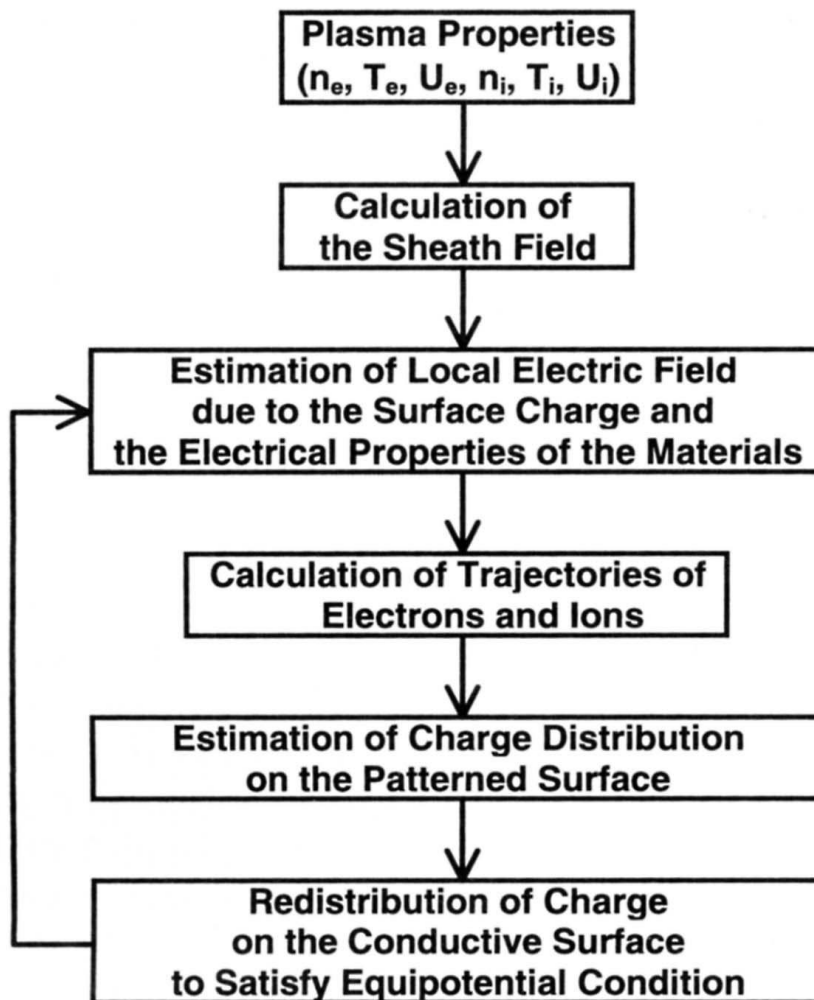


図 5-12. 微細パターンに入射する電子およびイオン軌道の計算手順

5.5.3 シミュレーション結果

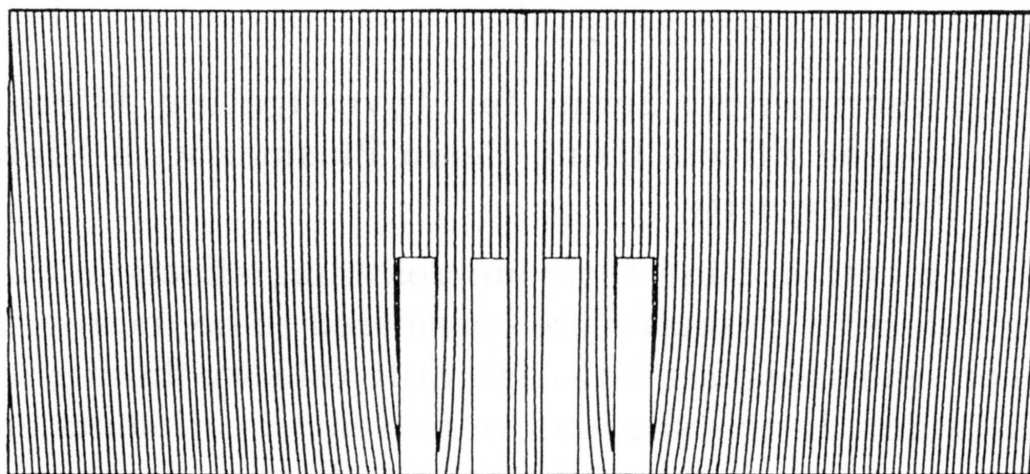


図 5-13. ドリフト速度 $U=0$ eV での微細パターン(線幅 $0.1 \mu\text{m}$ 、高さ $0.5 \mu\text{m}$)近傍のイオン軌道(ポリシリコン厚さ(D) 300 nm 、酸化膜厚さ 100 nm 、電子密度 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度 5 eV)

図 5-13 にドリフト速度 $U=0$ eV での微細パターン(線幅 $0.1 \mu\text{m}$ 、高さ $0.5 \mu\text{m}$)近傍のイオン軌道を示す。ポリシリコン厚さ(D)は 300 nm 、酸化膜厚さは 100 nm であり、電子密度は $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度は 5 eV である。微細パターン内では局所電場の影響によりイオン軌道が曲げられている。しかし、曲げの角度は完全絶縁体表面の場合に比べ小さい傾向にあった[15,31]。

微細パターン表面に入射するイオンフラックス Γ を求めるため、微細パターンやオープンスペース表面に設けたセグメントに、単位時間当たりに入射するイオンの数 N をカウントする。 Γ は N に比例すると考えられ $\Gamma = k_s N$ と示せる。ただし k_s はパーティクル・シミュレーションの計算の時間ステップやセグメントの長さ、分割長等の計算条件により決まる換算係数である。図 5-13 の場合、L&S パターンのスペース下部に入射するイオンフラックスはオープンスペースに入射するイオンフラックスより非常に少ない。特に、これは L&S パターンの最外側のスペースにおいて顕著にみられる。ポリシリコンのエッチング速度は低気圧・高密度プラズマにおいて入射イオンフラックスにほぼ比例すると考えられるので[32,33]、L&S パターンのスペースやオープンスペースにおけるイオンフラックスの差によりエッチング速度の差(RIE-lag 効果)が生じると考えられる。RIE-lag

効果の量を見積もるために、規格化された入射イオンフラックス Γ_i/Γ_0 を定義する。ここで、 Γ_i はL&S パターンの最外側のスペースの中心に入射するイオンフラックスであり、 Γ_0 はL&S パターンより $1 \mu\text{m}$ 離れたオープンスペースにおける入射イオンフラックスである。

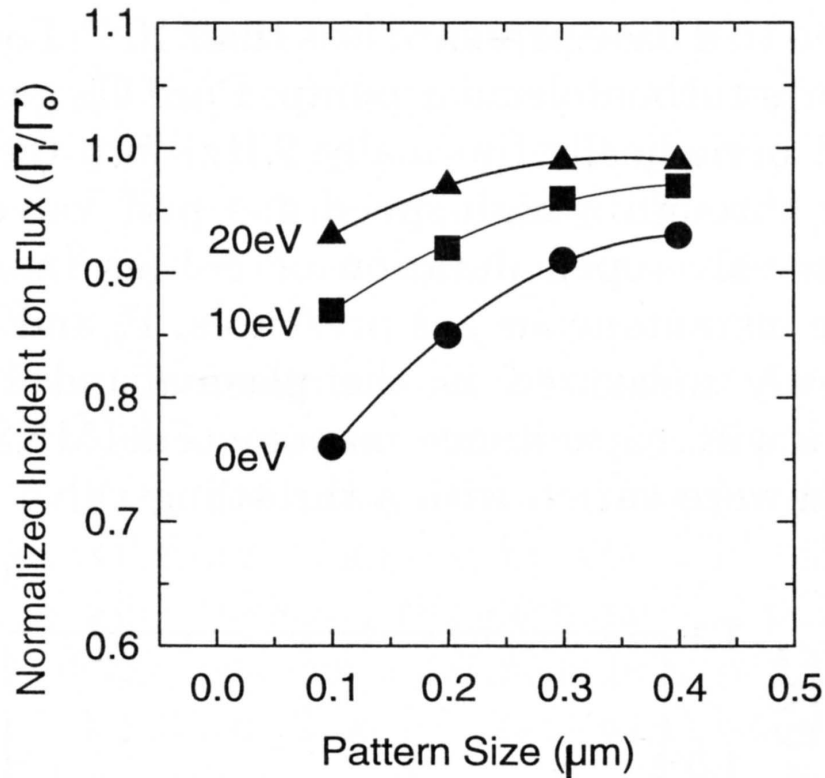


図 5-14. 規格化された入射イオンフラックス比のドリフト速度依存性

図 5-14 に規格化したイオンフラックス比のドリフト速度依存性を示す。 $U=0 \text{ eV}$ の場合、パターンサイズが $0.4 \mu\text{m}$ から $0.1 \mu\text{m}$ へ小さくなると、イオンフラックス比は 0.92 から 0.72 へ減少する。しかし、ドリフト速度 U が 0 eV から 20 eV へ増加すると、イオンフラックス比は増加する。また、 $U=20 \text{ eV}$ では、イオンフラックス比は 0.99 から 0.93 へわずかに減少する。このことは RIE-lag 効果はドリフト速度を増加させることにより低減させることができることを示唆している。

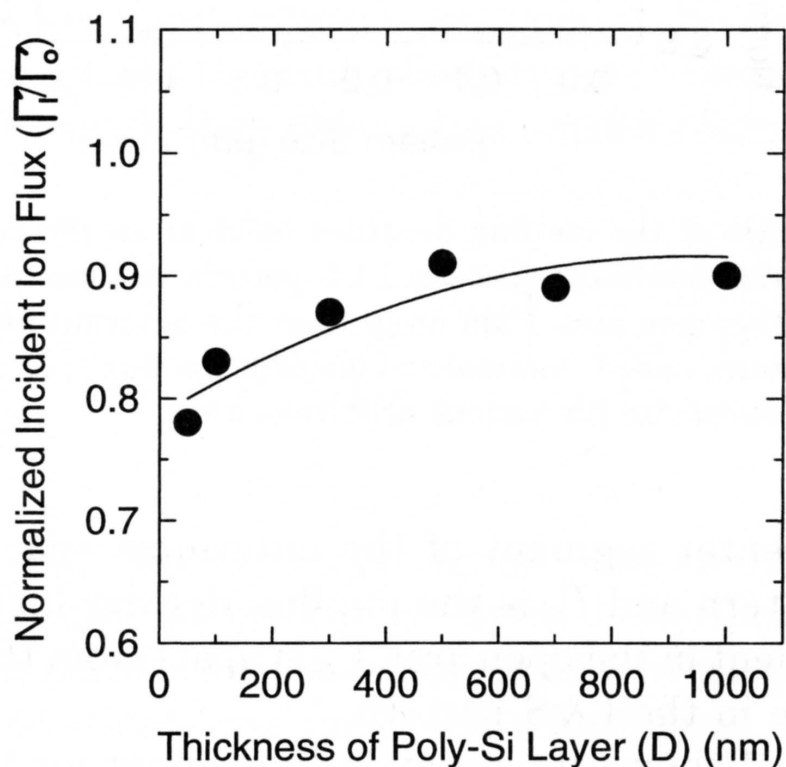


図 5-15. 規格化された入射イオンフラックス比のポリシリコン厚さ依存性
(幅 0.1 μm 、高さ 0.5 μm の L&S パターン、 $U=10$ eV)

図 5-15 にイオンフラックス比のポリシリコン厚さ依存性を示す。L&S パターンの幅は 0.1 μm 、高さは 0.5 μm であり、 $U=10$ eV とした。ポリシリコン厚さ(D)を 50 nm から 500 nm へ厚くすると、イオンフラックス比は 0.78 から 0.9 へ増加し、その後、飽和する傾向にあり 1.0 にはならない。この結果から、チャージング効果は導体がプラズマに暴露されているエッチング時においても生じているとみられる。この理由として絶縁体であるレジストパターン側面への電子付着によるチャージングによって、L&S パターン底からパターン上部への局所電場が生じて、L&S パターンのスペース下部へのイオンの流入が抑えられ、イオン軌道が曲がる影響ではないかと考えられる。

5.5.4 実験結果

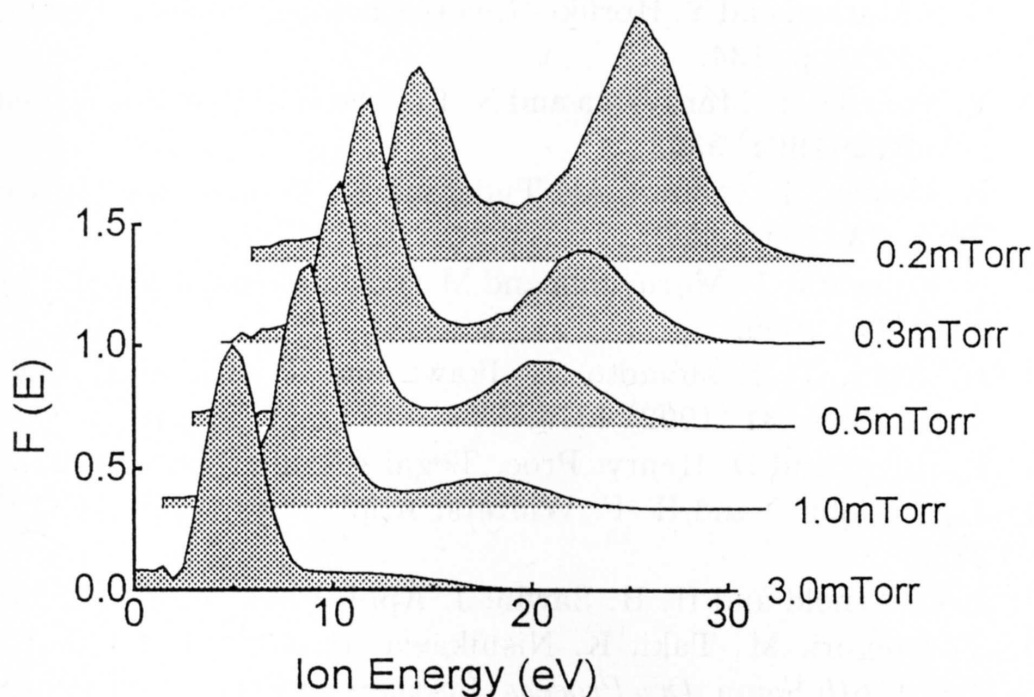


図 5-16. 時間平均基板入射イオンエネルギー分布のエッチング反応室の時間平均圧力 $\langle P_2 \rangle$ 依存性

図 5-3 のガスパフ・プラズマ源を用いてエッチング特性(主に RIE-lag 特性)を調べた。図 5-16 に時間平均の基板入射イオンエネルギー分布のエッチング反応室の時間平均圧力 $\langle P_2 \rangle$ 依存性を示す。圧力 $\langle P_2 \rangle$ はスロットリング・バルブにより変化させたので、プラズマ生成室の時間平均圧力 $\langle P_1 \rangle$ は約 4.5 mTorr と一定であった。イオンエネルギーのピーク値は 5 eV であった。さらに、高エネルギー領域の広がりが観測され、圧力 $\langle P_2 \rangle$ が 3.0mTorr から 0.2 mTorr に減少するとともにその高さは高くなった。また、この広がりの最大エネルギーも 18 eV から 28 eV へ増加した。高エネルギー領域の広がりは 5.4 節で述べたように、入射イオンのドリフト速度に対応していると考えられるので [7,29]、ガスパフ・プラズマはビーム状のプラズマの流れで、1mTorr 以下の低圧力でありながら高いドリフト速度を持つイオンが多く含まれていることがわかる。

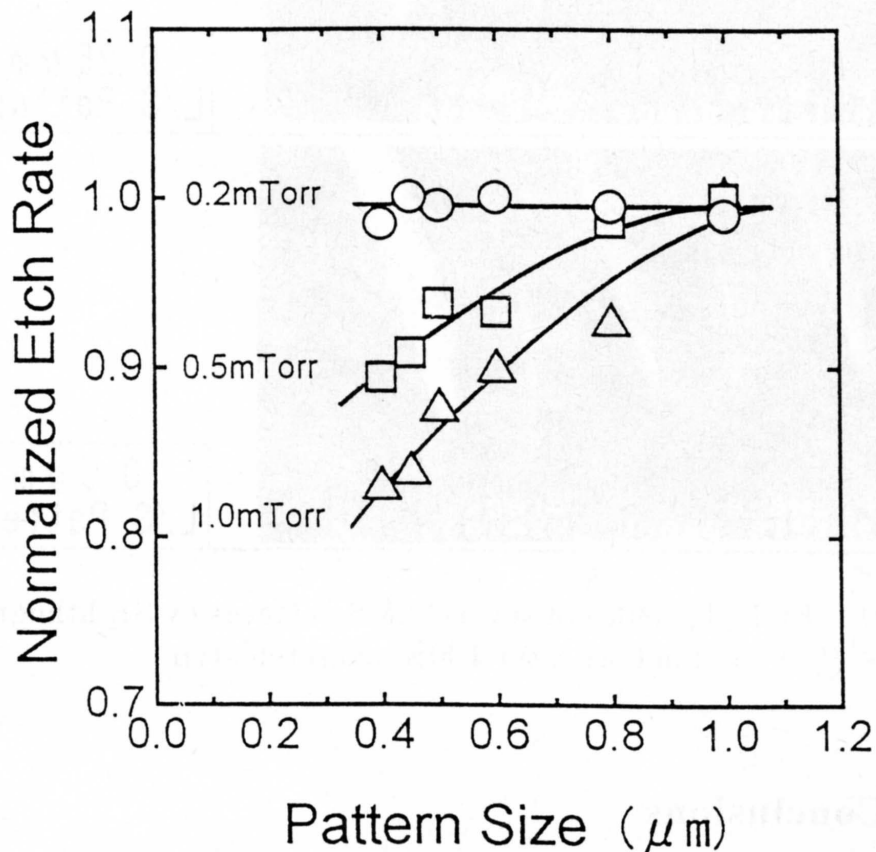


図 5-17. L&S パターンの最外側スペースの規格化されたエッチング速度のパターン寸法依存性

図 5-17 に L&S パターンの最外側スペースとオープンスペースにおけるエッチング速度の比(規格化されたエッチング速度)のパターン寸法依存性を示す。ここで、サンプルは i 線により転写されたレジストパターンを用いた。 $\langle P_2 \rangle = 1-0.5$ mTorr では、パターン寸法が $1.0 \mu\text{m}$ から $0.4 \mu\text{m}$ に短くなると、規格化されたエッチング速度は減少する傾向にあった。しかし、圧力 $\langle P_2 \rangle$ をさらに減少させると、RIE-lag 効果は改善する傾向にあり、 $\langle P_2 \rangle = 0.2$ mTorr では、パターンサイズ $0.4-1.0 \mu\text{m}$ の範囲でほぼ一定のエッチング速度となった。図 5-14 で述べたように、イオンのドリフト速度を高くすることにより RIE-lag 効果が改善されたと考えられる。 $\langle P_2 \rangle = 0.2$ mTorr でオープンスペースでのポリシリコンのエッチング速度は約 110 nm/min 、レジストのエッチング速度は約 11 nm/min 、酸化膜のエッチング速度は約 4 nm/min であった。

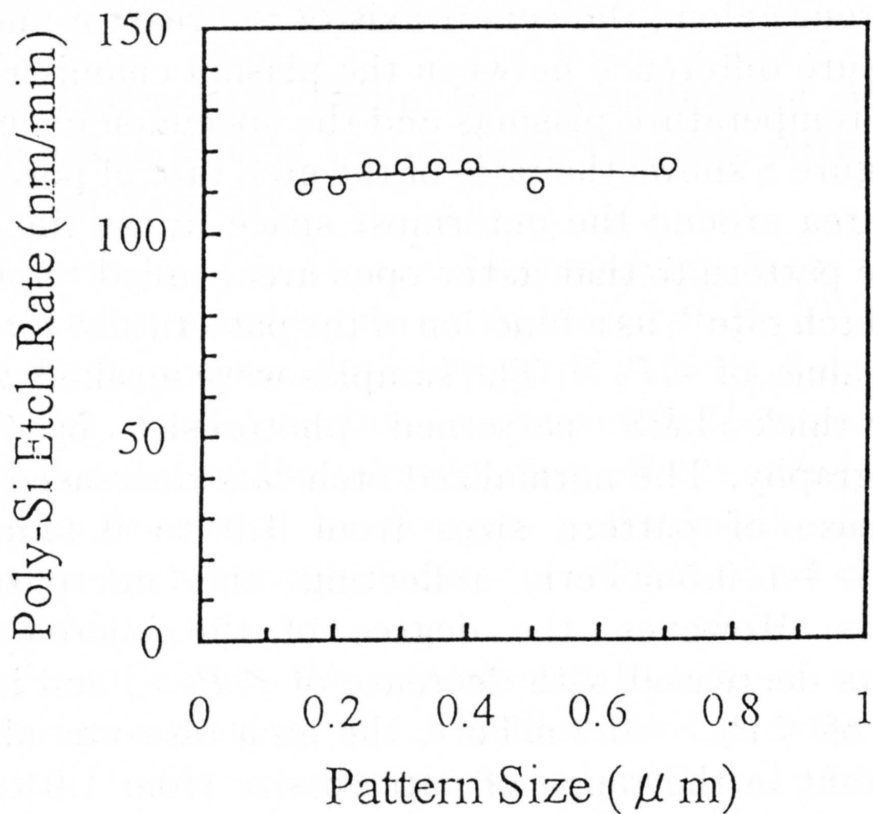


図 5-18. $\langle P_2 \rangle = 0.2 \text{ mTorr}$ におけるエッチング速度のパターンサイズ依存性

図 5-18 に SR 転写されたレジストマスクによる $\langle P_2 \rangle = 0.2 \text{ mTorr}$ におけるエッチング速度の微細パターン (0.7~0.15μm) の寸法依存性を示す。エッチング速度は微細パターンの寸法によらずほぼ一定で RIE-lag は見られなかった。

図 5-19 に $\langle P_2 \rangle = 0.2 \text{ mTorr}$ で 100%オーバーエッチング後のエッチング形状を示す。0.5-0.15 μm の L&S パターンにおいて垂直な異方性形状が得られノッチング現象も見られなかった。

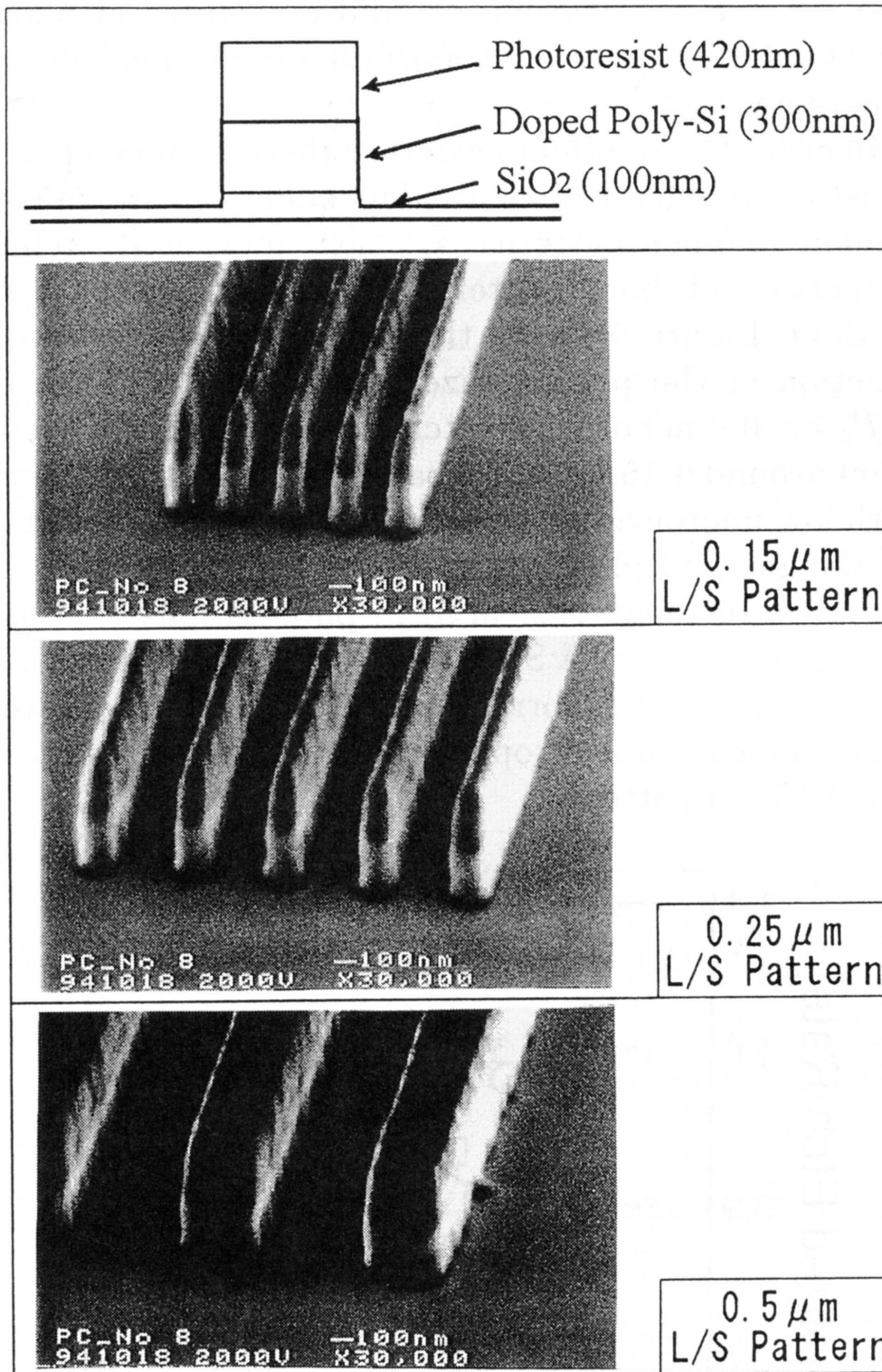


図 5-19. $\langle P_2 \rangle = 0.2$ mTorr で 100%オーバーエッチング後のエッチング形状

5.6 まとめ

高速ガスパフ・バルブを備えた ECR プラズマ源によるパルス・ビームプラズマ(ガスパフ・プラズマ)について、1次元シミュレーションによるガス流れとビームプラズマの生成について検討し、ガスパフ・プラズマのプラズマ特性とエッチング特性について調べた。また、同形状リアクターの ECR プラズマとの比較を行い、時間平均圧力 0.1-2 mTorr において、ガスパフ・プラズマの基板近傍の平均電子温度は ECR プラズマより低く、基板入射イオンのエネルギー分布は高エネルギー領域に広がりを持ち、オーバーエッチング時のノッチング現象が改善される傾向にあった。

さらに、微細パターン内に入射するイオン軌道およびイオンフラックスを、パターン表面材料の電氣的性質や、ドリフト速度およびチャージング効果を考慮したモンテカルロ法を用いたシミュレーションを行い評価した。その結果、L&S パターンのスペースに入射するイオンフラックスはオープンスペースより小さく、特に、イオンフラックスの減少は L&S パターンの最外側スペースにおいて顕著であることが明らかになった。これは低気圧・高密度プラズマにおける RIE-lag 効果と同様な傾向を示している。さらに、ドリフト速度を増加させることにより、この差は小さくなることを明らかにした。

ガスパフ・プラズマを生成する実験装置を用いてエッチング実験を行い、エッチング反応室圧力 $\langle P_2 \rangle = 0.2$ mTorr において、パターンサイズ $0.15 \mu\text{m}$ の微細パターンまで一定のエッチング速度を示し、RIE-lag やノッチング現象も見られない高精度エッチングが得られた。

参考文献

1. D. L. Flamm, *Solid State Technol.*, 34, 47 (1991) .
2. J. M. Cook and K. G. Donohoe, *Solid State Technol.*, 34, 119 (1991) .
3. M. A. Liberman and R. A. Gottscho, *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development*, eds. M. H. Francombe and J. L. Vossen (Academic, New York, 1994) Vol.18, Chap.1.
4. K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakado, and I. Kanomata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16, 1979 (1977) .
5. S. Matsuo and Y. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, L4, 21 (1982) .
6. N. Fujiwara, T. Shibano, K. Nishioka and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 2147 (1989) .
7. T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera and K. Ono, *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 722 (1991) .
8. K. Ono, M. Tuda, H. Ootera and T. Oomori, *J. Pure Appl. Chem.*, 66, 1327 (1994) .
9. K. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 6013 (1994) .
10. T. Morimoto, C. Takahashi and S. Matuo, *Proc. 13th Dry Process Symp. (Tokyo, 1991)* 57.
11. S. G. Ingram, *J. Appl. Phys.*, 68, 500 (1990) .
12. 大森 達夫、藤原 伸夫、豊田 正人、江島 泰蔵, *Semiconductor World* vol. 10, No. 10, pp. 94-102 (1992). .
13. T. Nozawa, T. Kinoshita, T. Nishizuka, and A. Nakaue, *Proc. Symp. Highly Selective Dry Etching and Damage Control*, eds. G. S. Mathad and Y. Horiike (Electrochemical Society, Pennington, 1993) p. 134.
14. Y. Yoneda, T. Maruyama and N. Fujiwara, *J. Vac. Sci. Technol. B12*, 3363 (1994) .
15. H. Ootera, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33,4276 (1994).
16. N. Fujiwara, T. Maruyama and Y. Yoneda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 2095 (1995).
17. M. Matuso and K. Ono, *J. Appl. Phys.*, 64, 5179 (1988) .
18. A. D. Bailey III and R. A. Gottscho, *Proc. 16th Symp. Dry Process (Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1994)* 49.
19. H. Aoki, T. Hashimoto, E. Ikawa, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 4376 (1992) .
20. P. Boyer and D. Henry, *Proc. Tegal Plasma Symp. (1992)*.

21. J. W. Coburn and H. F. Winters, *Appl. Phys. Lett.* 55, 2730 (1989).
22. J. C. Arnold and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.*, 70, 5314 (1991) .
23. K. Suzuki, S. Hiraoka and S. Nishimatsu, *J. Appl. Phys.*, 64, 3697 (1988).
24. Y. Teraoka and I. Nishiyama, 1993 Dry Process Symp. (1993) 181.
25. K. Karahashi, J. Matuso and K. Horiuchi, 1993 Dry Process Symp. (1993) 187.
26. *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. G.Scoles (Oxford University Press, 1988).
27. T. Nakano, N. Sadeghi and R. A. Gottcho, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 458 (1991) .
28. J. Hopwood and J. Asmussen, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 2473 (1991) .
29. T. Oomori, M. Taki, K. Nishikawa, H. Ootera, and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 2101 (1995) .
30. K. Ono, T. Oomori and M. Hanazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 2229 (1990).
31. T. Oomori, M. Taki, K. Nishikawa and H. Ootera, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 6809 (1995).
32. E. S. G. Shaqfeh and C. W. Jurgensen, *J. Appl. Phys.*, 66, 4664 (1989) .
33. K. Ono, M. Tuda, K. Nishikawa, T. Oomori and K. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 4424 (1994).

第 6 章

大口径ガスパフ・プラズマエッチング装置の開発

6.1 序

超大規模集積回路 (ULSI) 等の電子デバイスの製造プロセスに、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマ、ヘリコン波励起プラズマや誘導結合型プラズマ (ICP) などの低気圧・高密度プラズマが広く用いられている。特に、これらのプラズマは高スループット、高異方性形状、高選択比のプロセスに適しているため、近年の高精度エッチングに適用されている。しかし、ポリシリコンのエッチングに、これらの低気圧・高密度プラズマを用いた場合、時にはポリシリコンとその下地層の酸化膜界面で生じるノッチング現象[1, 2, 3]やトランジスタのゲート酸化膜へのプラズマ励起ダメージ[4, 5]やエッチング速度のアスペクト比依存性 (RIE-lag) 等の様々な問題が生じることが明らかになっている。このため例えば、ECR—RIR 装置では、ウエハ位置の磁場強度を下げた配置に改良するなどの対策が必要になっている。さらに、12 インチウエハ (300mm ウエハ) といった大口径ウエハに対応した製造装置およびプロセスが量産のため求められている。

第 5 章で述べたように、ガスパフ・プラズマ源を用いたプラズマエッチング技術を開発し、ノッチング現象や RIE-lag 効果の改善を実証した[6, 7]。しかし、第 5 章で用いたプラズマエッチング装置は一つのノズル (直径 30 mm) しか持たず、エッチングできる領域が限られている課題があった。本章では、ガスパフ・プラズマ源において複数の小径ノズルからなるマルチノズルを用いて大口径ウエハ対応のエッチングの可能性を検討した[8,9]。最初に 8 インチウエハ上で均一なエッチング速度分布が得られるようにマルチノズルのノズル配置や位置の最適化をマルチノズルからのウエハに入射するプラズマ流のシミュレーションから最適化を行った。さらに、この指針をもとにプラズマ源として ICP を用いた 300mm 径ウエハ対応の大口径ガスパフ・プラズマエッチング装置を試作し、プラズマ特性やエッチング特性を評価し、大口径化の可能性を検討した。あわ

せてエッチング中のダメージ量をプラズマダメージ評価用サンプルを用いて評価し、ノッチング現象を改善した高性能 ECR-RIE のダメージ評価結果との比較も行い、ダメージの増加は見られなかった。

6.2.実験方法

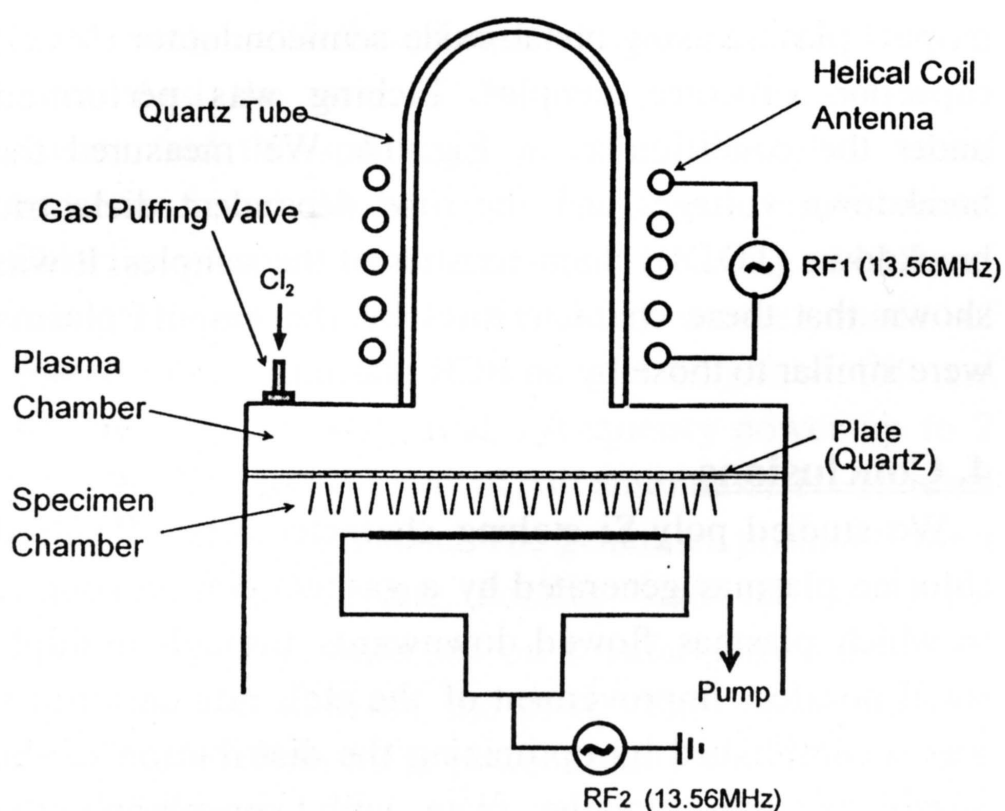


図 6-1. ICP プラズマ源を用いたガスパフ・プラズマエッチング装置

図 6-1 にプラズマエッチング装置の概略図を示す。リアクターはプラズマ生成室とエッチング反応室の 2 つのチャンバーから構成されており、両者の間に直径 6-10 mm の孔(16-45 個)を持つ石英板(ノズル板と称する)が設置されている。塩素ガスは高速ガスパフ・バルブを介してプラズマ生成室に導入される。代表的なバルブ動作条件は、バルブ開時間 60 ms、バルブ閉時間 240 ms である。ガスはエッチング反応室を通過して 3000 liter/s の排気速度のターボ分子ポンプにより排気される。また、リアクター内の圧

力をエッチング反応室とターボ分子ポンプの間に設置したスロットリング・バルブにより調整する。

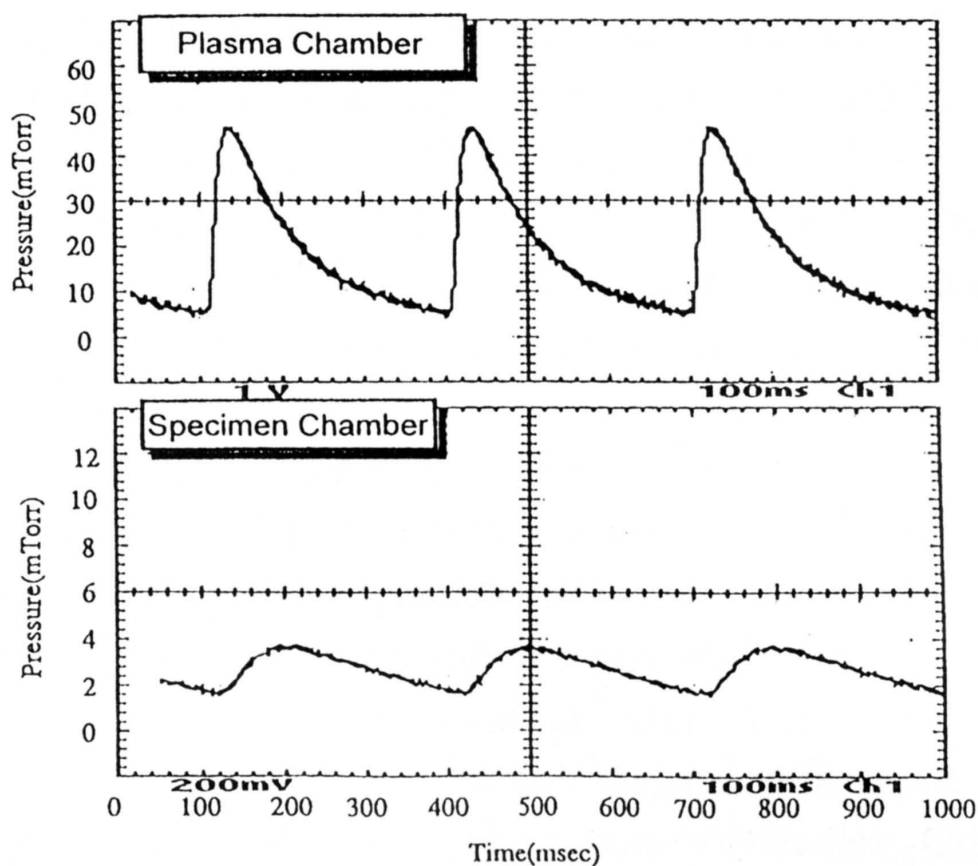


図 6-2. プラズマ生成室とエッチング反応室の圧力の時間変化

図 6-2 にプラズマ生成室とエッチング反応室の圧力の時間変化を示す。それぞれの平均圧力は、塩素ガス流量 100 sccm において約 20 mTorr、3 mTorr である。プラズマ生成室とエッチング反応室の圧力比はスロットリング・バルブにより 5 から 20 の間で変化させることができる。塩素プラズマは 13.56 MHz の RF 周波数を用いた ICP により生成される。ここで、ICP 源は外径 150mm、高さ 400mm の石英チューブからできており、その周りに 1 巻き～10 巻きのヘリカル・コイルが巻かれており、コイルには 13.56 MHz の最大 2kW の RF 電源が接続されている。生成されたプラズマはノズルの孔を介してエッチング反応室に導入される。静電チャックステージはノズルより 65 mm 下流に設置されており、13.56 MHz の RF 電源が接続されている。RF バイアス電力は 30 W から

100 W の範囲で変えることができ、ステージはウエハ背面に He を圧力 8 Torr で加えることと冷却水により-30 °Cから 10 °Cの範囲で温度設定することができる。

エッチング評価用サンプルウエハは 8 インチのシリコンウエハ上に厚さ 100 nm の熱酸化膜上に 200 nm あるいは 300 nm のポリシリコンを堆積させたものを用い、SR 転写を用いて 500nm レジスト高さの微細パターンを形成した。特に密なパターンでは 0.1 μm の線幅を転写して適用した。

さらに、ダメージ評価用サンプルとして、図 6-3 に示す MOS キャパシタ・サンプルを用いた。p 型シリコンウエハ上に LOCOS (Local Oxidation of Silicon) による素子分離後、熱酸化膜を形成し、200nm 厚のポリシリコンを堆積し、その後レジストマスクによって評価用ゲート電極のパターンを形成した。ダメージ評価では、ポリシリコンエッチング後に UV オゾンによるレジスト除去、希釈 HF による裏面酸化膜除去を行い、電気特性を評価した。また、ノッチング現象を改善した高性能 ECR-RIE とのダメージ評価の比較も行った[9, 10]。

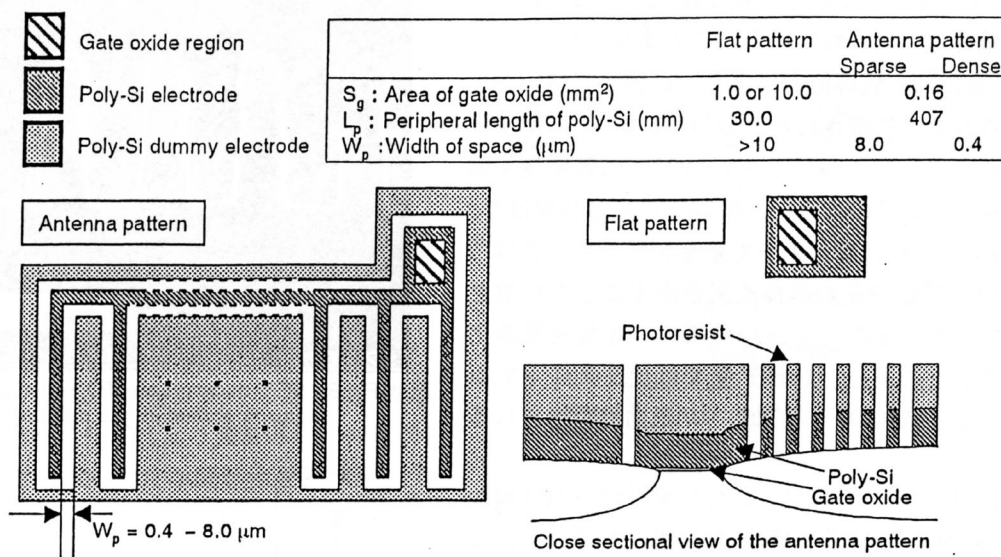


図 6-3. ダメージ評価用 MOS キャパシタ・サンプル

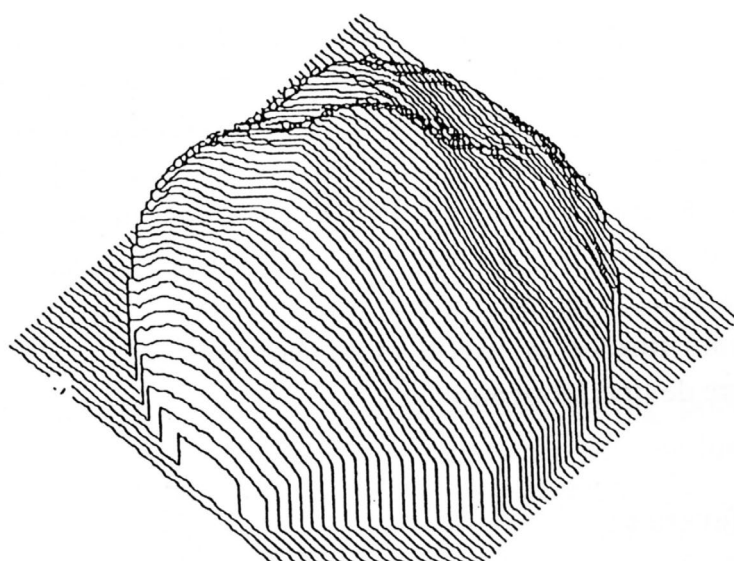
6.3.実験結果

6.3.1 エッチング速度の均一性

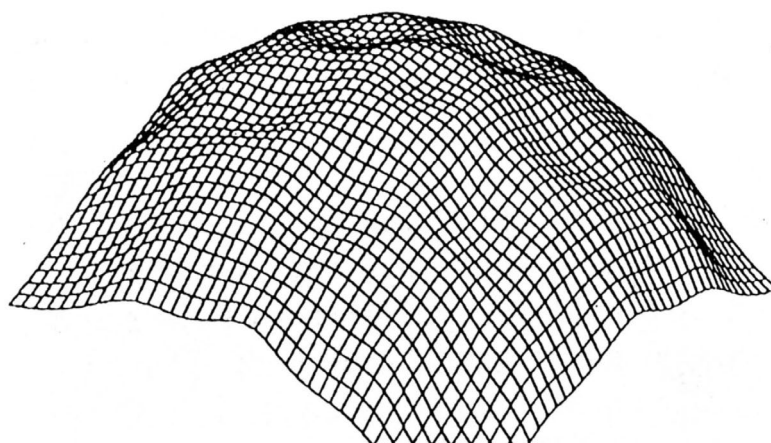
ガスパフ・プラズマエッチング装置によるエッチング速度分布は、ノズル板の孔の位

置およびノズル板とステージの距離に大きく影響されるので、本節ではポリシリコンや酸化膜のエッチング特性とノズル板の孔の位置の関係を調べる。

図 6-4(a)に 8 インチウエハをエッチングしたときの、面内のポリシリコンのエッチング速度分布を示す。ここでは、ICP プラズマ源の RF 電力を 1200W、ステージに印加する RF パワーを 50W、ノズル板とステージ間距離は 30 mm とした。ノズル板の孔の分布に対応したウエハ領域でエッチング速度が速いように見える。



(a) Poly-Si etch rate distribution



(b) Simulated ion flux distribution

図 6-4. (a)ポリシリコンのエッチング速度分布、(b)イオンフラックス分布

ガスパフ・プラズマ源のエッチング反応は、基本的には低気圧・高電離塩素プラズマのエッチング反応と同じ機構と考えられ、第2章2.3節の図2-14、図2-20で述べたように、ECR-RIEでは、ラジカル(Cl)、イオン密度比が10程度であり、ウエハに入射するラジカルフラックス、イオンフラックス比も10~1程度であるので、イオンアシスト反応が主なエッチング反応と考えられる[11,12]。ただし、ガスパフ・プラズマ源では、プラズマ生成室のプラズマがノズルを介してビーム状に噴出されて、エッチング反応室でウエハに入射するシステムなので、通常のECR-RIEと比べると、ラジカル、イオン等の反応種の密度やウエハ入射種フラックスが異なっていると思われる。

第5章5.4節の図5-5で述べたように、プラズマ生成室とエッチング反応室の Cl_2 、Cl、 Cl^+ の発光強度の時間分解測定から、プラズマ生成室は通常のECRプラズマの圧力依存性に従って時間変化しているように見える。しかしプラズマ反応室では、圧力が減少しているタイミングに Cl_2 、Cl、 Cl^+ の発光強度が増加や飽和する傾向を示し、しかも常にCl、 Cl^+ の発光強度が Cl_2 より強いので、通常のECRプラズマと比べてプラズマ中の Cl_2 分子密度が小さく、ラジカル(Cl)密度やイオン密度が大きいと思われる。さらにノズルからプラズマが噴出してドリフト速度を持ってウエハに入射しているので、ウエハ入射のラジカルフラックスやイオンフラックスは、更に大きくなってエッチング反応に寄与していると思われる。つまりノズルから噴出してウエハに入射するイオンやラジカルがエッチング(イオンアシスト反応エッチング)に大きく影響していると考えられる。

均一なエッチング速度分布が得られるノズル板の孔の配置やノズル板とステージ距離を検討するため、ノズル板から噴出してウエハ上に入射するイオンフラックス分布を、次の2つの仮定をしてシミュレーションを行い検討した。

仮定1:プラズマはプラズマ生成室内において均一である。

仮定2:それぞれのノズル孔からウエハに入射するイオンフラックスは余弦則に従う。

図6-4(b)は図6-4(a)に対応したシミュレーション結果であり、両者の分布は良く似ていることがわかり、ノズル孔の配置やノズル板とステージ間距離を変えても、同様の傾向が得られた。このシミュレーション手法を用いてノズル孔の配置を図6-5のように最適化することで、図6-6に示すエッチング速度の面内分布が得られた。図に示すように、8インチウエハにおいて、5%以下の均一なエッチング速度分布が得られた。

また静電チャックステージを外し、ウエハに入射する位置でのイオンフラックス量をプローブ法で評価した結果を図6-7に示す。中心から300mm径の広い範囲でほぼ一定のイオン飽和電流値が得られ、300mm径ウエハ対応のエッチングの可能性を示した。

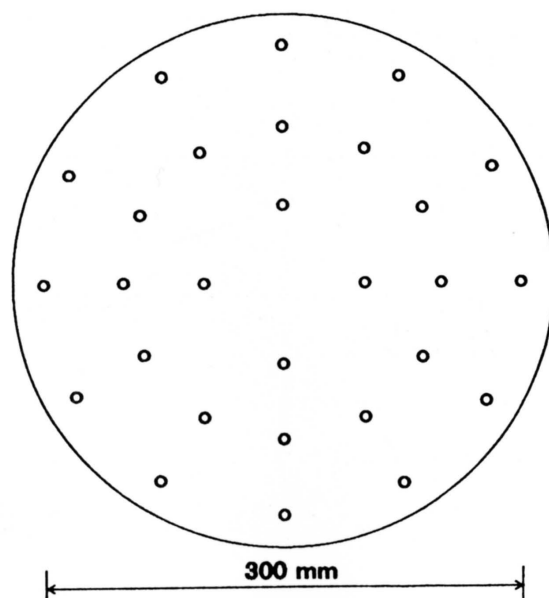


図 6-5. 最適化されたノズル孔の配置

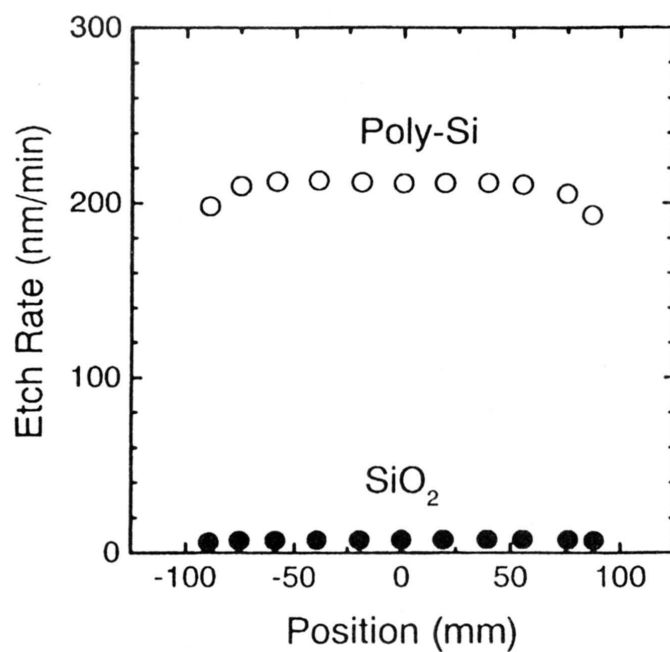


図 6-6. エッチング速度の径方向分布

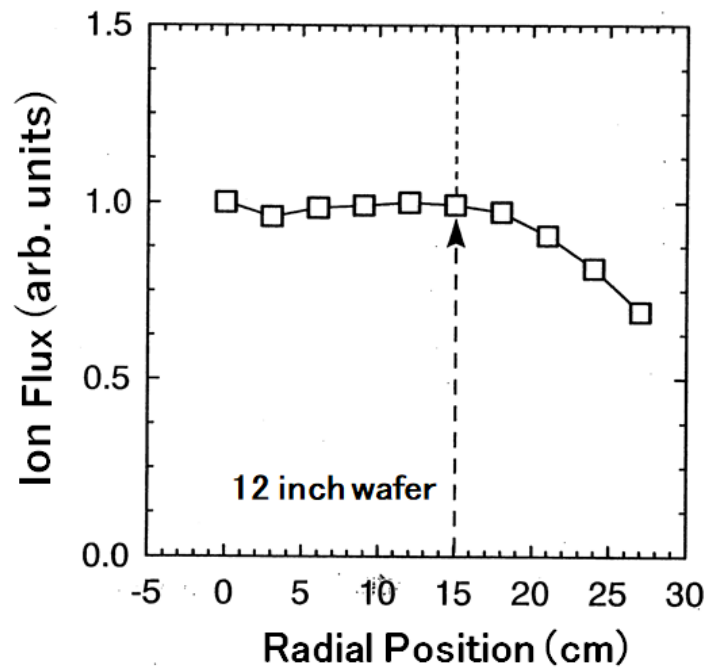


図 6-7. 基板入射イオンフラックスの径方向分布

6.3.2 エッチング速度と選択比

ICP プラズマ源の動作条件、エッチング反応室内の圧力およびステージに印加する RF バイアスパワーなどの実験条件はポリシリコンのエッチング速度や対酸化膜選択比等のエッチング特性に影響を与える。図 6-8 にエッチング速度に対する ICP プラズマ源の RF パワー依存性を示す。ここでは、5 巻きのヘリカル・コイルをアンテナとして用いた。また、ステージに印加する RF パワーを 50W と固定し、ステージ温度を -10°C に保った。その他の実験条件は 6.2 節で述べたものと同じである。ポリシリコンのエッチング速度は RF 電力を 800 W から 1800 W へ増加させると 100 nm/min から 270 nm/min へ増加する。一方、酸化膜のエッチング速度は RF 電力の増加に伴い単調に増加する。その結果、5%以内の均一性を保ったまま、選択比は 30 から 20 へ低下する。

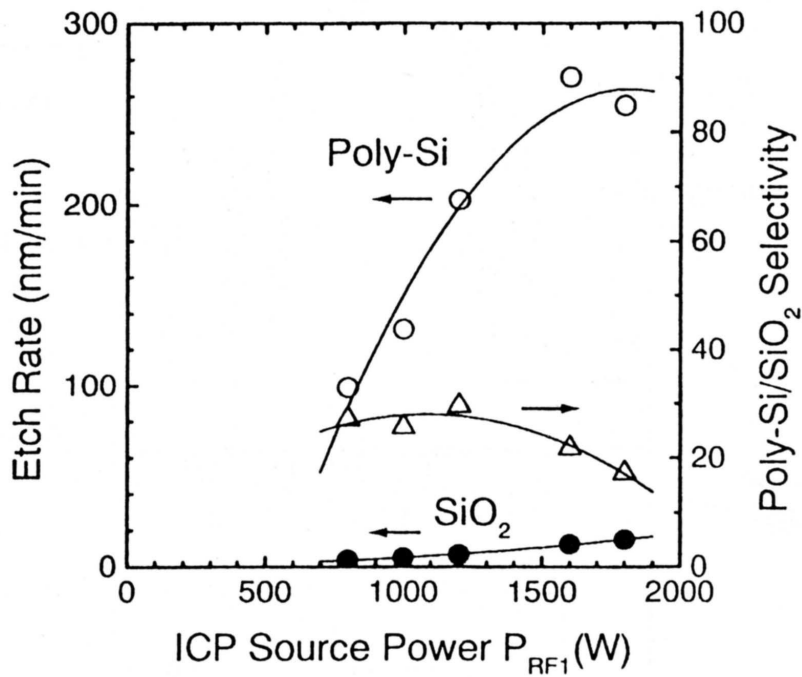


図 6-8. ICP パワー依存性

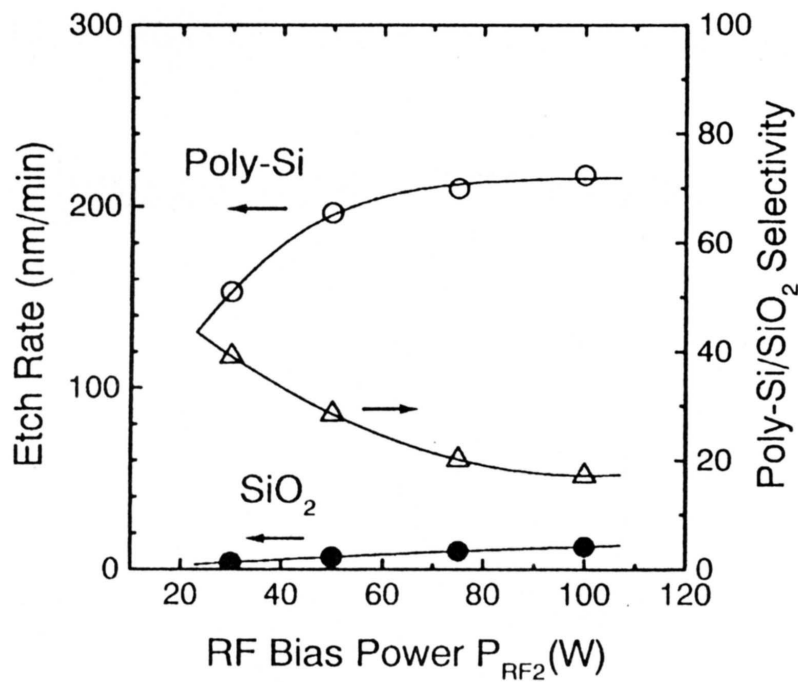


図 6-9. RF バイアスパワー依存性

図 6-9 にエッチング速度の RF バイアスパワー依存性を示す。ICP プラズマ源の RF パワーを 1200 W として、ステージに接続されている RF 電源の電力を 30 W から 100

Wまで変化させた。その他の条件は、図6-8と同様である。ポリシリコンのエッチング速度はRF電力を30Wから70Wまで増加させると増加し、70W以上で飽和する傾向を示した。なお、RF電力を30Wから100Wまで増加させると、基板に印加される V_{pp} の測定値も線形に増加し、酸化膜のエッチング速度は均一性5%でRF電力の増加とともに増加する傾向を示し、RF電力30Wの場合、高選択比40および高異方性形状のエッチングが実現できた。

また一般によく知られているように、塩素プラズマへの酸素添加により選択比は改善される[13]。そこで、ガスパフ・プラズマ源を用いて塩素/酸素プラズマによるエッチング特性について調べた。この実験では、塩素ガスを平均流量100 sccmでガスパフ・バルブを介してプラズマ生成室に導入し、酸素ガスを定常状態でエッチング反応室に導入した。図6-10にポリシリコンと酸化膜のエッチング速度に対する酸素添加依存性を示す。ここでは、エッチング反応室の平均圧力を3mTorrとし、ICPプラズマ源のRF電力を1200Wにした。その他の条件は図6-8と同様である。

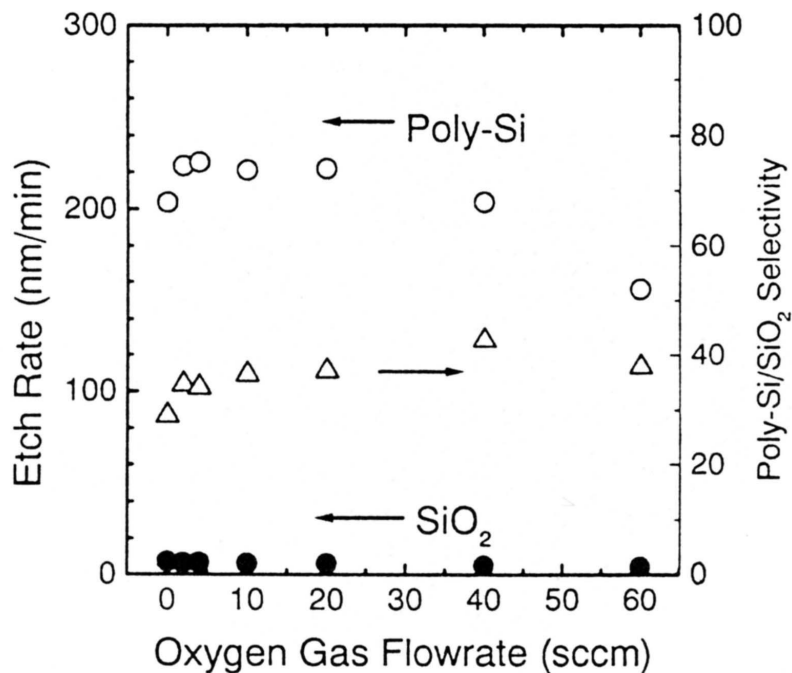


図6-10. 酸素添加依存性

ポリシリコンのエッチング速度は酸素を2sccmまで加えると増加し、それ以上加えると緩やかに減少する。一方、酸化膜のエッチング速度は酸素添加により単調減少する。

結果として、酸素添加量とともに選択比は増加し、酸素を 45sccm 添加したときに、選択比は 45 になる。さらに、ICP プラズマ源の RF 電力を 1600 W にした場合、同じ酸素添加量で 54 の選択比を得た。

6.3.3 エッチング形状

図 6-11 に 8 インチウエハ上のポリシリコンエッチング速度のパターンサイズ依存性を示す。パターンサイズは 0.1-1 μm であり、エッチング速度は規格化している。また、ICP プラズマ源の RF 電力は 1200W であり、その他のエッチング条件は図 6-8 と同様である。図中の○はウエハ中心、△はウエハ周辺におけるエッチング速度を指す。図より、ウエハ中心と周辺におけるエッチング速度はほぼ等しく、均一な特性が得られた。また、両者とも、0.1 μm パターンと 1 μm パターンのエッチング速度の比は 95 % 以上であり、RIE-lag 効果が小さいエッチングが実現できている。

同様に、単結晶シリコンのエッチング速度に対するパターンサイズ依存性や、ICP プラズマ源やステージに印加する RF パワーを変化させた場合のポリシリコンのエッチング速度のパターンサイズ依存性も同じマスクを用いて調べた。図 6-12 に示すように、単結晶シリコンのエッチング速度は、20%程度低下し約 160nm/min になるが、0.1-1 μm のパターンサイズにおいてほとんど一定であり、パターンサイズ依存性は、ほとんど見られなかった。これらの実験結果より、ガスパフ・プラズマを用いた大口径エッチングプロセスは均一性良く、RIE-lag 効果が小さく、将来のエッチング技術に適していると考えられる。

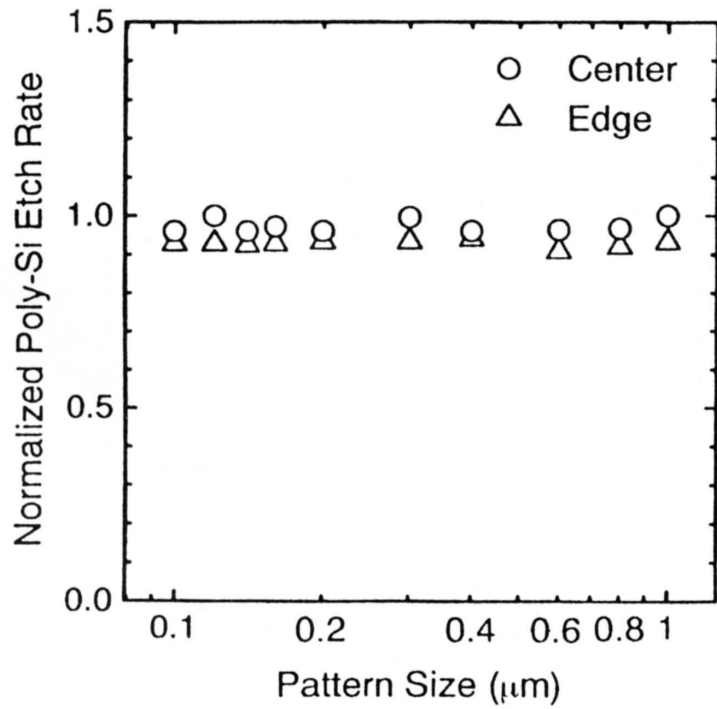


図 6-11. 規格化されたエッチング速度のパターンサイズ依存性

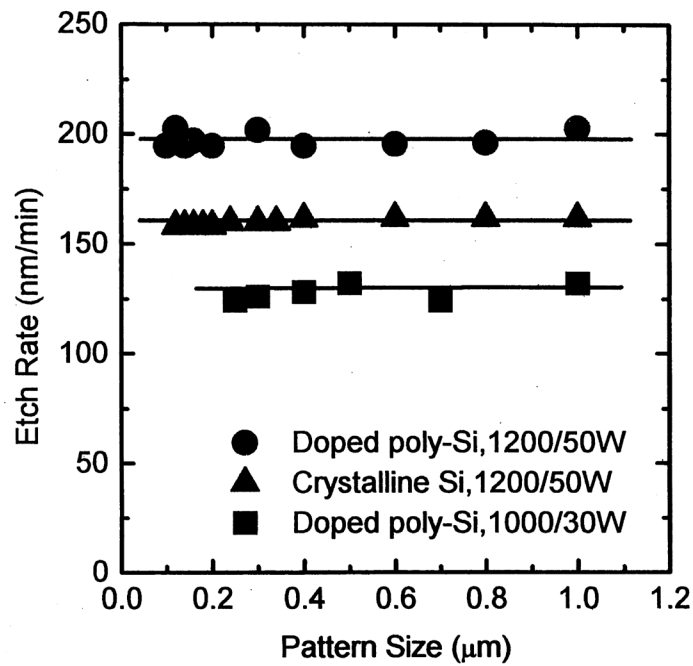


図 6-12. 単結晶シリコンのエッチング速度のパターンサイズ依存性

図 6-13 に 0.1 μm 幅の微細パターンにおけるポリシリコンのエッチング形状の断面 SEM 写真を示す。エッチング条件は図 6-11 と同様であり、50 % のオーバーエッチングを行っている。写真より異方性形状が得られているとともに、サイドエッチやノッチング現象は見られない。

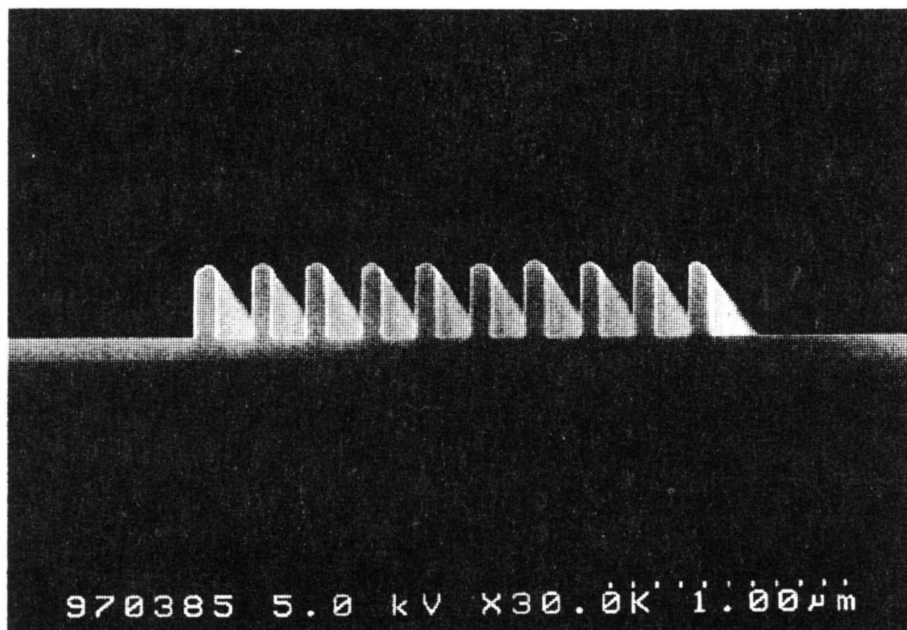


図 6-13. エッチング形状 SEM 写真(パターン幅 0.1 μm)

6.3.4 プラズマ照射ダメージ

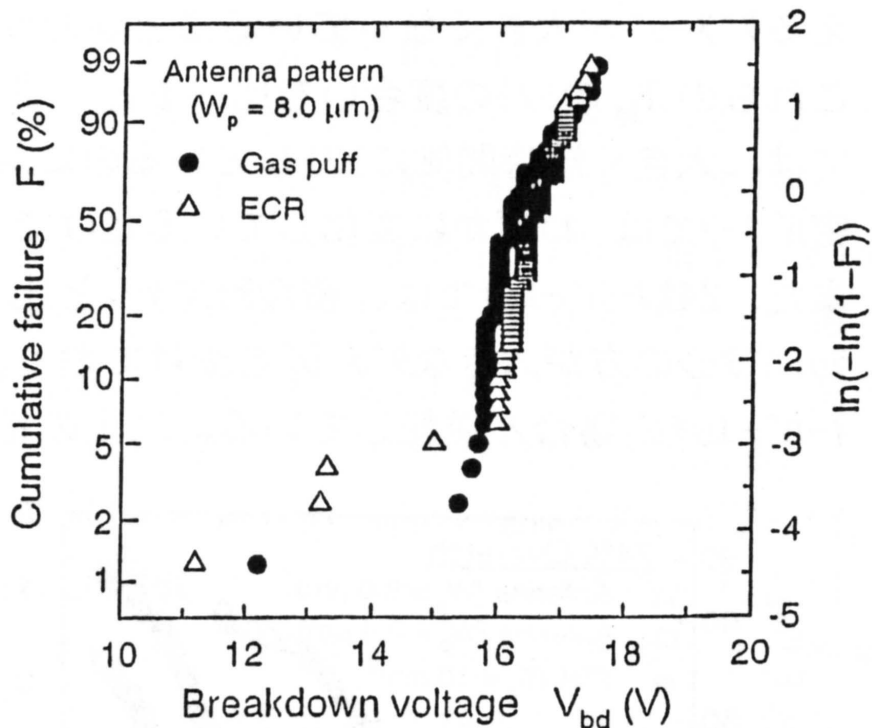


図 6-14. 破壊電圧 V_{bd} のワイブル分布.

プラズマエッチングによるダメージ評価として、ダメージ評価用 MOS キャパシタ・サンプルを大口径ガスパフ・プラズマ装置と、ノッチング現象を改善してデバイス適用中の高性能 ECR-RIE を用いてエッチングをおこなった。図 6-14 に $8\mu\text{m}$ のアンテナパターンの両者の破壊電圧 V_{bd} のワイブル分布を示す。この評価サンプルのゲート酸化膜厚は 10nm であり、オーバーエッチングは 20% である。全体的に、ガスパフ・プラズマの V_{bd} は ECR-RIE の場合に比べ $0.1\text{--}0.2\text{ V}$ 低い傾向にある。しかし、ECR-RIE の場合、 V_{bd} が特に低いチップがいくつか見られたのに対し、ガスパフ・プラズマではそのようなサンプルはほとんど見られなかった。また、密パターンでも同様な結果が得られた。以上の結果から、ガスパフ・プラズマ源によるエッチングプロセスは圧力変動を伴うパルスプロセスであるものの、高性能 ECR-RIE と比較して同程度以下のダメージであり、新たなダメージ等の課題は見られなかった。

6.4. まとめ

本章では、多孔のノズル板を備えたガスパフ・プラズマ源によるパルス塩素プラズマを用いてポリシリコンのエッチングを行い、その特性について調べた。ウエハに入射するイオンフラックス分布をシミュレーションにより調べ、ノズル板の孔の配置を最適化することで、8 インチウエハ面内のエッチング速度の均一性を改善した。本実験により、ポリシリコンのエッチング速度は約 200 nm/min、対酸化膜の選択比は 40 以上、8 インチウエハ面内の均一性は 5%以内の結果を得た。また、0.1 μm パターンサイズまでの微細パターンのポリシリコンのエッチングを行い、異方性形状を得るとともにサイドエッチおよびノッチング現象無しのエッチングを実現し、8 インチウエハ面内において RIE-lag が小さいことも明らかにした。またガスパフ・プラズマによるエッチングダメージ評価は、高性能 ECR-RIE と同程度以下であり、新たな課題は見られなかった。

これらのガスパフ・プラズマ源による良好なエッチング特性は将来の大口径・高精度エッチング技術開発に有望であると考えられる。しかし今後、実デバイスを対象にガス種やガス制御方法の最適化等のプロセス開発やデバイス適用の研究開発とともに、ガスパフ・プラズマ源の再現性や長期安定性、ゴミ発生などの発塵特性の把握と対策実現などの実用化開発が必要である。

一方、ガスパフ・プラズマ源は基板バイアス無しでエッチングできる特徴や、パルスガス制御によってエッチング速度を高精度に制御できる可能性があるので、ポリシリコンゲート加工以外に GaN などのエッチングダメージが課題である光・高周波デバイスへの適用や量子デバイスで必要になる原子層エッチングへの適用等の可能性が考えられる。

参考文献

1. N. Fujiwara, T. Maruyama, M. Yoneda, K. Tukamoto and T. Banjo, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2164 (1994) .
2. H. Ootera, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 4276 (1994) .
3. G. S. Hwang and K. P. Giapis, J. Vac. Sci. Technol. B15, 70 (1997).
4. K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 6109 (1993).
5. K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 6013 (1994).
6. T. Oomori, M. Taki. K. Nishikawa, H. Ootera, and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 2101 (1995) .
7. T. Oomori, M. Taki. K. Nishikawa, H. Ootera, and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 6809 (1995).
8. T. Oomori, M. Taki. K. Nishikawa, and H. Ootera, in Abstracts of the 43rd National Symposium of the American Vacuum Society(1996) p. 10.
9. H. Ootera, M. Taki, K. Shintani, K. Nishikawa and T. Oomori, Proc. 19th Sym. Dry Process (1997) p. 51.
10. 友久、滝、新谷、大寺、大森、第 56 回半導体集積回路技術シンポジウム(1999) .
11. K. Ono, M. Tuda, H. Ootera and T. Oomori, J. Pure Appl. Chem., 66, 1327 (1994) .
12. K. Ono, M. Tuda, K. Nishikawa, T. Oomori and K. Namba, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 4424 (1994).
13. S. C. McNevin, J. Vac. Sci. Technol. B8, 1185 (1990).

第7章

まとめ

7.1 研究のまとめ

超大規模集積回路(ULSI: Ultra Large Scale Integrated Circuit)、DRAM(Dynamic Random Access Memory)をはじめとする電子デバイスにおいて、現在、回路パターンを高精度に加工するために広く利用されている低気圧・高密度プラズマによるプラズマエッチング現象を明らかにして、今後必要になる10nmレベル以下の回路パターンをより高精度に加工するためエッチング技術を実現することが今後の高集積回路 (SoC: System on Chip) 実現に必須である。

本研究では、低気圧・高密度プラズマエッチング現象解明するため、ECR 放電による塩素プラズマによるポリシリコンゲート加工を例に、反応性プラズマにも適用できる電氣的、光学的プラズマ計測・診断法を実現し、プラズマ内のイオン、ラジカルの密度、温度、基板入射エネルギー等の状態を明らかにした。さらに、ECR エッチングリアクター内のモデル化を試みた。また、現象解明時に明らかになった微細パターン内のエッチング形状異常現象(ノッチング現象)の評価と発生機構を明らかにし、その解決策としてプラズマの低温度化、プラズマのビーム状化が有効であることを実験とシミュレーションから実証した。

これらの結果を踏まえて、今後のプラズマエッチング技術の高性能化の提案として、電子温度をほとんど上げない電離方法としてレーザー励起リドベルグ(Rydberg)原子を利用した電離方法を提案し低速のイオンビーム発生を実証した。本方式により、エッチングで重要な役割を演じている Si や O、N、Cl、Br などの原子の低電子温度でのイオンビーム化や、SF₆ や Cl₂ のようなエッチング用反応性分子の負イオンビーム化による高性能エッチングへの応用が可能になると考えられる。またガスパフ・プラズマ源を用いたエッチング技術を提案し、ビーム状プラズマによりエッチング速度のパターン依存性のほとんど無い高精度エッチング特性と微細パターン内のノッチング現象も抑え

られることを実証した。あわせて 300mm 径ウエハ対応のマルチノズルを用いたガスパフ・プラズマ・エッチングリアクターを開発し、ポリシリコンプロセスに適用し、低ダメージ性とエッチング特性の低パターンサイズ依存性を実証した。

7.2 将来への課題

本論文では、0.1 μm レベルの ULSI 世代の高異方性・高精度エッチング技術として期待される ECR 放電塩素プラズマによるポリシリコンエッチング技術の現象解明と解決方策を提案したが、現在でも大規模集積回路への微細化の要求はとどまることなく 10nm 以下、数 10 以上のアスペクト比の高精度加工が要求され[1]、プラズマエッチング現象の深い理解無くして効率的なプロセス開発は難しくなっている。

前章で述べたガスパフ・プラズマ源による良好なエッチング特性は将来の大口径・高精度エッチング技術開発に有望であると考えられるが、まだ原理実証レベルであり、詳細なエッチング機構の解明は未着手であり、高性能プロセス実現の研究開発も基礎検討のみであり、更なる研究開発が必要である。例えば、プロセスガス種やガス種の供給方法をガスパフ・バルブのみで行うのではなく、多様な組み合わせを用いることによる高性能化が考えられる。一例としてガスパフ・バルブに Ar 等の希ガスのみを供給して、ドリフト速度を有する低速のイオンビーム源として用い、 Cl_2 等の反応性ガスはエッチング反応室に直接導入して微細パターン表面の反応性ガス分子の吸着量を制御しつつ、ガスパフ・プラズマ源からの低速イオンビームにより、ほぼイオンアシスト反応を主反応にしてエッチングを行って制御性を挙げられる可能性がある。

また、今後のガスパフ・プラズマ源の実用化の課題としては、実デバイスを対象にガス種やガス制御タイミング等の最適プロセスの確立と実デバイス適用の実証開発に加え、半導体装置にはまだ実用化されていないパルスプロセスであるので、ガスパフ・プラズマ源の再現性や長期安定性、ゴミ発生などの発塵特性の詳細な把握等の量産性評価や量産性実現のための実用化開発が必要である。

一方、ガスパフ・プラズマ源はプラズマのビーム化によって微細パターン内のノッチング現象などのチャージング現象を抑制する特徴や、基板バイアス無しでエッチングできる特徴があるので、ポリシリコンゲート加工以外にもプラズマダメージが課題である

GaN などの化合物デバイスへの適用が期待される。またパルスプロセスであるので、パルスガス制御によってエッチング速度を高精度に制御して原子層レベルの加工ができる可能性があるため、今後の量子デバイス等で必要になる原子層エッチングへの適用等が考えられる。

また、今後のデバイスからの高性能エッチングの要求答えるため、エッチング現象解明の更なる高度化と、この理解を踏まえたエッチングリアクタ・プロセスの提案が必要である。例えば、プラズマエッチング現象を微細な凹凸(微細で高アスペクト比のホールや配線構造)を持つウエハ表面を、流れのある半密閉系の反応性弱電離プラズマで表面加工する系と考える。次にリアクターの外部制御パラメータのみを考えるのではなくウエハ微細構造表面の吸着・反応・脱離による反応粒子も考慮して、リアクター内のプラズマ、シース内の現象をプラズマ診断や表面分析技術、個別現象のモデリングや統合シミュレーションの技術を取り入れて総合的にエッチング現象を解明する。そして、できる限り定量的にエッチング技術開発の方向性を示すことが重要である。これらの現象理解から例えば、エッチング現象の主要パラメータであるプロセスガス供給量やウエハ温度、基板入射イオンフラックス量等をパルスプロセスによって精度よく制御する新しいエッチングリアクタ・プロセスが考えられる。

具体的な課題としては、既に研究が一部行われているが[2-3]、エッチング特性(形状、エッチング速度、選択比等)が得られる現象の機構解明を進め、主要要因を明らかにして実エッチング特性を表現できる形状シミュレーション技術の研究がある。このために必要な微細な凹凸を持つウエハの表面反応、吸着・離脱反応過程をプラズマシース内の反応と微細凹凸内のイオン、電子、ラジカル、反応性粒子の反応状況の高精度な計測・診断技術と各反応現象を解明する基礎研究も重要と考えられる。これに加えて、実際のプラズマエッチング装置開発やエッチングプロセス開発では、膨大な量のプロセス試作を繰り返して量産プロセスを実現している現状を改善する必要がある。エッチング装置に例えばプラズマリアクター内のリアルタイムのプラズマ状態の計測診断や、ウエハの加工形状をモニターする計測を行って得られる、多くのリアルタイムの状態パラメータと従来からの外部制御パラメータの多くのデータから、最適プロセス条件を効率よく見出すデータ処理が重要になると考えられる。これらの制御研究を

プラズマエッチングの研究者だけでなく、データ処理や制御や計測・診断の研究者を巻き込んで複数の視点からの大きな連携研究を進める形が必要になると考えられる。

また、高集積化、高性能化のため微細加工に加え、Si 以外の材料を用いた新しいデバイス構造開発が必要になり、MRAM 等の磁性材料やゲート絶縁膜やキャパシタの高誘電率材料の微細加工技術の研究や、Si 以外の次世代半導体として考えられている GaN や SiC 等の次世代半導体を対象としたプラズマエッチング技術への展開も重要と考えられる。

またプラズマ技術は半導体以外にも構造物やフィルム等の材料の高機能化、高性能化を実現するための表面処理や、オゾン処理のように材料の改質や高性能化のための化学処理や材料創製、またプラズマ殺菌のような医療、農業など他分野への活用が広がってきている。プラズマの応用を広げる研究開発とこれら応用分野で起きている現象の解明を進めて、更なる性能の向上、応用分野の拡大を進める研究も益々重要になると考えられる。

参考文献

1. <https://irds.ieee.org/editions>: **IRDS 2021** 年版.
2. 斧高一、江利口浩二: プラズマ・核融合学会誌 Vol.85, No.4, pp.165-176 (2009).
3. 石川健治, 竹田圭吾: プラズマ・核融合学会誌 Vol.97, No.9, pp.508-510 (2021).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、論文をまとめるきっかけを与えていただき、終始暖かく丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学低温プラズマ科学研究センター 堀 勝教授に心より深く感謝いたします。また、本論文に適切なお助言と親切丁寧なご指導を戴きました名古屋大学大学院 豊田浩孝教授、名古屋大学大学院 大野哲靖教授、名古屋大学低温プラズマ科学研究センター 関根誠特任教授、京都大学大学院 江利口浩二教授に深く感謝いたします。

また本論文の作成の機会を与えていただいた三菱電機株式会社 常務取締役開発本部長 佐藤智典博士に厚く御礼申し上げます。

本論文は1980年から2000年の間に三菱電機株式会社にて行った研究成果をまとめたものであり、この間、本研究の遂行に際し、幅広い分野での研究活動に対するご支援、ご鞭撻を頂きました三菱電機株式会社 社友 尾形仁土博士、国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 理事長(元三菱電機株式会社 代表執行役員副社長) 久間和夫博士、三菱電機株式会社 特任技術顧問 堤和彦博士、元三菱電機株式会社 開発本部長 岩本雅民博士、元三菱電機株式会社 中央研究所 新田東平博士、村井裕博士、笹尾博之博士、浜野末信氏、元三菱電機株式会社 半導体基礎研究所 所長 阿部東彦博士、植田至宏博士、難波敬典氏、元三菱電機株式会社 先端技術研究所 松井安次博士、佐藤真一博士、故佐藤一直博士に心より感謝いたします。

また、本研究にご支援を賜りました元三菱電機株式会社 北伊丹製作所 西本章氏、鷲谷明宏氏、豊田正人氏、中本和男氏、元三菱電機株式会社 ULSI 開発研究所 西岡久作博士、米田昌弘博士、藤原伸夫博士、元三菱電機株式会社 福岡製作所 番條敏信氏、江島泰造氏、関谷秀徳氏、奥康二氏、澤井久晴氏、生島賢之博士に深く感謝いたします。

研究に関して有意義な議論と数多くの御協力と支援を賜りました元同僚の京都大学名誉教授(元三菱電機株式会社 先端技術総合研究所) 斧高一博士、元三菱電

機株式会社 中央研究所 藤田重人博士、元三菱電機株式会社 半導体基礎研究所 花崎稔氏、楠見嘉宏氏、元三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 大寺廣樹氏、滝正和氏、芝野照夫氏、津田睦博士、三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 西川和康博士、仲村恵右氏、長永隆志博士、友久伸吾氏、新谷賢治氏に心から感謝いたします。

また、本研究の期間中終始有益な御討論とご協力をいただいた三菱電機株式会社 先端技術総合研究所、情報技術総合研究所、旧同社 ULSI 開発研究所、旧同社北伊丹製作所、旧同社福岡製作所の各位に深く感謝いたします。

最後に、終始精神的支えになり本論文の完遂を支援してくれた家族に深く感謝いたします。

業績リスト

論文目録

I. 学会誌等(筆頭論文)

(発表した論文)

	論文題目	公表の方法及び時期	著者
1	Laser-produced-plasma-initiated intense pulsed ion-beam generator	Jpn. J. Appl. Phys., pp. L728-L730 (1980).	Tatsuo Oomori, Makoto Katsurai, Tadashi Sekiguchi
2	Optical observation of self-gas-flow in GCB	IEEE Trans. Power App. Systems, PAS-102, pp. 1408-1413 (1983).	Tatsuo Oomori, Suenobu Hamano, Hiroyuki Sasao, Yoshihiro Ueda, Yutaka Murai
○ 3	Ion beam generation by field ionization of laser-excited Rydberg atoms	Appl. Phys. Lett., 50, pp. 77-73 (1987).	Tatsuo Oomori, Kouichi Ono, Shigeto Fujita, Yutaka Murai
○ 4	Generation of pure ion beams by field ionization of laser-excited Rydberg atoms	J. Appl. Phys., 64, pp. 1619-1624 (1988).	Tatsuo Oomori, Kouichi Ono, Yutaka Murai
○ 5	Generation of pure Gallium ion beams by field ionization of laser-excited Rydberg atoms	Nucl. Instr. and Meth., B37/38, pp. 124-127 (1989).	Tatsuo Oomori, Kouichi Ono, Yutaka Murai
○ 6	Electrical and optical measurements of electron cyclotron resonance discharges in Cl ₂ and Ar	J. Vac. Sci. Technol., A9, pp. 722-726 (1991).	Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda, Hiroki Ootera, Kouichi Ono
○ 7	Anisotropic Etching of n ⁺ -Polysilicon Using Beam Plasmas Generated by Gas Puff Plasma Sources	Jpn. J. Appl. Phys., 34, pp. 2101-2106 (1995).	Tatsuo Oomori, Masakazu Taki, Kazuyasu Nishikawa, Hiroki Ootera, Kouichi Ono
○ 8	Etching for 0.15- μ m-Level Patterns with Low Microloading Effect Using Beam Plasmas Generated by Gas Puff Plasma Sources	Jpn. J. Appl. Phys., 34, pp. 6809-6814 (1995).	Tatsuo Oomori, Masakazu Taki, Kazuyasu Nishikawa, Hiroki Ootera

I. 学会誌等(共著論文)

	論文題目	発表雑誌の名称、発表年月日	著者
○ 1	Plasma chemical view of magnetron and reactive ion etching of Si with Cl ₂	Jpn. J. Appl. Phys., 29, pp. 2229-2235 (1990).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Minoru Hanazaki
○ 2	Measurements of the Cl atom concentration in radio-frequency and microwave plasmas by two-photon laser-induced fluorescence: relation to the etching of Si	J. Vac. Sci. Technol. A10, pp. 1071-1079 (1992).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda, Keisuke Namba
○ 3	Measurements of the Cl atom concentration in RF chlorine plasmas by two-photon laser-induced fluorescence	Jpn. J. Appl. Phys., 31, pp. L269-L272 (1992).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda
4	Chemical Kinetics of Chlorine in Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching of Si	Jpn. J. Appl. Phys., 33, pp. 4424-4432 (1994).	Kouichi Ono, Mutumi Tuda, Kazuyasu Nishikawa, Tatsuo Oomori, Keisuke Namba
5	Electron cyclotron resonance plasma etching of Si with Cl ₂ : plasma chemistry and mechanisms	J. Pure Appl. Chem., 66, pp. 1327-1334 (1994).	Kouichi Ono, Mutumi Tuda, Hiroki Ootera, Tatsuo Oomori
○ 6	Simulation of Ion Trajectories near Submicron-Patterned Surface Including Effects of Local Charging and Ion Drift Velocity toward Wafer	Jpn. J. Appl. Phys., 33, pp. 4276-4280 (1994).	Hiroki Ootera, Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda, Keisuke Namba
7	Platinum etching in Ar/O ₂ mixed gas plasma with a thin SiO ₂ etching mask	J. Vac. Sci. Technol. A16, pp. 502-508 (1998).	Teruo Shibano, Keisuke Nakamura, Tatsuo Oomori
8	Etching of (Ba, Sr)TiO ₃ film by chlorine plasma	J. Vac. Sci. Technol. A18, pp. 2080-2084 (2000).	Teruo Shibano, Takashi Takenaga, Keisuke Nakamura, Tatsuo Oomori
9	High-power lasing on the NeI 540.0-nm line in electron beam generated plasmas	Appl. Phys. Lett., 49, pp. 239-241 (1986).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Shigeto Fujita
10	Early-time behavior of spectral emissions from the interaction of intense relativistic electron beams with initially neutral gases	J. Appl. Phys., 63, pp. 4392-4396 (1988).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Shigeto Fujita
11	Impurity accumulation spectroscopically observed during ion cyclotron resonance frequency heating experiments in the JIPP T-II-U tokamak	Phys. Rev. A, pp. 1328-1337 (1986).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Yoshihiro Ueda, Kuninori Sato, Kazuo Toi, Tetsuo Watari, Isamu Ogawa, Kazuo Kawahata, Ritoku Ando, Yoshiaki Kawasumi, Nobuaki Noda, Shugo Tanahashi

論文題目	発表雑誌の名称、発表年月日	著者
12 An Electrostatic-Discharge (ESD) Protection Device with Low Parasitic Capacitance Utilizing a Depletion-Layer-Extended Transistor (DET) for RF CMOS ICs	Jpn. J. Appl. Phys., 42, pp. 2077-2081 (2003).	Takahiro Ohnakado, Satoshi Yamakawa, Akihiko Furukawa, Kazuyasu Nishikawa, Takaaki Murakami, Yasushi Hashizume, Kazuyuki Sugahara, Jun Tomisawa, Noriharu Suematsu,, Tatsuo Oomori
13 A 0.8-dB insertion-loss, 17.4-dBm power-handling, 5-GHz transmit/receive switch with DETs in a 0.18- μ m CMOS process	IEEE Electron Device Letters, 24 , pp. 192-194 (2003).	Takahiro Ohnakado, Satoshi Yamakawa, Takaaki Murakami, Akihiko Furukawa, Kazuyasu Nishikawa, Eiji Taniguchi, Hiro-omi Ueda, Masayoshi Ono, Jun Tomisawa, Yoshikazu Yoneda, Yasushi Hashizume, Kazuyuki Sugahara, Noriharu Suematsu, Tatsuo Oomori
14 21.5-dBm Power-Handling 5-GHz Transmit/Receive CMOS Switch Realized by Voltage Division Effect of Stacked Transistor Configuration with Depletion-Layer-Extended Transistors (DETs)	IEEE J. of Solid-State Cir., vol39, pp. 1209-1213 (2004).	Takahiro Ohnakado, Satoshi Yamakawa, Takaaki Murakami, Akihiko Furukawa, Eiji Taniguchi, Hiro-omi Ueda, Noriharu Suematsu, Tatsuo Oomori
15 4H-SiC Power Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors and Schottky Barrier Diodes of 1.7kV Rating	Jpn. J. Appl. Phys., 48, pp. 3731-3736 (2009).	Naruhisa Miura, Shohei Yoshida, Yukiyasu Nakao, Yoshinori Matsuno, Ken-ichi Kuroda, Shoyu Watanabe, Masayuki Imaizumi, Hiroaki Sumitani, Hidekazu Yamamoto, Tatsuo Oomori

II. 国際会議

	論文題目	発表雑誌の名称、発表年月日	著者
1	Pure ion beam generation by field ionization of laser-excited Rydberg atoms	Proceedings of the 11th Symposium on ISAT'87, Tokyo, pp. 125-128 (1987).	Tatsuo Oomori, Kouichi Ono, Shigeto Fujita, Yutaka Murai
2	Electrical and optical measurements of electron cyclotron resonance Cl ₂ plasmas: a relation to the Si Etching	1990 Proceedings of Symposium on Dry Process Tokyo, pp. 89-92 (1990).	Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda, Hiroki Ootera, Kouichi Ono
3	Electrical and optical measurements of ECR discharges in Cl ₂ and Ar	37th Annual Symposium of American Vacuum Society Toront 1990, 154 (1990).	Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda, Hiroki Ootera, Kouichi Ono
4	Anisotropic Etching of n ⁺ -doped Polysilicon Using Beam Plasmas Generated by Gas Puff Plasma Sources	Proceedings of the 16th Symposium on Dry Process, (DPS-16, Nov. 10-11, 1994) pp. 21-26 (1994).	Tatsuo Oomori, Masakazu Taki, Kazuyasu Nishikawa, Hiroki Ootera
5	Etching for 0.15μm Level Patterns with Low Microloading Effect Using Beam Plasmas Generated by Gas Puff Plasma Sources	Proceedings of 8th International microprocess conference (1995) pp. 152-153 (1995).	Tatsuo Oomori, Masakazu Taki, Kazuyasu Nishikawa, Hiroki Ootera
6	Fine pattern etching by parallel plate type reactor in low operating pressure using plasma transport from gas puff plasma source	43rd Annual Symposium of American Vacuum Society Philadelphia 1996, PS1-MoM8 (1996).	Tatsuo Oomori, Masakazu Taki, Kazuyasu Nishikawa, Hiroki Ootera
7	Plasma chemical view of magnetron and reactive ion etching of Si with Cl ₂	3rd Microprocess Conference Chiba 1990, pp. 122-123 (1990).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Minoru Hanazaki
8	Measurements of the Cl atom concentration in RF and microwave chlorine plasmas by two-photon laser-induced fluorescence	Proceedings of the International Seminar on Reactive Plasmas Nagoya 1991, pp. 465-468 (1991).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda
9	Measurements of the Cl atom concentration in RF and microwave plasmas by two-photon laser-induced fluorescence: relation to the etching of Si	38th Annual Symposium of American Vacuum Society Seattle 1991, 93 (1991).	Kouichi Ono, Tatsuo Oomori, Mutumi Tuda, Keisuke Namba
10	Chemical Kinetics of Chlorine in Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching of Si	Proceedings of the 2nd International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-2, Jan. 19-21, 1994, Yokohama, Japan) p.597 (1994).	Kouichi Ono, Mutumi Tuda, Kazuyasu Nishikawa, Tatsuo Oomori, Keisuke Namba
11	Fourier Transform Infrared Diagnostics of Reaction Products during Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching of Si in Cl ₂	Proceedings of International Symposium on Plasma Chemistry 1995, Vol. 1, pp. 337-342 (1995).	Kouichi Ono, Kazuyasu Nishikawa, Mutumi Tuda, Tatsuo Oomori

論文題目	発表雑誌の名称、発表年月日	著者
12 Etching Characteristics of 0.1- μ m-Level Patterns by Gaspuff Plasma Source	Proceedings of the 19th Symposium on Dry Process (DPS-19, 1997, Tokyo) pp. 51-56 (1997).	Hiroki Ootera, Masakazu Taki, Kenji Shintani, Kazuyasu Nishikawa, Tatsuo Oomori
13 Etched Profile Distortion of Submicron Patterns Induced by Divergent Magnetic Field	Proceedings of the 14th Symposium on Plasma Processing (ICRP-3/SPP-14, 1997) pp. 482-483 (1997).	Hiroki Ootera, Masakazu Taki, Kazuyasu Nishikawa, Tatsuo Oomori
14 Optical and mass spectrometric measurements of RF planar discharges with CCl ₄ /O/He mixtures	Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., pp. 49-54 (1988).	Minoru Hanazaki, Kouichi Ono, Shigeto Fujita, Tatsuo Oomori, Yutaka Murai
15 Charge collector measurements in ECR plasmas	Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., pp. 131-136 (1988).	Hiroki Ootera, Mutumi Tuda, Tatsuo Oomori, Kouichi Ono, Yutaka Murai
16 Microprocessor-based interactive control system for plasma experiments	1984 International Conference on Industrial Electronics, Control and Instrumentation, Tokyo, Japan IECON'84, pp. 1227-1232 (1984).	Masatami Iwamoto, Tatsuo Oomori, Shinji Sato, Ichiro Kobayashi, Takefumi Narikawa, Tadanori Tsukamoto
17 A 1.4dB insertion-loss, 5GHz transmit/receive switch utilizing novel Depletion-layer-Extended Transistors (DETs) in 0.18 μ m CMOS process	Digest of Technical Papers of Symposium on VLSI Technology, (June 11-13, 2002) pp. 162-163 (2002).	Takahiro Ohnakado, Akihiko Furukawa, Masayoshi Ono, Eiji Taniguchi, Satoshi Yamakawa, Kazuyasu Nishikawa, Takaaki Murakami, Yasushi Hashizume, Kazuyuki Sugahara,, Tatsuo Oomori
18 Reduction of crosstalk noise between interconnect lines in CMOS RF integrated circuits	Proceedings of IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility, Vol. 2, (Aug. 19-23, 2002) pp. 866-870 (2002).	Hiroki Ootera, Kazuyasu Nishikawa, Satoshi Yamakawa, Tatsuo Oomori, Shinji Tanabe
19 Electrical Properties of High-k MIM Interlevel Capacitors Prepared for RF-CMOS Device Applications	Proceedings of Solid State Devices and Materials, (SSDM2002, Sept. 17-19, 2002, Nagoya, Japan) pp. 772-773 (2002).	Masayoshi Tarutani, Kenji Shintani, Takeshi Mori, Kazuyasu Nishikawa, Yasushi Hashizume, Satoshi Yamakawa, Hiroshi Takada, Tatsuo Oomori

論文題目	発表雑誌の名称、発表年月日	著者
20 An Electrostatic-Discharge (ESD) Protection Device with Low Parasitic Capacitance Utilizing a Depletion-Layer-Extended Transistor (DET) for RF-CMOS IC's	Proceedings of Solid State Devices and Materials, (SSDM2002, Sept. 17-19, 2002, Nagoya, Japan) pp. 142-143 (2002).	Takahiro Ohnakado, Satoshi Yamakawa, Akihiko Furukawa, Kazuyasu Nishikawa, Takaaki Murakami, Yasushi Hashizume, Kazuyuki Sugahara, Noriharu Suematsu, Tatsuo Oomori
21 A 0.8dB Insertion-Loss, 23dB Isolation, 17.4dBm Power-Handling, 5GHz Transmit/Receive CMOS Switch	Proceedings of IEEE Radio Frequency Integrated Circuits (RFIC) Symposium, (RFIC2003, June 8-10, 2003, USA) pp. 229-232 (2003).	Takahiro Ohnakado, Satoshi Yamakawa, Takaaki Murakami, Akihiko Furukawa, Kazuyasu Nishikawa, Eiji Taniguchi, Hiroomi Ueda, Masayoshi Ono, Jun Tomisawa, Yoshikazu Yoneda, Yasushi Hashizume, Kazuyuki Sugahara, Noriharu Suematsu, Tatsuo Oomori
22 Successful Development of 1.2kV 4H-SiC MOSFETs with Very Low On-Resistance of 5mΩcm ²	Proc. Int. Symp. Power Semiconductor Devices and Ics. 2006, pp. 261-264 (2006).	Naruhisa Miura, Keiko Fujihira, Yukiyasu Nakao, Tomokatsu Watanabe, Yoichiro Tarui, Shin-ichi Kinouchi, Masayuki Imaizumi, Tatsuo Oomori
23 TDDB Measurement of Gate SiO ₂ on 4H-SiC Formed by Chemical Vapor Deposition	Material Science Forum vols600-603, 2009, pp. 799-802 (2009).	Keiko Fujihira, Shohei Yosida, Naruhisa Miura, Yukiyasu Nakao, Masayuki Imaizumi, Tetsuya Takami, Tatsuo Oomori
24 Substantial Reduction of Power Loss in a 14kVA SiC-Inverter	Proceedings of Solid State Devices and Materials, (SSDM2009, Sendai, Japan) pp. 820-821 (2009).	Shuhei Nakata, Shin-ichi Kinouchi, Tetsuya Kitamura, Hiroaki Sumitani, Masayuki Imaizumi, Tetsuya Takami, Takeshi Oi, Tatsuo Oomori

Ⅲ. その他(技術解説)

論文題目	発表雑誌の名称、発表年月日	著者
1 ECR プラズマにおけるエッチング形状の異常とその改善方法	Semiconductor World vol.10, No.10, pp. 94-102 (1992).	大森 達夫、 藤原 伸夫、 豊田 正人、 江島 泰蔵
2 加工技術	塩崎忠編「強誘電体薄膜メモリ」、サイエンスフォーラム社、1995年6月.	大森達夫
3 高誘電体/電極材料エッチング技術	電子ジャーナル 半導体テクノロジー大全 2000年版.	大森達夫

Ⅲ. その他(特許)

発明考案名称	登録番号および登録年月日	発明者
1 イオン流生成装置	特許第2592453号、 1996.12.19.	大森 達夫、 斧 高一、 藤田 重人
2 イオン流生成装置	特許第2706071号、 1997.10.9.	大森 達夫、 斧 高一、 藤田 重人
3 プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法	特許第2942138号、1999. 6.18.	滝 正和、 大森 達夫、 西川 和康、 大寺 廣樹、 斧 高一、 植田 至宏
4 イオン流生成装置	特許第2947813号、 1999.7.2.	大森 達夫、 斧 高一
5 プラズマ発生装置	特許第2951797号、 1999.7.9.	滝 正和、 西川 和康、 大森 達夫
6 ドライエッチング装置	特許第3145097号、 2001.1.5.	斧 高一、 大森 達夫
7 プラズマ処理装置	特許第3480267号、 2003.10.10.	新谷 賢治、 大森 達夫、 大寺 廣樹、 滝 正和、 西川 和康、 友久 伸吾
8 PLASMA PROCESSING APPARATUS	US6020570, 2000.2. 1.	Masakazu Taki, Hiroki Ootera, Tatsuo Oomori, Kazuyasu Nishikawa, Kenji Shintani
9 PLASMA TREATMENT APPARATUS	KR269552, 2000.10.16.	Masakazu Taki, Hiroki Ootera, Tatsuo Oomori, Kazuyasu Nishikawa, Kenji Shintani

Ⅲ. その他(表彰等)

賞の名称	題目	表彰機関、年月日	受賞者
1. Plasma Chemistry Prize	Fourier Transform Infrared Diagnostics of Reaction Products during Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching of Si in Cl ₂	International Union of Pure and Applied Chemistry, 12th International Symposium on Plasma Chemistry, 1995.8.	Kouichi Ono, Kazuyasu Nishikawa, Mutumi Tuda, Tatsuo Oomori
2. 第56回注目発明科学技術庁長官表彰	プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法	科学技術庁、1997.4.	滝 正和、大森 達夫、西川 和康、大寺 廣樹、斧 高一、植田 至宏