

半導体エッチング装置における高周波と直流の重畳印加による
フルオロカーボンガスプラズマの特性
及び酸化膜のエッチングメカニズムに関する研究

大矢 欣伸

目次

第 1 章 序論

1.1 半導体の微細化とプラズマエッチングへの要求	1
1.1.1 情報化社会と半導体	
1.1.2 MOSFET とスケーリング則	
1.1.3 DRAM の微細化	
1.1.4 モア・ムーアと NAND フラッシュメモリの三次元化	
1.1.5 半導体メモリ産業の発展とプラズマエッチングへの要求	
1.2 エッチングプロセスの原理と課題	15
1.2.1 プラズマとドライエッチング	
1.2.2 シリコンエッチングの原理	
1.2.3 シリコン酸化膜エッチングの原理と発展	
1.2.4 高アスペクト比エッチングの課題	
1.3 プラズマエッチング装置の原理と発展	32
1.3.1 ICP エッチング装置の原理	
1.3.2 CCP エッチング装置の原理	
1.3.3 CCP エッチング装置の発展の歴史	
1.4 今後のプラズマエッチング製造装置開発に向けた課題	42
1.4.1 エッチング速度予測に向けた取り組み	
1.4.2 気相反応のモデル化	
1.4.3 表面反応のモデル化	
1.5 本論文の目的とアプローチ	49
参考文献	

第 2 章 評価装置と分析方法

2.1 プラズマエッチング装置	53
2.1.1 DC 印加上下部二周波 CCP エッチング装置	
2.1.2 シンクロパルス放電型 DC 印加下部二周波 CCP エッチング装置	
2.2 電子密度計測法.....	60
2.2.1 表面波プローブ	
2.3 表面分析	66
2.3.1 X 線光電子分光法 (XPS)	
2.3.2 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS)	

参考文献

第 3 章 DC 印加プラズマの電極間電子密度分布

3.1 DC 印加プラズマの電子密度に関する研究目的	78
3.2 電子密度の計測方法	82
3.3 電子密度の RF 電力依存性.....	83
3.3.1 電子密度の 60 MHz 電力依存性	
3.3.2 電子密度の 13 MHz 電力の影響	
3.4 DC 印加による電子の生成と消滅.....	88
3.4.1 電子密度の DC バイアス電圧の印加効果	
3.4.2 DC バイアス電圧印加時の電子密度の電極間空間分布	
3.4.3 DC バイアス電圧印加時の電極間の電子密度分布モデル	
3.4.4 DC バイアス印加二周波プラズマでの結合効果	
3.5 第 3 章のまとめ	98

参考文献

第4章 シンクロパルスプラズマにおける電子密度の挙動

4.1	パルスプラズマ.....	101
4.1.1	パルスプラズマの効能と動作形態	
4.1.2	パルスプラズマのフェーズについて	
4.2	電子密度の高速時間分解計測.....	107
4.2.1	シンクロパルス動作下の電子密度計測方法	
4.2.2	電子密度の高速時間分解計測結果	
4.3	シンクロパルスプラズマの電子密度の減衰挙動.....	110
4.3.1	荷電粒子応答性の時間スケール	
4.3.2	アフターグローにおける電子密度の減衰	
4.3.3	アフターグローにおける正イオンの減衰	
4.3.4	パルスオフ後の電子密度減少速度が解析された意義	
4.4	第4章のまとめ.....	118

参考文献

第5章 C₄F₆ ガスを用いた酸化膜の反応性イオンエッチングの

表面反応モデル

5.1	酸化膜エッチングモデルの背景.....	121
5.2	試料作製とエッチング表面の解析方法.....	126
5.3	C ₄ F ₆ 高イオンエネルギーエッチング反応 (1).....	127
5.3.1	O ₂ 流量依存性	
5.3.2	領域 II の考察：新しいエッチング反応モデルの提案	

5.4	C ₄ F ₆ 高イオンエネルギーエッチング反応 (2).....	141
5.4.1	フルオロカーボン膜が薄い領域でのイオンエネルギー依存性	
5.5	SiOF 解析の意義	145
5.6	第 5 章のまとめ	146
	参考文献	

第 6 章 結論

6.1	本論文のまとめ.....	148
6.2	今後の課題と展望	152

謝辞

研究業績.....	156
-----------	-----

第 1 章 序論

1.1 半導体の微細化とプラズマエッチングへの要求

1.1.1 情報化社会と半導体

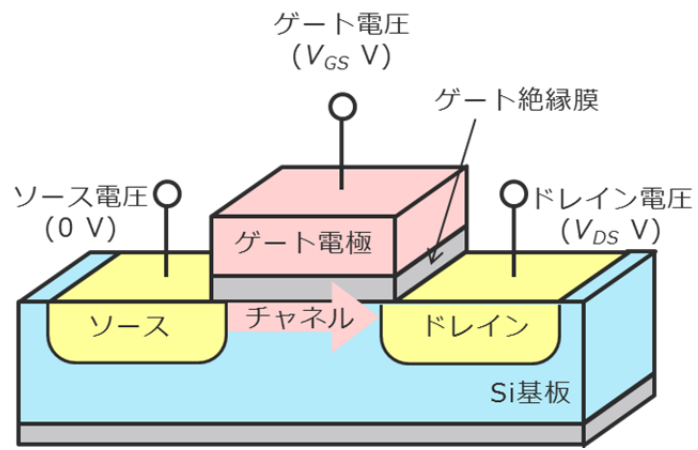
現代の社会は、情報システムの利用が広く生活に浸透した「高度情報化社会」に突入している。情報技術が大きな発展を遂げ、コンピュータの性能も飛躍的に進歩した。昔のスーパーコンピュータを上回る性能を持ったノートパソコンは、誰もが安価に気軽に利用できるようになった。スマートフォンやタブレットなどを含めて、「情報通信技術 (Information and communication technology: ICT) 端末」は急速に普及しており、「いつでも、どこでも、何でも、誰でも」ネットワークにつながる「ユビキタスネットワーク社会」が到来している。さらに近頃では、ICT 端末に限らない様々な「モノ」がセンサーや無線通信を通じてインターネットを構成するという意味で、「モノのインターネット」 (Internet of things: IoT) 時代が到来しはじめている。

このような高度情報通信化社会を下支えしているのは、半導体大規模集積回路 (Very large scale integration: VLSI) 技術である。VLSI は、コンピュータ、スマートフォン、デジタル音楽プレーヤーなどのありとあらゆる電子機器に組み込まれており、私たちの生活を豊かなものにしてきている。特にそれらを制御する心臓部分には、高機能の超小型演算装置 (Micro-processing unit: MPU)、高容量のダイナミックランダムアクセスメモリ (Dynamic random access memory: DRAM) や NAND (否定論理積) 型フラッシュメモリが組み込まれており、これらの VLSI デバイスにおいては、金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor: MOSFET) が基本のデバイスとなっている [1]。そのため、VLSI や電子機器の発展を続けるために、MOSFET の高性能化が継続されてきた。

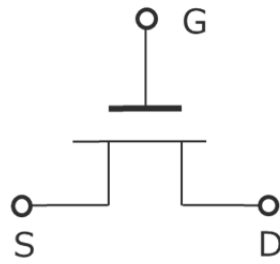
1.1.2 MOSFET とスケーリング則

MOSFET は立体的に描くと図 1.1.1 (a) に示すような構造をしている [2]。また、簡単には図 1.1.1 (b) に示すような記号で表される。ここでの S、D および G はそれぞれソース (源)、ドレイン (吸い込み口)、ゲート (制御門) の頭文字である。MOSFET とは、電流の流れを制御するスイッチング素子である。ゲート電極に電圧を掛けると絶縁膜を挟んで反対側にある Si 基板層 (チャンネル層) に電子または正孔のキャリア (電荷) が誘起され、ソース領域からドレイン領域へ、キャリアがチャンネル領域を通して伝わっていく。また、ゲート電極に電圧を掛けなければ、チャンネル層にキャリアが誘起されず、ソース領域からドレイン領域への電流は流れない。

これまで、MOSFET の性能向上は、その微細化によって支えられてきた。微細化の法則としては、R.H.Dennard らによって提案されたスケーリング則 (比例縮小則) としてまとめられている [3,4]。図 1.1.2 に、デバイス内の電界を一定とした場合のスケーリング則を示す。これによると、ゲート長などの横方向サイズとゲート酸化膜厚などの縦方向サイズを $1/k$ に縮小し、チャンネルの不純物濃度を k 倍に増加し、電圧を $1/k$ に低くすると、回路のスピード (遅延時間の逆数) が k 倍となり、消費電力も $1/k^2$ に減少する。その上、集積度も k^2 倍に向上することになる。つまり、MOSFET を微細化するだけで、高速化、低消費電力化、高集積化の全てが達成できる。

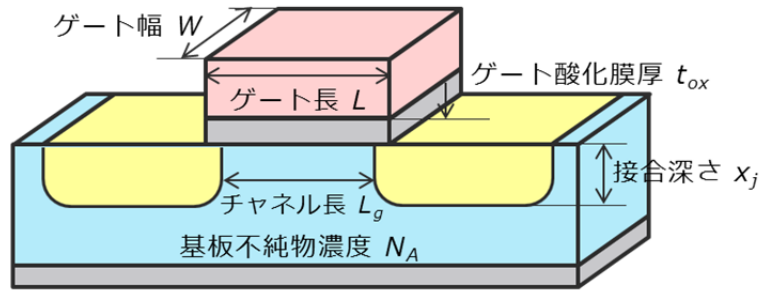


(a)



(b)

図 1.1.1 MOSFET の (a) 構造と (b) 記号



デバイス・パラメーター	縮小率
ゲート長 L	$1/k$
ゲート幅 W	$1/k$
ゲート酸化膜厚 t_{ox}	$1/k$
接合深さ x_j	$1/k$
基板不純物濃度 N_A	k

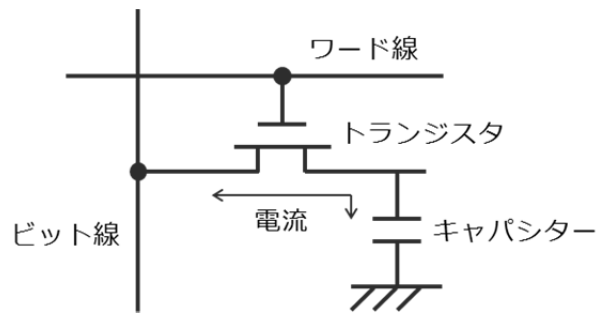
回路性能	縮小率
電圧 $V (V_{GS}, V_{DS})$	$1/k$
電流 I	$1/k$
ゲート容量 C	$1/k$
遅延時間 $t = CV/I$	$1/k$
消費電力 $P = VI$	k
集積度 (トランジスタ数)	k^2

図 1.1.2 電界一定のスケーリング則

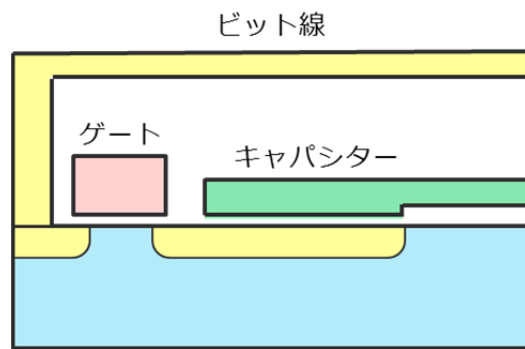
1.1.3 DRAMの微細化

DRAM は、揮発性メモリの一種であり、「記憶保持が必要な、随時書込み読出しメモリ」である。図 1.1.3 に示すように、記憶単位としてのメモリセルは、1 個のトランジスタ (MOSFET) と 1 個のキャパシタから構成される [5,6]。キャパシタが充電されているかどうかで“1”か“0”を判定する (1 bit の情報を蓄える) ことができる。ただし、蓄積された電荷は、トランジスタの漏れ電流により失われるため、随時リフレッシュする (情報を読出し、再度書込む) 必要がある。

DRAM においては、スケーリング則だけでは性能向上が得られない。一般のスケーリング則では MOSFET のキャパシタの容量値は比例縮小されるが、情報を保持する DRAM のキャパシタ容量は一定値に維持する必要がある [6]。そのために、上から見たときのキャパシタ部の投影面積が小さくなっても、キャパシタ電極の表面積を拡大しなければならず、またそれと同時に、キャパシタ絶縁膜の薄膜化や高誘電率化も行う必要がある。最近の DRAM の構造では、図 1.1.4 に示すように、キャパシタを立体的に配置する三次元メモリセル構造を用いたり、キャパシタをビット線の上に配置する Capacitor Over Bit-line (COB) 構造を用いたりして、微細化しながらキャパシタの高さ方向の表面積を増やすようにしている [7,8]。そのため、この円筒形のキャパシタの高さと直径の比率で表されるアスペクト比 (Aspect ratio: AR) は、微細化とともに増加する。



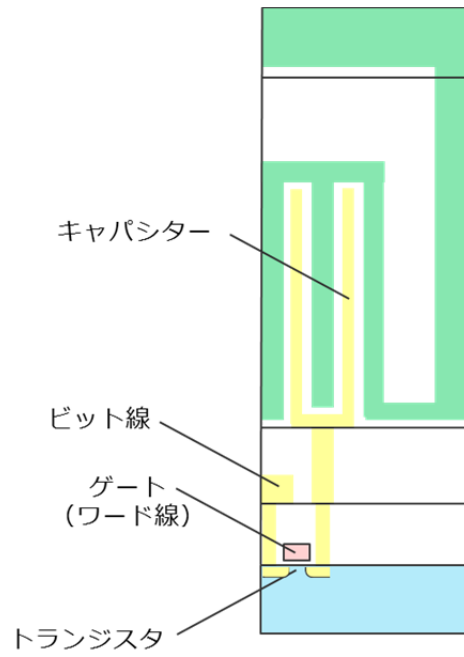
(a)



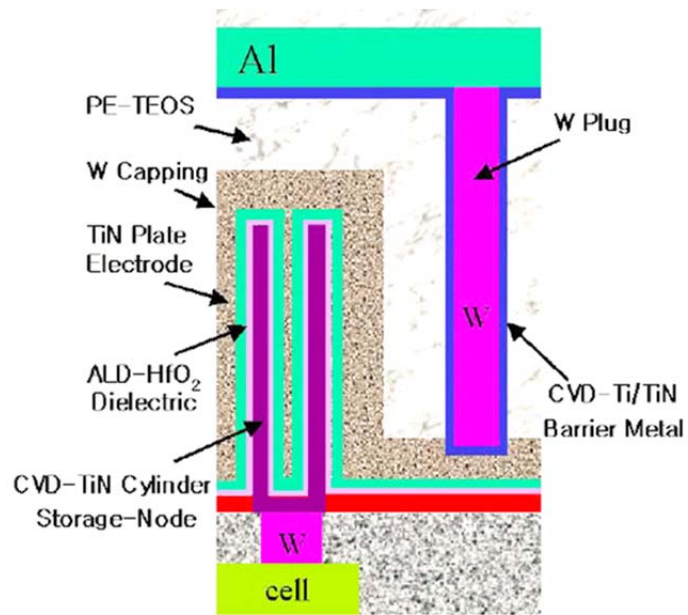
(b)

図 1.1.3 DRAM の基本構造

(a) DRAM のセルの構成、(b) DRAM セル部分の断面模式図



(a)



(b)

図 1.1.4 最近の DRAM 構造

(a) Capacitor Over Bit-line (COB) 構造のメモリセル、

(b) キャパシタ部分の断面構造と材料 [7]

DRAM の微細化を進めるに当たり、設計の基準となるのは最小加工寸法であり、その指標として最小寸法半ピッチ (half pitch: hp) F が用いられる。通常はメモリセルのトランジスタのゲート長が F となる。今日まで、VLSI の回路素子寸法は 3 年で約 0.7 倍という割合で微細化されてきた [9]。技術ロードマップ ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) によると、最先端の DRAM の微細化は、2013 年に半ピッチ (half pitch: hp) が 28 nm に達しており、図 1.1.5 のように、2028 年までに 7.7 nm まで微細化されると予測している [10]。そのため、DRAM キャパシタの AR はますます高くなっていき、そのプラズマエッチング加工は難易度を増していくと予想される。

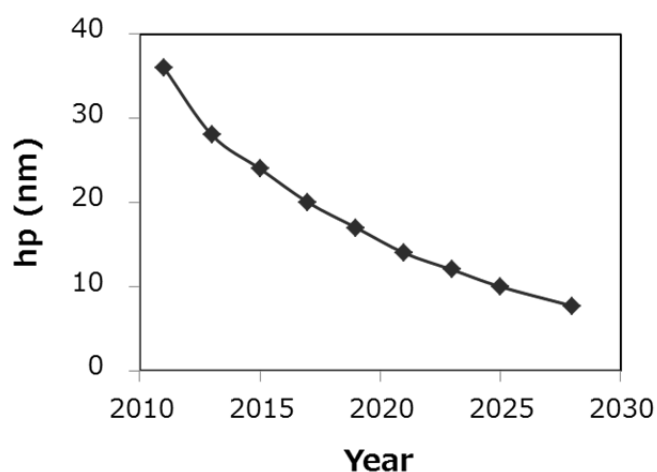


図 1.1.5. ITRS ロードマップ DRAM の半ピッチ [10]

1.1.4 モア・ムーアと NAND フラッシュメモリの三次元化

スケールリング則に基づく微細化を行うことにより集積度も向上していくのであるが、特に、1 チップに搭載されるトランジスタの数が「指数関数的」に増加していく経験則のことを「ムーアの法則 (Moore's law)」と呼ぶ [9]。ムーアの法則に従って、過去 40 年もの間、約 1.5 年に 2 倍の割合でトランジスタ数が増大してきた。現在では、10 nm 台の微細加工の開発が進められている [10]。しかし、10 nm 台の MOSFET を用いた場合には、単なる微細化だけでは VLSI の性能は向上しない。具体的に言うと、遅延時間の増加や消費電力の増加という弊害が発生している。そのため最近では、単なる微細化だけではなく、新構造や新材料の導入も並行して行われている [9]。これは、ムーアの法則をさらに推し進めていくため、「モア・ムーア (More Moore)」と呼ばれている。モア・ムーアの代表的な例としては、図 1.1.1 に示したような従来の MOSFET に代わり、Fin FET と呼ばれる三次元トランジスタが挙げられる [11]。また、モア・ムーアの技術の中で、プラズマエッチングに大きな影響を与える新構造の一つに、NAND フラッシュメモリの三次元積層化がある。

これまでの (二次元の) プレーナ型のフラッシュメモリは、図 1.1.6 に示すような浮遊ゲート (Floating gate: FG) 型の MOSFET が主流である [5]。浮遊ゲートはその名の通り、ゲート電極や Si 基板などと繋がっておらず絶縁物中に浮いた状態になっている。つまり、この FG に電荷を溜めるとどこにも電荷が逃げないため、電源を切っても電荷蓄積情報は消えることがない。そのため、フラッシュメモリは不揮発性メモリと呼ばれる。FG に電荷を蓄積する場合、ドレインと制御ゲート (Control gate: CG) 電極に非常に高い電圧を掛けることにより、高エネルギー電子がチャネル領域からトンネル電流として絶縁膜を通過して FG へ注入される。また、FG に電荷が蓄積されると、MOSFET のチャネル電流がオンになる CG 電圧が変化するため、蓄積電荷情報を読み取ることができる。NAND 型のフラッシュメモリというのは、このような FG 型の MOSFET が 8~64 個直列に接続されたものであり、デジタル回路でいう NAND 型というある種の演算を行える集積回路である。構造がとても簡単のため、集積度が非常に高い半導体集積回路である。

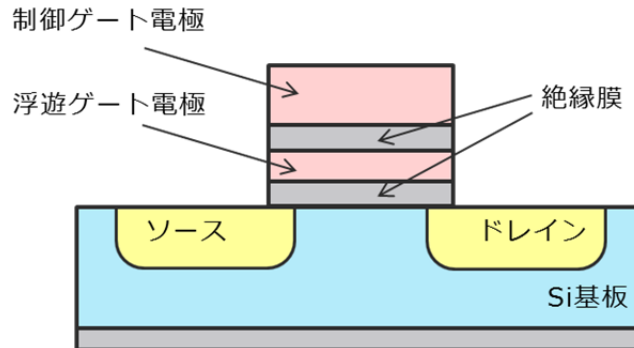


図 1.1.6 浮遊ゲート型フラッシュメモリ

このようなフラッシュメモリの微細化が進んでいる中、2007年に東芝が BiCS (Bit Cost Scalable) と呼ばれる、三次元 (3D) 構造の NAND フラッシュメモリを発表した [12]。これまでは、図 1.1.6 に示すような MOSFET を「横方向」に 8~64 個並べていたものを、図 1.1.7 に示すように「縦方向」に並べたものである。図 1.1.8 に示すように、浮遊ゲート型ではなく、シリコン窒化膜 (Si_3N_4) に電荷を蓄積する SONOS (Silicon oxide nitride oxide semiconductor) 型のチャージトラップ層が用いられている。SONOS 型は、浮遊ゲート型フラッシュメモリの浮遊ゲート電極を Si_3N_4 に置き換えた構造であり、 Si_3N_4 膜が膜中に保有する捕獲準位 (トラップ) に電子や正孔を捕獲して、不揮発性の記憶を実現する。その動作機構は FG 型と大きな違いはない。この BiCS というのは、これまでの VLSI と大きく異なり、縦方向への MOSFET の積層化により、半導体の集積度を飛躍的に増大させることができる。

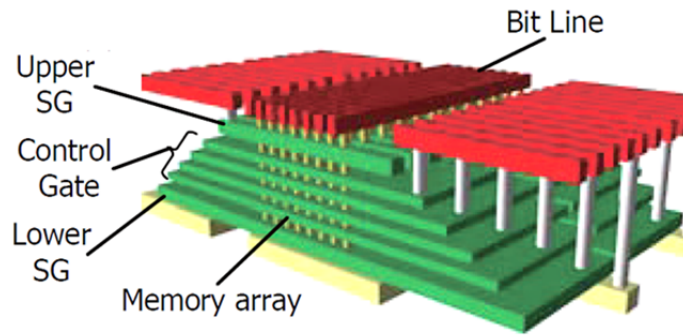


図 1.1.7 BiCS フラッシュメモリの鳥瞰図 [12]

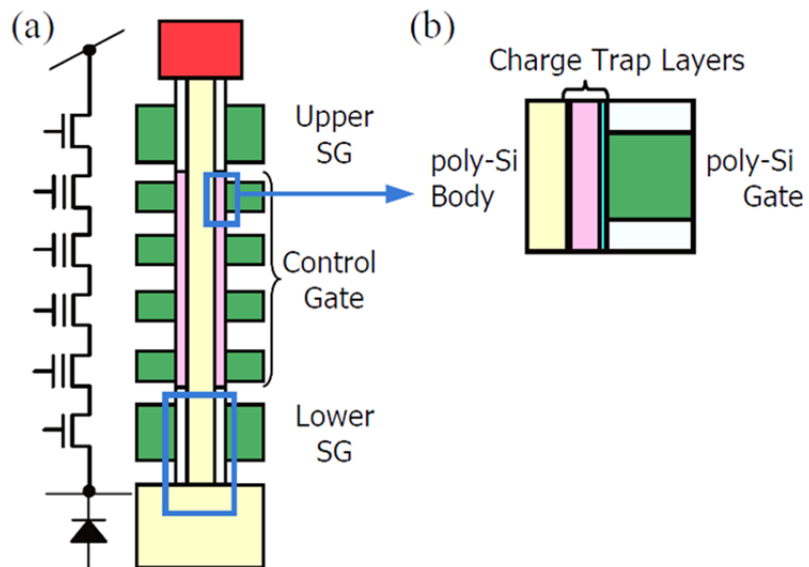


図 1.1.8 (a) BiCS フラッシュメモリの断面図

(b) チャージトラップ部の断面図 [12]

ITRS のロードマップによると、3D NAND フラッシュメモリの微細化と積層化は、2013 年に hp が 64 nm であり積層数が 16 ~ 32 層となっているが、図 1.1.9 のように、2028 年までに hp は 22 nm になり積層数は 192 ~ 384 層にまで積層化が進展していくと予測されている。

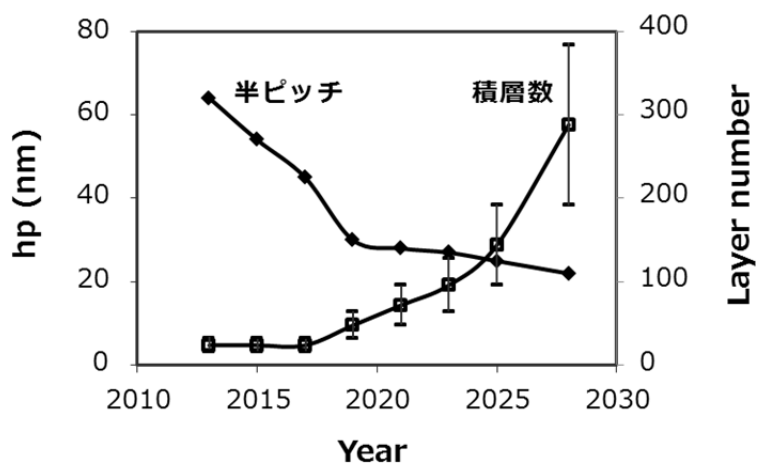


図 1.1.9 ITRS ロードマップ 3D NAND の半ピッチと積層数 [10]

1.1.5 半導体メモリ産業の発展とプラズマエッチングへの要求

これまで説明してきた DRAM の微細化と NAND フラッシュメモリの 3D 化の動向から、これらのデバイスの製造工程においては、最も高難度の高アスペクト比 (High aspect ratio: HAR) エッチングが絶縁膜のプラズマエッチング工程において要求されている。図 1.1.10 に DRAM 製造のプロセスフローを示す [13]。DRAM 製造においては、キャパシタ電極の型として使用する Mold Oxide を形成する工程 (図 1.1.10 (a)) で難易度の高い酸化膜 (SiO_2) の HAR エッチングが求められる。将来的に、DRAM 製造での HAR エッチングよりも難しくなると予想されるのが、3D NAND フラッシュメモリ製造での HAR エッチングである。図 1.1.11 に、3D NAND フラッシュメモリ製造のプロセスフローの一例を示す [13]。3D NAND フラッシュメモリにおいては、図 1.1.11 の 2 番目の Memory hole を形成する工程で、Oxide / Poly-silicon 積層膜 (OPOP) の HAR エッチングが求められる。また、BiCS と似たようなコンセプトで、Samsung は TCAT (Terabit Cell Array Transistor) と呼ばれる 3D NAND を提案してきており、そちらでは Oxide / Nitride 積層膜 (ONON) の HAR エッチングが求められている [14]。その AR の増大スピードは、図 1.1.9 に示したように劇的である。

プラズマを用いたドライエッチング技術は、過去約 40 年間にわたり、半導体デバイス製造の中心的な存在であり、素子の微細化を牽引し、高集積化を実現することにより VLSI の発展を支えてきた。ここまで述べてきたように、半導体産業からは、今後さらに高性能なエッチングプロセスが要求されている。このような難易度の高い HAR エッチングを加工できるようになるためには、プラズマ内部の物理化学過程やエッチングの表面反応の素過程にまで立ち戻ってプロセスを理解し、これらに基づいてプロセスを制御していくことが非常に重要である。

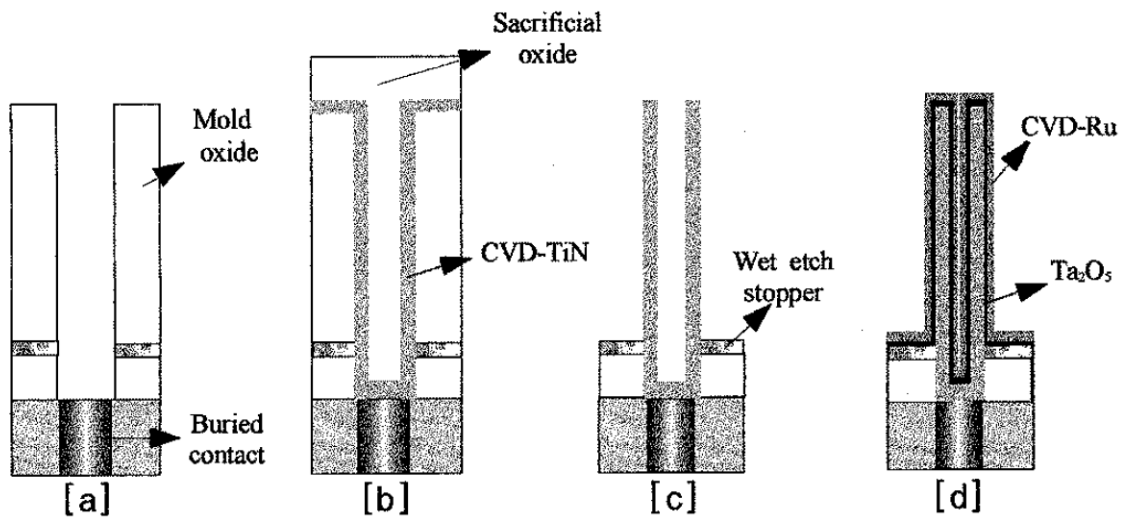


図 1.1.10 DRAM キャパシタ製造のプロセスフロー [12]

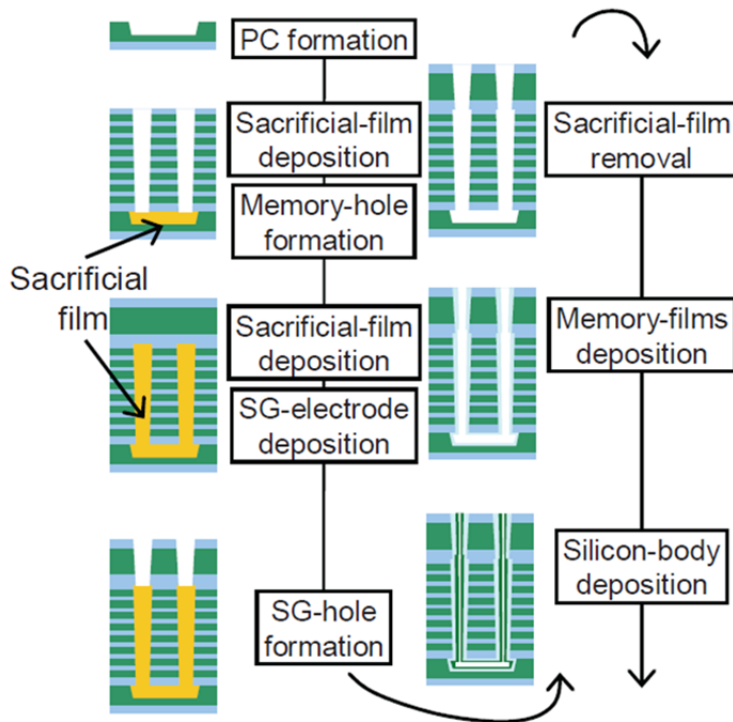


図 1.1.11 BiCS フラッシュメモリの製造プロセス [13]

1.2 エッチングプロセスの原理と課題

1.2.1 プラズマとドライエッチング

プラズマとは、気体中の分子（や原子）が電離して生成された正イオンと電子とが、同じ量だけ混ざり合って存在し平均的には準中性を保っている媒質と一般に定義される [16]。プラズマ中の様々な反応を図 1.2.1 に示す。プラズマ中で最も重要な役割を担っているのは電子である。高周波（Radio Frequency: RF）に追従できる電子は、RF 電界から多くの入力電力（エネルギー）を吸収する。エネルギーを得た電子は導入ガス分子に衝突し、ガス分子を電子と正イオンに分離させたり（電離反応）、また、いくつかの化学的に活性な中性粒子（ラジカル）に分解させたりする（解離反応）。この段階の反応を一次反応と呼ぶ。一次反応で生成された正イオンやラジカルは、電子衝突によりさらに別の正イオンや中性粒子へと反応したり、三体衝突により再結合したりする。このような一次反応生成物のさらなる反応を二次反応と呼ぶ。また、同様な考え方で、二次反応生成物のさらなる反応を三次反応と呼ぶ。このように複雑な過程で生成された正イオンやラジカルは、プラズマからウェハ表面に輸送される。ここで強調しておきたいのは、エッチングに強く影響を与えるラジカルやイオンは電子衝突によって生成されるため、それらの密度はプラズマ中の電子の特性（電子密度や電子温度）に大きく依存していることである。そのため、エッチングの制御にとって、電子密度と電子温度を把握することはとても重要なことである。

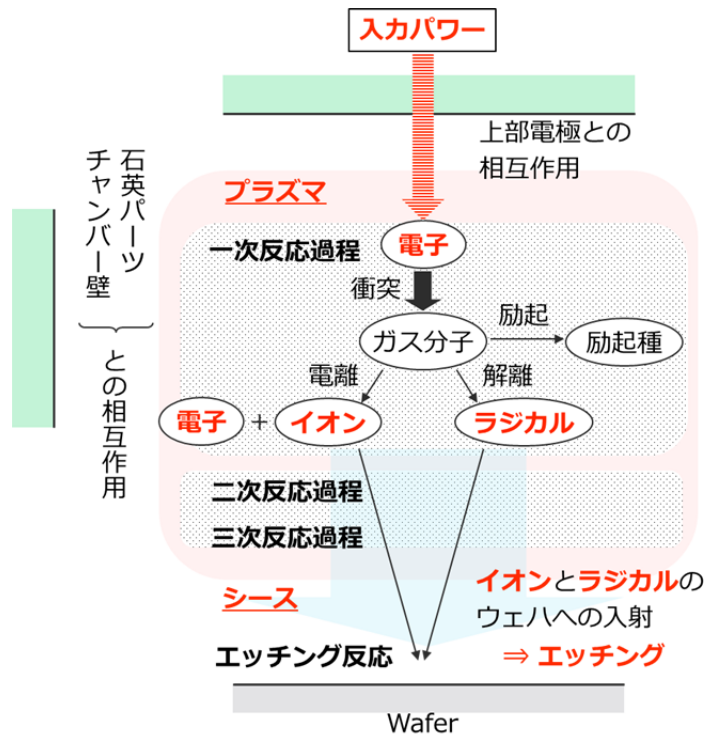


図 1.2.1 プラズマ中の様々な反応

次に、ラジカルの輸送とラジカルが主な反応種（エッチャント）になる純化学的エッチング反応について説明する。ラジカルを主なエッチャントとして用いたドライプロセスは、酸素プラズマによるフォトレジスト（PR）の灰化（アッシング）技術として、Irving によって最初に提案された [17]。ラジカル／イオン密度比が高い高圧力（～1 Torr）を用いるため、主なエッチャントはラジカルである。電氣的に中性のラジカルは、プラズマ中で運動していた熱速度のままウェハに輸送され、基板と反応して揮発性化合物に変化し、その後、熱エネルギーによって気化し取り除かれる。液体の薬品を用いたウェットエッチングと対比させて、これをドライエッチングと呼ぶ。このとき、ラジカルの運動は方向性を持たないために、エッチング反応は等方的に起こる。つまり、ラジカルがマスク下へも回り込み、図 1.2.2 (a) に示すようなアンダーカットが発生する。しかし、一般的に、薬液を用いたウェットエッチングよりも均一性が良く、また多少の膜

の変質が起こっていても除去可能なことから、現在でも PR のアッシングなどに用いられる。

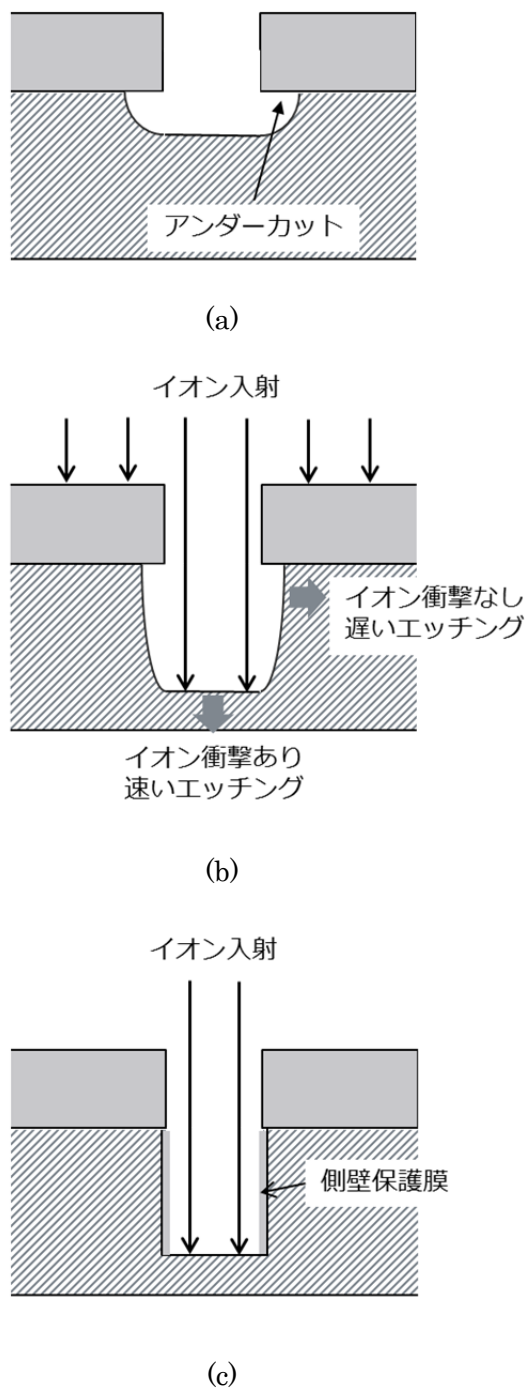


図 1.2.2 エッチングの模式図 (a) 等方性エッチング、(b) RIE による異方性エッチング、(c) 異方性エッチングでの側壁保護膜形成

次に、ウェハへのイオンの輸送とイオン衝撃を用いた反応性イオンエッチング(Reactive ion etching: RIE) について説明する。ラジカルと同様にプラズマ中のイオンもウェハに輸送されるが、ラジカルとは異なり、プラズマとウェハの間に発生するシースの存在によりイオンの運動は大きな影響を受ける。通常、シース中では、電子密度よりもイオン密度が高く、電荷中性が保たれていないために強い電界が生じている。そのため、シースは電子を減速させてウェハへの入射を妨げる(高速に運動する電子を閉じ込める)一方で、イオンをウェハに向かって加速させる。その結果、イオンはウェハに対して垂直に入射し、図 1.2.2 (b) に示すようにイオン照射エリアのみエッチングを促進させることができ、異方性エッチングである垂直加工を行うことができる [18]。また、図 1.2.2 (c) に示すように側壁に保護膜を形成することにより、側壁のエッチングをほぼ完全に妨ぐこともできる [19]。エネルギーを持ったイオンによるエッチングの促進については、Coburn と Winters による有名な実験がある [20]。Si ウェハに (1) XeF₂ ガスを導入した場合、(2) XeF₂ ガス中で Ar⁺イオンビームを照射した場合、(3) Ar⁺イオンビームのみを照射した場合の三つの条件で、Si のエッチング速度を比較した。XeF₂ は Si 表面に解離吸着して F 原子を供給するが、それだけではエッチング速度は速くならない。しかし、XeF₂ を用いて Si ウェハに F 原子を供給しながらイオン照射を行うことにより、図 1.2.3 に示すように、エッチング速度を速めることができる。ここで、(2) の場合のエッチング速度は、(1) と (3) のエッチング速度の合計よりも格段に速いことが重要である。つまり、ラジカルのようなエッチャントとともにエネルギーを持ったイオンの衝撃を加えることにより、両者の相乗効果でエッチング速度を格段に向上させることができる。その結果、異方性を持ったエッチングが可能となる。

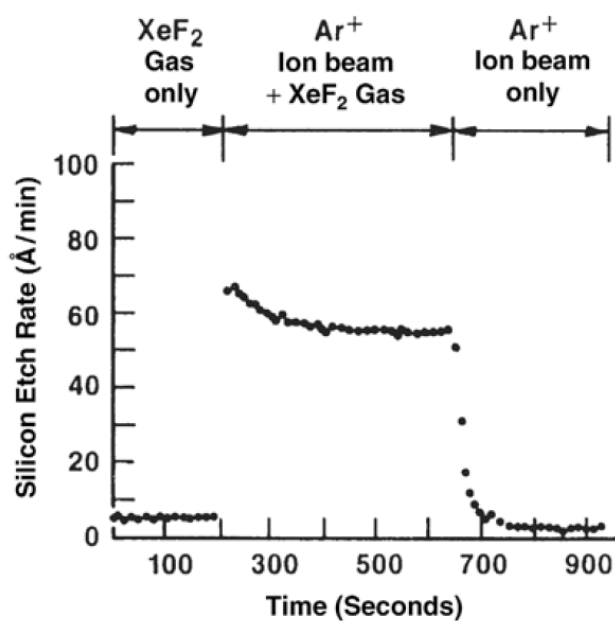


図 1.2.3 イオン支援形プラズマエッチングの検証実験 [20]

ドライエッチングとは、プラズマを用いて各種材料に孔や溝などの形状加工を施す技術のことである。図 1.2.4 を用いて、一連の加工技術としてのドライエッチングフローを説明する [21]。

① まず、Si 基板上に所望の堆積膜 (Poly-Si や SiO₂ など) を成膜する。② 次に、その上にフォトレジスト (PR) を塗布する。③ 露光技術を用いて、④ 現像する。⑤ ウェハをプラズマに曝し、PR をマスクにして下地の堆積膜をエッチングする。⑥ 最後に、不要になった PR を除去する。このような一連のドライエッチングフローを用いて、Si ウェハ上に所望のパターンを形成することができる。以下の節では、⑤のドライエッチング過程の基礎について、シリコン (Si) エッチングと SiO₂ エッチングの順に説明する。

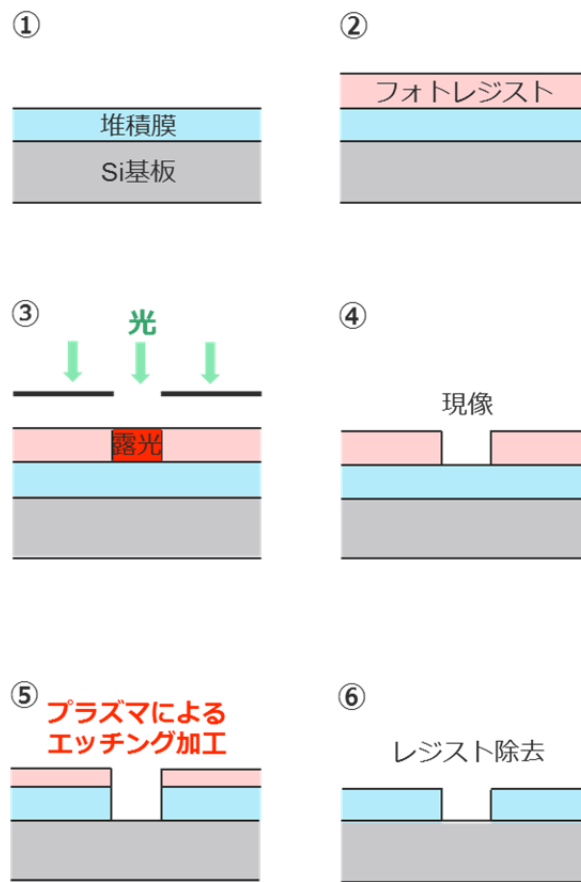


図 1.2.4 ドライエッチングのプロセスフロー [21]

1.2.2 シリコンエッチングの原理

プラズマエッチングでは、一般的に、ハロゲンを含む電氣的に負性なガス (Cl_2 , CF_4 , SF_6 他) が用いられる。エッチングの起こりやすさは、エッチング種の電気陰性度 (化学反応の起こりやすさ)、反応物質の結合エネルギー (エッチング反応物の安定性)、反応生成物の飽和蒸気圧などにより大きく左右される [22]。そのため、これらの化学的性質を踏まえて、エッチングガスが選ばれることになる。そのような指標として、表 1.2.1 に **Palling** の電気陰性度を、表 1.2.2 に 2 原子分子の結合エネルギーを示す [23,24]。Pauling の電気陰性度とは、化合物中の原子が電子を引きつける能力を数値化したものである。この値が大きければ大きいほど電子を引きつける能力が高いことを示す。この指標は、H を 2.1 の基準にしており、数値差が大きい組合せは、イオン性が高く結合が強いことを示す。現実的には、1.7 以上の差であれば、かなりイオン性が高く強い結合である。つまり、電気陰性度が小さい Si を含む半導体材料を電気陰性度の大きいハロゲンを含む電氣的負性ガスでエッチングすることは、非常に理にかなっている。

表 1.2.1 Palling の電気陰性度 [23]

F (4.0)	>	O (3.5)	>	N (3.0)	>	Cl (3.0)
>		Br (2.8)	>	C (2.5)	>	Si (1.8)

()内の値は無次元量で、H (2.1) が基準値

表 1.2.2 2 原子分子の結合強度 [24]

被エッチング材料：	Si-Si (3.37), Si-O (8.28), C-C (6.32), Si-C (4.68), Si-N (4.87), Si-H (≤ 3.10)
エッチングガス：	C-F (5.72), Cl-Cl (2.51), H-Br (3.80), O-O (5.16), N-N (9.79), H-H (4.52)
反応生成物：	Si-F (5.73), Si-Cl (4.21), Si-Br (3.81), C-O (11.15), C-H (3.51), C-N (7.75)

()内の値はeV

Si をエッチングする場合、等核結合でイオン性が低く弱い Si-Si 結合が、F 原子との反応により強い Si-F 結合 (異核結合で電気陰性度の差が $4.0 - 1.8 = 2.2 \geq 1.7$) に変化する。すなわち、弱い結合が強い結合に置き換わる反応である。表 1.2.2 を見てみると、Si-Si 結合の 3.37 eV から Si-F 結合の 5.73 eV に強くなることから、強い結合に置換わる反応であることを確認できる。このような弱い結合が強い結合に置き換わる反応は自発的にも起こりやすく、Si を F 原子でエッチングする反応系は理にかなっている。実際、Si を最も高速でエッチングできるガス系は、プラズマにより F 原子を大量に生成できる SF₆ を主にしたガス系である。

ここでもう一つ重要なのは、Si が F 原子と反応した後に形成される反応生成物が揮発しやすいことである。プラズマ中の反応生成物の分圧が平衡蒸気圧より低ければ、反応生成物は速やか

に揮発して、エッチング表面から除去される。また、反応生成物の分圧が平衡蒸気圧よりも「十分に」低ければ、平衡蒸気圧はエッチング速度に影響を与えない [21]。図 1.2.5 にエッチング反応生成物の平衡蒸気圧を示す [25]。エッチングプロセスは通常 100 Pa 以下で行うので、エッチング中の反応生成物の分圧は 100 Pa 以下であり、通常使用する室温程度の Wafer 温度においては SiF_4 の平衡蒸気圧よりも十分に低い。つまり、エッチング反応生成物である SiF_4 は速やかに揮発して、エッチング表面から除去される。

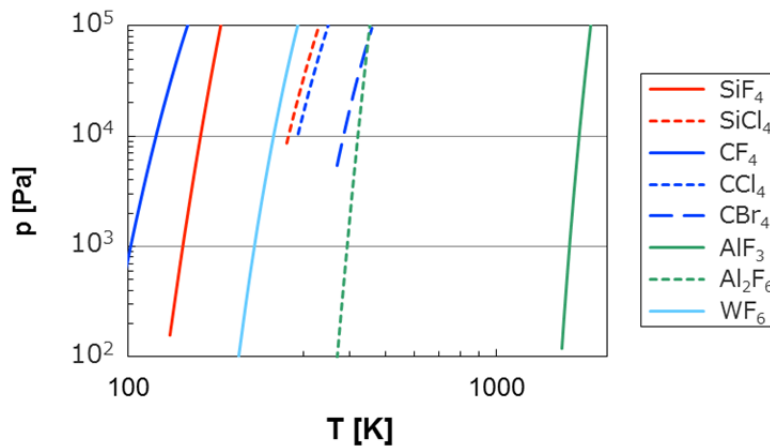


図 1.2.5 エッチング反応生成物の平衡蒸気圧 [25]

一方、前述の通り Si が F 原子に曝されると自発的エッチングを生じやすいため、PR などのマスクを用いて垂直方向にエッチングしようとする場合にマスク下に横方向にエッチングが進み、等方的なエッチングも進行する。すなわち、微細加工形状の側壁もエッチングされてしまい、図 1.2.6 に示すようなアンダーカットやボーイングと呼ばれる形状異常を引き起こす原因となる。このような問題を解決するために、ガス系を変更して塩素系ガス (Cl_2) や臭素系ガス (HBr) が用いられるようになった。Si-Cl 結合や Si-Br 結合も Si-Si 結合よりは強くエッチング反応生成物へ

反応するが、自発的なエッチングは妨げられる。そのため、イオンのエネルギー照射を伴わない孔側壁はエッチングされず、ウェハへ垂直入射するイオンの衝撃に晒される孔底のみがエッチングされる。つまり、イオン衝撃のない孔側壁への等方的なエッチングは低減され、異常形状を防ぐことが可能となる。

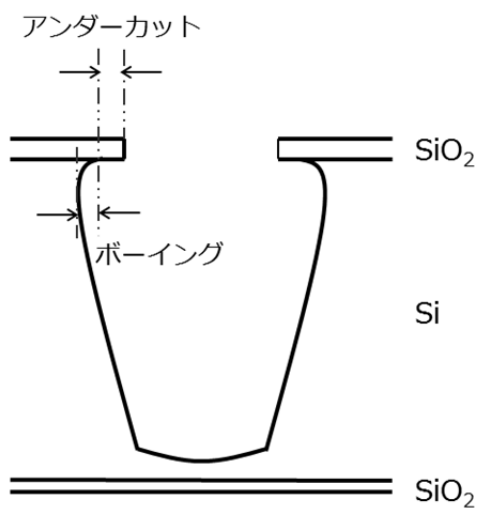
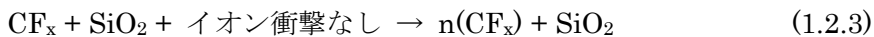
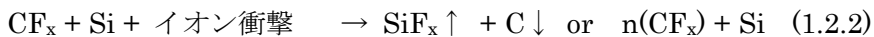
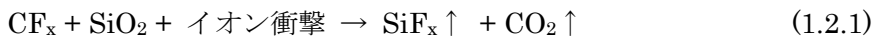


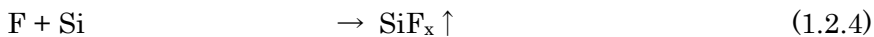
図 1.2.6 SF₆ ガスを用いた Si エッチングでの形状異常

1.2.3 シリコン酸化膜エッチングの原理

次に、表 1.2.1 と表 1.2.2 を用いて、SiO₂ エッチングについて説明する。Si-O 結合は、電気陰性度の差が $3.5 - 1.8 = 1.7 \cong 1.7$ であり、イオン性が高く、強い結合である。実際、F 原子を供給しても自発的にエッチング反応が起こることは少なく、イオン衝撃エネルギーの無い状態では、ほとんどエッチングされない [21]。強い Si-O 結合を切るためには、高いエネルギーでイオンを照射する必要がある。また、C 元素を含むガスを導入することが一般的である。導入された C 原子は SiO₂ に含まれる O と反応するが、C-O の結合強度は 11.15 eV と十分強く、安定な反応生成物を形成する。その結果、SiF₂、SiF₄、CO、CO₂ などの反応生成物を形成して SiO₂ 膜は除去される。一方、SiO₂ 以外の材料である Si (や PR、Carbon、Si₃N₄ など) の表面においては、C 原子が表面に残留し、その後フルオロカーボン堆積膜 (FC 膜) を形成していく。この堆積膜は、Si のエッチング速度を抑制し SiO₂ の Si に対する選択比を高める。また、イオン照射のないパターン側面においては、等方エッチングを抑制する側壁保護膜を形成する役割を演じる。つまり、C と F 元素から構成されるフルオロカーボンガスをを用いた上で、高いバイアス電圧を印加してイオン衝撃を強くすることにより、他の材料をエッチングしにくい高い選択比で、垂直形状の SiO₂ エッチングが実現できる。具体的な反応機構としては、次のような総括反応式で理解されている。



ただし、F ラジカルは



のように Si を化学的にエッチングするので、F 原子の密度が高くなると、それらの材料に対するエッチング選択比は低下する。すなわち、SiO₂ エッチングでの表面反応は

1. 高エネルギーでのイオン照射
2. フルオロカーボン膜堆積

3. Fラジカルの抑制

という三つの重要な要素を考慮し、それらのバランスを制御することによって、高い選択比や異方性エッチングが実現できる。

次に、 SiO_2 エッチングガスの進展の歴史を説明する。 SiO_2 を選択的にエッチングするために、フルオロカーボンガスのプラズマが広く用いられる。プラズマ中で生成される CF_x^+ イオン、または CF_x ラジカルと Ar^+ などの組合せで SiO_2 をエッチングし、FC膜の堆積を引き起こす CF_x ラジカルが Si や PR などとの選択比を向上させるのに役立つ。しかし、プラズマで同時に生成される F原子は SiO_2 以外の材料(Si など)のエッチングを促進し、選択比を低下させる原因となる [26]。このため、プラズマエッチングが導入された初期である 1980 年代には、 H_2 ガスを添加することによりプラズマ中の F原子密度を低減する方法が提案された [26]。すなわち、 H_2 分子は F原子と反応し、結合の強い HF として気相から除去（排気）される。また、同じような目的で CF_4 に CHF_3 を添加する手法も提案され、こちらは半導体製造に頻繁に用いられた。

1990年代に入ると、フルオロカーボンガスの中に含まれる F元素数が少ない(C/F比の高い)ガスである $\text{c-C}_4\text{F}_8$ が導入され、高い選択比と高いエッチング速度での SiO_2 エッチングが実現された。その理由の一つに、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ では CF_2 ラジカルが高密度に生成されているという事実が挙げられる。実際に、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマで解離生成されたラジカルを赤外レーザー吸収分光法によって計測した、堀らの報告を図 1.2.7 に示す [27]。プラズマに導入されたガス種で比較した結果、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ では CF_2 ラジカルが高密度に生成されていることがわかった (図 1.2.7 (a))。これは $\text{c-C}_4\text{F}_8$ の分子構造に由来しており、C/F比が高い CF_2 ラジカルに解離しやすく、高い CF_2 密度を達成でき、選択比とエッチング速度を同時に向上できたと推定された。そのため、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ ガスは、1990年代には SiO_2 エッチングに使用されるガスのデファクトスタンダードとして利用された。

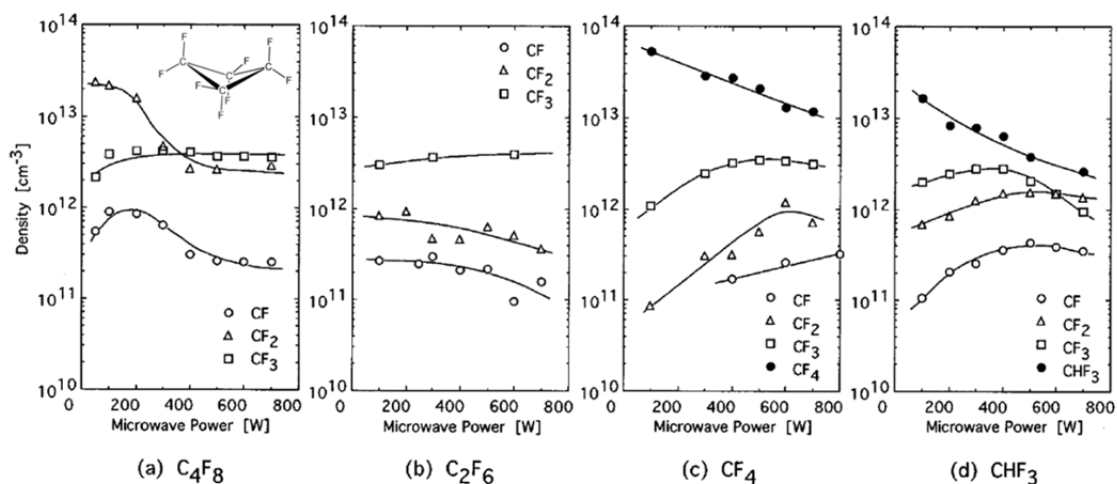


図 1.2.7 フルオロカーボンガスを用いたプラズマ中の CF_x 密度比較 [27]

2000 年ごろに入ると、さらに若干高い C/F 比を持ちながら、二重結合を含む $c-C_5F_8$ や $1,3-C_4F_6$ が導入された (図 1.2.8)。橘らは、量子化学計算を用いて $c-C_5F_8$ や $1,3-C_4F_6$ のガスの励起状態を計算して反応性を推定した [28]。それによると、二重結合を一つ含んだフルオロカーボンガスは、低い閾値エネルギーで分子内に二つの不対電子を有するビラジカルになり、ポリマー化しやすい特性を持つ。また、二重結合を二つ含んだフルオロカーボンガス ($1,3-C_4F_6$) は、二重結合を含み二つの不対電子を有するビラジカルになる。これは元のガス自体がポリマー化しやすいだけでなく、ラジカル連鎖反応によって他のガスや分子をもポリマー化に導ける。実際のプラズマエッチングにおいても、PR などのエッチングマスク上で選択的に重合した堆積膜が形成され、 SiO_2 に対して非常に高い選択比が予想通りに得られている。しかし、解離が進行して元のガスの分子構造が壊れれば、 CF_x ラジカルが主流になり、二重結合を含むフルオロカーボンガスの高選択が得られる特性も失われると、橘らは注意を促していた [28]。実際、 $1,3-C_4F_6$ を用いたプロセス条件は、これまでの $c-C_4F_8$ ガスと異なり、低電子密度でこそ高い選択比が得られており、橘らの指摘が正しかったことを裏付けている。最近の HAR エッチングのように特に高選択

比が求められるプロセスにおいては、PR などのマスク上への堆積膜の形成しやすさを理由として、1,3-C₄F₆ ガスの使用は必須になっている。

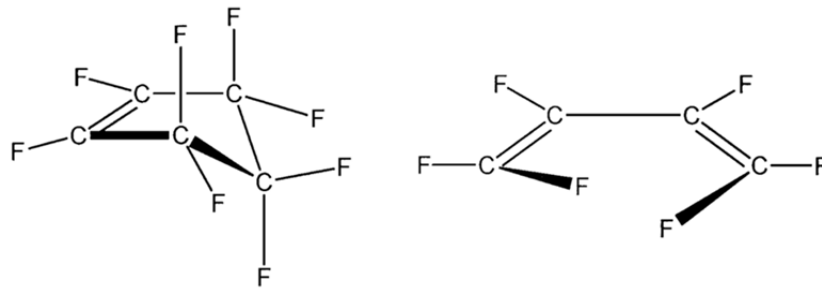


図 1.2.8 c-C₅F₈ と 1,3-C₄F₆ の分子構造

1.2.4 高アスペクト比エッチングの課題

この節では、1.1.5 節で説明したメモリ製造に必要な HAR エッチングの課題について説明する。HAR エッチングの主な課題は、図 1.2.9 に示すように、① AR が高くなるとエッチング速度が低下するアスペクト比依存エッチング (Aspect Ratio Dependent Etching: ARDE)、② 垂直形状制御 (ボーイングの抑制)、③ HAR エッチングでのツイスティング (Twisting) 形状異常である。まず、① の ARDE について説明する。AR が高くなると、孔の入口に侵入したラジカルやイオンが孔底に到達しにくくなる。その理由としては、大きくは 4 つの要因が考えられる。(1) ラジカルが孔の途中の側壁に吸着して消滅したり (Neutral shadowing)、(2) 孔のコンダクタンスが悪くエッチングに必要なラジカル量が十分に通過できなかつたり (Knudsen transport of neutrals)、(3) イオン入射角のわずかな広がりでも孔底への到達イオンが少なくなつたり (Ion shadowing)、(4) 絶縁体孔内で乖離帯電が生じたりすること (Differential charging of insulating microstructure、電子シェーディング効果とも呼ぶ) が原因と考えられている [29]。これらの要因の結果、AR が高くなるにつれラジカルやイオンが孔底に十分に到達しなくなり、エッチング速度が低下する。現在ではこの対策として、F 元素を多く含むエッチャントを豊富に供給できる CF_4 や NF_3 などのガスを添加したり、イオンの方向性を向上させるためにイオンエネルギーを増加させるという対策が考えられている。また、エッチング速度が多少低下しても、必要な選択比を維持できるようにするため、 C_4F_6 ガスの使用は必須となっている。

次に、② の垂直形状制御について説明する。マスクに対して高選択比でエッチングするためには、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ と $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ のような高い C/F 比を持つガスが使われる。このようなガスは付着確率の高いラジカルを生成するが、付着確率の大きいラジカルは孔の入口に吸着しやすい [30]。その結果、図 1.2.9 に示すように、孔の入口に FC 膜が堆積したネッキング (Necking) 形状を形成する。このネッキング形状は、上記 ① で言及したラジカルやイオンの孔底への到達をさらに悪くするだけでなく、図 1.2.10 に示すようにマスクの入口で正イオンが反射して、ボーイング (Bowling) 形状を誘発する [31]。これを抑制する方法としては、Wafer を高温化してラジカル

付着係数を低下させる手法がある [32]。ただし、これだけでは十分でないため、付着係数の異なるラジカルを多く用いて FC 膜の形状を制御するために、多種のフルオロカーボンやヒドロフルオロカーボンガス種を添加し、ネック形状を高精度に調整するプロセス構築も検討され続けている。

最後に、③ の HAR エッチングでの形状異常について説明する。孔をエッチングしていくとき、途中で孔が曲がる現象が観察される。これはツイスティング (Twisting) と呼ばれている。ツイスティングの原因としては大きく二つが考えられる。① 孔の入り口であるネック部分の非対称化、② 絶縁体孔の乖離帯電である [33,34]。① に対しては、上記で述べたような付着係数の異なるガス種を用いて、ネック部分の形状を制御し、② に対しては、乖離帯電に打ち勝つようにイオンエネルギーを増加させたり、上部電極への負のバイアス電圧印加によりウェハに電子を注入したり、さらにパルスプラズマを用いて、電子注入の効率化や負イオンの注入を用いたりして、これらの課題を克服しようという試みがなされている。

ただし、実際のところ、これまで述べたような対策がどの程度効果を発揮しているのかを、実際のエッチング装置を用いてプラズマ解析や表面解析で確認した事例は非常に少ない。本研究においては、このような現象を確認していくための前提となるプラズマやエッチング表面の解析を行った。

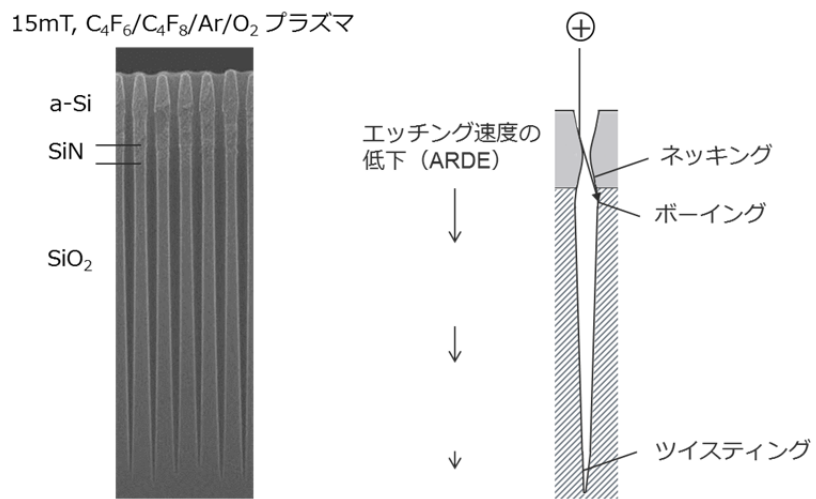


図 1.2.9 典型的な HAR エッチングの形状とその課題

1.3 プラズマエッチング装置の原理と発展

本節では、現在 VLSI の製造に使用されている代表的なドライエッチング装置とその発展の歴史について説明する。主に、誘導結合性プラズマ (Inductively coupled plasma: ICP) エッチング装置、容量結合性プラズマ (Capacitively coupled plasma: CCP) エッチング装置をあて、その基本的な構成において、プラズマの生成原理、プラズマの動作範囲、主な特徴にを述べた後で、CCP エッチング装置の発展の歴史を装置機能の追加の視点で説明する [21,35-37]。ICP と CCP の生成方式は古くから知られているが、電極構造がシンプルで、外部磁場を印加しないなど、複雑な機構を用いていない。そのために、トラブルが少なく、長時間の安定稼働が可能であるため、広く用いられている。現在では、そのシンプルな構造のプラズマソースに対して、多くの機能が追加された複雑なエッチング装置が使用されている。

1.3.1 ICP エッチング装置

ICP エッチング装置の模式図を図 1.3.1 に示す。ICP エッチング装置では、チャンバー上部の絶縁板上に蚊取り線香のような渦巻き状誘導コイルを設置し、RF 電流を流す。RF 電流の時間変化により磁界が発生し、この磁界の時間変化のため電磁誘導の法則によりコイル直下に RF 誘導電界が励起される。RF 電界によるプラズマの加熱は、プラズマ中の電子が誘導コイルの直下で、誘導コイルと平行方向に電子が加速されることにより行われる。つまり、電子が渦巻き模様を描き (回転と逆回転を繰り返す) ながら、電子電流が流れ、RF 電源から電力を吸収する。誘導コイル-プラズマ-ウェハを結ぶ垂直方向の電界を利用しないために、電極とプラズマの間の電位差を大きくすることはない。CCP ではこのようなプラズマ間での電位差が発生することを 1.3.2 節で説明する。コイル直下で生成されたプラズマが、ラジカルやイオンを生成し、ウェハ近傍へと拡散して、ラジカルやイオンが輸送される。別に設けた電源で下部電極に印加する RF は、プラズマとウェハ間の電圧 (ウェハへのイオン入射エネルギー) を制御する。コイルと下部電極に印加

する二つの電源には、両方とも 13 MHz を用いることが多い。また、ICP 装置では、CCP 装置のような RF 電源の高周波化は積極的には行われていない。

次に、装置の構成とプラズマ発生の動作範囲について説明する。チャンバー上部の絶縁板と下部電極の間隔は、150 mm 程度の広い方式（ワイドギャップタイプ）が多く用いられている。この理由は、コイル直下のプラズマはコイル形状を転写した不均一な分布をしているために、ワイドギャップにしてウェハ表面近傍でのプラズマ密度が均一になるように拡散させ、ウェハ面内で均一なエッチング速度分布が得られるプラズマを生成するためである。プロセスガスは上部から導入され、ウェハ表面でエッチング反応生成物が揮発し、下方へ排気される。ポンプ前段に設置されたコンダクタンス調整バルブの開閉度により排気量が調整され、圧力は設定値に自動的に制御される。ICP 装置での圧力制御範囲は 1 Pa 以下 ~ 数 Pa 程度が通常である。

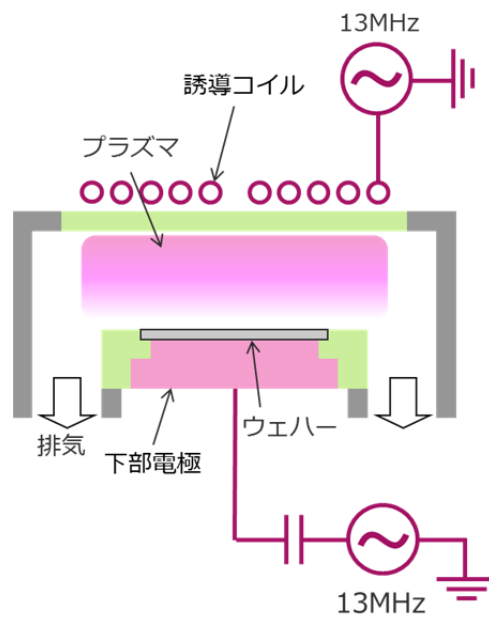


図 1.3.1 ICP エッチング装置の模式図

エッチング装置では、ウェハに入射するイオンのエネルギーを制御するため、一般的に RF バイアス方式が用いられる。RF バイアスとはウェハが設置された下部電極に RF を印加することであり、そのときに発生する負の直流電圧である自己バイアス (Self bias) によってイオンエネルギーを制御できる。図 1.3.2 に自己バイアスの発生原理の模式図を示す [35]。同図の右下に示したように、RF 電源からウェハに至る間にはブロッキングコンデンサが存在するので、ウェハは直流的には浮遊状態であり、RF 一周期の間にプラズマから流れてくる電流の積分値はゼロにならなければならない。ウェハに直流電圧を印加した場合のプラズマの電流電圧特性は同図の右上のような特性であり (電子が流入しやすく正イオンは流入しにくいダイオードに似た特性)、同図左下のような V_{DC} 成分が加わった状態において、同図右上の斜線部分に示すように正イオン電流と電子電流の積分値 (面積) が釣り合うようになる。この負のバイアス電圧 V_{DC} が RF 自己バイアスと呼ばれる。この RF 自己バイアス技術を用いることにより、絶縁性材料のエッチングにおいても高いイオンエネルギーをウェハに照射させることが可能となる。

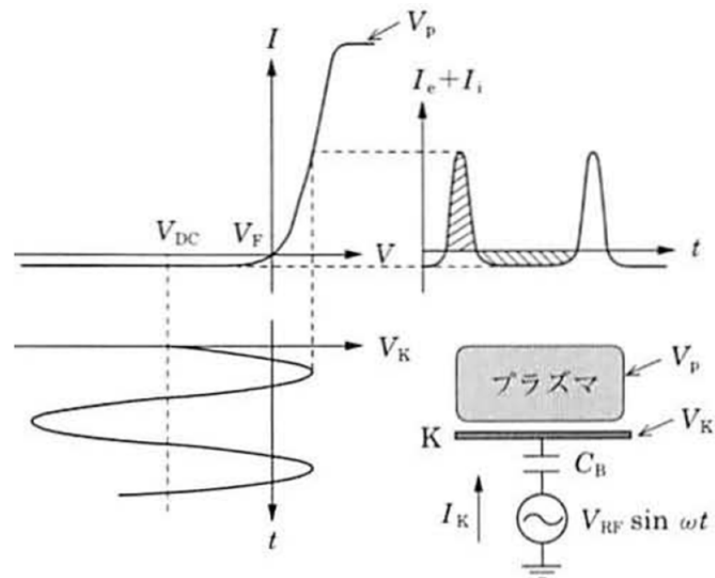


図 1.3.2 RF 自己バイアスの発生原理の模式図 [35]

図 1.3.1 のエッチング装置には、バイアスとしては比較的高周波である 13 MHz を用いている。そのため、図 1.3.3 に示すように、ウェハに入射するイオンのエネルギー分布 (Ion energy distribution: IED) の最大エネルギーは高くなく、そのエネルギー幅は小さい [35]。ここで、図 1.3.3 の計算結果は、バイアスの Peak-to-peak voltage (V_{pp}) が 3 kV、Ar⁺イオンの場合である。

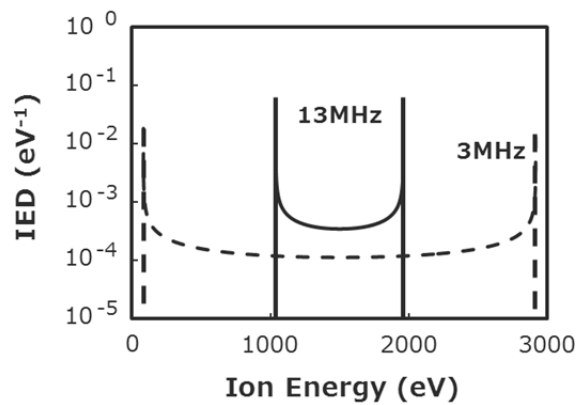


図 1.3.3 イオンエネルギー分布の周波数依存性のイメージ図
バイアスの V_{pp} が 3 kV、Ar⁺イオンの場合。

1.3.2 CCP エッチング装置

CCP エッチング装置では、図 1.3.4 に示すように、平行平板型の一对の電極間に RF 電力を印加することによりプラズマが生成される。RF によるプラズマの加熱は、対向する 2 枚の電極に対してプラズマ中の電子が垂直方向に加速されることにより行われる。具体的に述べると、プラズマ中の電子は、両電極間の前面に形成されるシースの RF 振動に跳ね返され続け、両電極間を往復し続けながら、RF 電力からエネルギーを吸収し（統計加熱）、その吸収エネルギーでガス分子の電離や解離を行う。電極に印加される RF は、上部または下部電極に印加するプラズマ生成用の高周波（27~100 MHz）と、下部電極に印加してプラズマとウェハ間の電圧（ウェハへのイオン入射エネルギー）を制御する低周波（0.4~13 MHz）との二つを用いることが一般的である。プラズマ生成用の高周波は、一般的な 13 MHz ではなく、高周波化された 27~100 MHz が広く用いられている。印加周波数を高くすると、統計加熱の効率が向上し、電子密度が増加する [21,35]。そのため、高周波化することにより、CCP の弱点である低プラズマ密度を補てんすることができる。

次に、装置の構成とプラズマ生成の動作範囲について説明する。平行平板の電極間隔は、30mm 程度の狭い方式（ナローギャップタイプ）が広く使われている。プロセスガスは、上部電極から導入されてプラズマ中を通り、ウェハ上のエッチングで揮発除去された反応生成物を含めて下方へ排気される。ポンプ前段に設置されたバルブの開閉度により排気量が調整され、圧力は設定値に自動的に制御される。CCP 装置での圧力制御範囲は 1 Pa 程度~数 10 Pa が通常である。プラズマ密度は 10^{10} cm^{-3} 台が典型であるが、高い周波数で電力を投入すると $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ を超えることも可能である。電極周辺の耐電圧設計が行き届いていれば、プラズマに高電力（プラズマ生成用 RF のみで数 W/cm^2 以上）が投入できる。半導体エッチング装置に持ちいられる CCP は、高周波化と高電力化により比較的高密度のプラズマが実現でき、実験室用の CCP 装置と比較するとエッチング加工能力が格段に向上している。

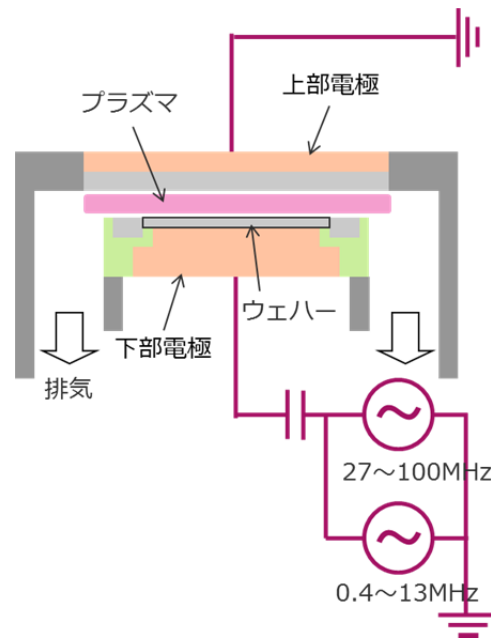


図 1.3.4 CCP エッチング装置の模式図

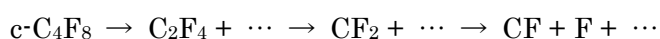
CCP エッチング装置の特徴は、主に以下の二つである。

特徴①：強いイオン衝撃

CCP 装置の第 1 の特徴は、密度の高いプラズマをウェハ近傍に生成できることである。特に、プラズマ生成用の RF を下部電極側に印加する方式では、中・高圧領域で特に顕著である。そのため、ウェハへのイオン入射量やイオン入射エネルギーを極めて高い値に制御できる。CCP でのウェハ直上でのイオン密度やウェハへのイオン入射量は、一般的に高密度プラズマ装置と言われる ICP よりもむしろ高いことがわかる。ICP などの高密度装置では、プラズマ中心部をウェハから引き離さないとならないため、ウェハ近傍でのイオン密度が低下するのが原因である。

特徴②：ラジカルの過剰解離の抑制

CCP 装置の第 2 の特徴は、プラズマの生成原理の観点からナローギャップを用いることが通常なため、プラズマ空間を極力小さくでき、プロセスガスがプラズマを通過する時間（滞在時間）が短いことである。その結果、ラジカルの過剰解離が抑制される。例えば、プロセスガスとして $c\text{-C}_4\text{F}_8$ を用いる場合には、



(一次反応) (二次反応) (三次反応)

のような順序で、プラズマ中でのガス解離が進行すると推定されている。このような解離プロセスによって生じる最終段階の F 原子ラジカルは、Si や PR との選択比を低下させる [19]。CCP 装置では滞在時間を短くすることにより、このような過剰解離を抑制でき、さらに上部電極の材質に Si などを用いることにより、過剰解離で生成された F 原子ラジカルを電極材料と反応させて除去（スカベンジ）する機能を持たせることもできる [38]。

CCP 装置はこのような二つの大きな特徴を持つために SiO_2 などの絶縁膜のエッチングで高選択比プロセスを実現できる。そのため、絶縁膜エッチングでデファクトスタンダードの装置となっている。また、強いイオン衝撃が重要となる HAR エッチングの場合には、Si エッチングでも広く用いられる。

1.3.3 CCP エッチング装置の発展の歴史

実際に量産現場で広く用いられながら新機能が搭載され続けてきた、CCP エッチング装置の発展の歴史を図 1.3.5 にまとめた。プラズマエッチングが枚葉処理方式になった 1980 年代中頃、ウェハは 6 インチ程度まで大口径化されていた。そのときの主流の SiO_2 エッチング装置は、上部から RF を印加したプラズマモード (Plasma mode) 装置であった。この装置では、放電圧力は 1 Torr 前後が用いられていた。また、エッチングガスとしては、1.2.2 節で述べたように、H を含んだ CHF_3 と CF_4 との混合ガスが用いられた。

その後、1990 年代に入ると、微細化の進展のために高精度加工が求められるようになり、プラズマエッチング装置に対して、① イオン衝撃エネルギーの向上 (エッチング速度の高速化)、② 放電圧力の低圧化 (ラジカルによる等方性エッチングの低減、イオンによる形状の垂直性向上)、③ プラズマの高密度化 (高速化) が求められるようになった。その一つの方式が、マグネトロン RIE 装置であった [39,40]。① に対してはウェハ側電極への RF バイアス印加、② や ③ に対しては、RF 電源を 13 MHz に変更した上で磁場を導入することにより実現されてきた。この装置では、放電圧力は 50mT 前後がよく用いられ、1.3 節で述べた $\text{c-C}_4\text{F}_8$ ガスが利用された。

一方、それより少し遅れて導入されたのが、二周波容量結合プラズマ (Capacitively coupled plasma: CCP) 装置である。この装置は、プラズマ密度とバイアス電圧を独立に制御することができる [39,40]。これにより、電子密度とイオンエネルギーが独立に制御できるようになり、一周波の装置では不可能であった「高密度・低イオンエネルギー」や「低密度・高イオンエネルギー」の条件も新たに使用できるようになり、プロセス形状の制御性を大幅に広げることができた。また、導入当初は 27 MHz を用いていたが、その後の低圧化・高密度化のため 60 MHz への高周波化も行われ、さらなるエッチング性能の向上も達成された。また、放電圧力は数 10mT、 SiO_2 エッチのプロセスガスとして $\text{c-C}_4\text{F}_8$ だけでなく $\text{c-C}_5\text{F}_8$ も用いられた。

2000 年代に入ると、マグネトロン RIE 装置はチャージングダメージやウェハ上のマイクロな異常放電のために主役で使用されることは少なくなった。その一方、二周波 CCP 装置は、Si 製の

上部電極に負の DC 電圧を印加することにより、Si とフルオロカーボンラジカルの反応を調整し、ラジカル中の C/F 組成比を独立に制御できるようになった。また、上部電極へのイオン衝撃で生成された二次電子をウェハに照射することにより、PR を硬化し、選択比やパターン寸法精度を高めることができるようになった。それに加え、HAR エッチングにおける電子シェーディング効果を緩和できるようにもなった [41]。電子シェーディング効果とは、HAR の孔の内部で、正と負の電荷分離が生じることである。通常の反応性イオンエッチングでは、プラズマと表面との間のイオンシース形成により、正イオンを加速し表面に垂直に照射させている。一方、負の電子は、横方向には熱拡散速度で、垂直方向にはシースにより熱拡散速度から減速して照射される。そのため、孔底では正イオンによる正電荷が蓄積し、マスク近傍では横方向に動きやすい電子がトラップされ負電荷が蓄積される。このように、微細加工した構造の深部で電子中和が遮蔽（シェーディング）されることを電子シェーディング効果と呼ぶ [42]。

この電子シェーディング効果の更なる緩和に、パルス放電が用いられる。パルス放電を用いると、負性ガス（ハロゲン）プラズマの放電オフ時に生じる正イオン-負イオンプラズマ（電子が消滅し、正イオンと負イオンのみで構成され、便宜上イオンイオンプラズマと呼ぶ）から、負イオンを表面に入射させることができるからである。2010 年ごろになると、二周波の電源を同期させたシンクロパルス技術が導入された。放電オフ時には、イオンイオンプラズマの生成と対向電極への負の DC 電圧により、負イオンや二次電子が効率的にウェハに導入され、電子シェーディング効果の更なる緩和に寄与すると推定されている。

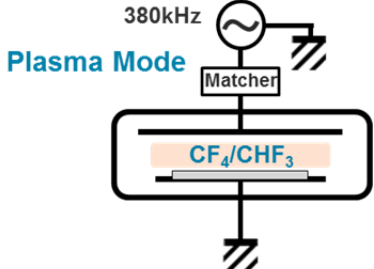
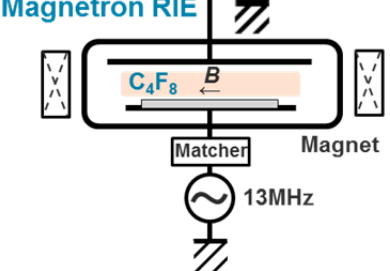
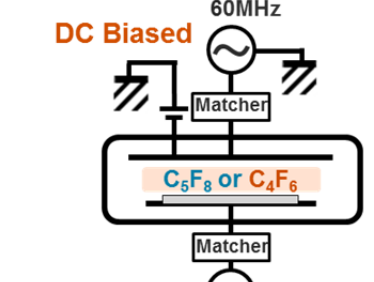
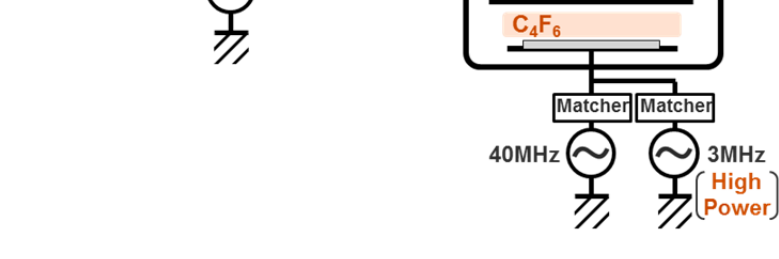
Year	Semiconductor dielectric etching equipment	Main gas
1980	 <p>380kHz Plasma Mode Matcher CF₄/CHF₃</p>	CF ₄ / CHF ₃
1990	 <p>Magnetron RIE 27MHz → 60MHz Plasma generation Matcher C₄F₈ Magnet 13MHz</p>	C ₄ F ₈
2000	 <p>DC Biased 60MHz Matcher C₅F₈ or C₄F₆ 2MHz</p>	C ₅ F ₈ C ₄ F ₆
2010	 <p>Synchronized Pulse Operation DC Biased 40MHz 3MHz (High Power) C₄F₆</p>	

図 1.3.5 絶縁膜プラズマエッチング装置の発展

1.4 今後のプラズマエッチング製造装置開発に向けた課題

1.4.1 エッチング速度予測に向けた取り組み

原理的な視点から考えると、エッチング現象は（１）気相反応と（２）表面反応の二つに大別できる。気相反応とは、主にプラズマ中の電子がガス分子に衝突し、ガス分子を電離や解離させて、エッチングに必要なイオンや中性ラジカルを生成させる反応である。生成種が基板に輸送される過程を経た後、表面反応では、基板に到達したイオンや中性ラジカルが、吸着・反応・脱離と段階を経て、基板材料をエッチングする。

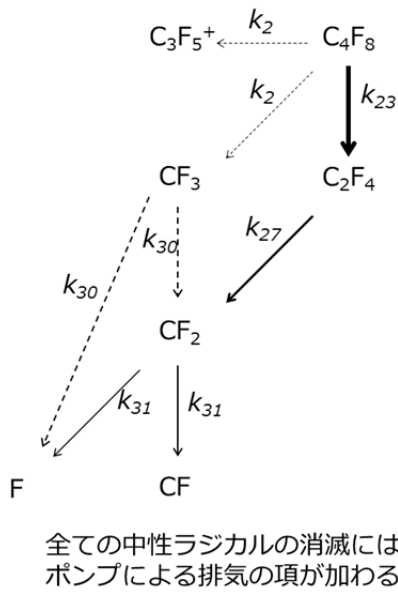
2000年以降の技術として ① 上部電極へのDC印加と ② シンクロパルス技術が導入されたプラズマエッチング装置が開発され、さらに発展したプロセス性能が実現されたものの、プラズマ特性やエッチング反応メカニズムの理解は皆無である。今後の量産プラズマエッチング装置開発に向けては、エッチングプロセスの理解が重要な課題となっている。

量産で用いられているプラズマエッチング装置内でのプラズマ特性や表面反応メカニズムは、関根らの一連の研究によって解明され、体系的にも理解されている [40]。彼らの研究成果は、最終的にエッチング速度予測の簡易プログラムまで作成することに成功している。関根らが開発したエッチング速度予測プログラムにおいて、現状の知見では、ラジカル密度の精緻な予測が難しいため、実際に測定された電子密度やラジカル密度をデータベースから読み込んでいる。将来的には、気相反応のモデリングを取り込むことも必要である。関根らの成果を含めた上で、その他の研究事例を基に、エッチング速度が予測できる高精度簡易モデル作成の今後の課題について述べる。

1.4.2 気相反応のモデル化

気相中での反応のモデル化の取り組みは多く見ることができる。Ar ガスベースで RF 印加による連続波 (Continuous wave: CW) プラズマについては、Lieberman らがゼロ次元化モデル (Global model) を用いた電子密度の計算方法を解説している [21]。また、気相反応のみを取り扱い、電子衝突反応断面積データベースの揃ったガスに限っていえば、プラズマ中のラジカル密度の計算は、十分な精度をもって簡易的に計算可能である。

c-C₄F₈ の電子衝突反応断面積は Font らによって 2002 年にまとめられていた [43]。それに続いて、2004 年に Bose らが c-C₄F₈ プラズマ気相反応モデルの計算を行い、CF と CF₂ 密度の見積もり結果を報告した [44]。Bose らの反応モデルの主要部分を図 1.4.1 に示す。c-C₄F₈ から各反応速度定数 k で連鎖的に C₂F₄、CF₂、CF と解離生成することを仮定した。筆者は、Bose らが報告した反応速度定数とモデルを使用して、関根らが報告した実験装置の条件と比較できるようにラジカル密度の計算を行った。計算結果と実験装置でのラジカル密度測定結果との比較を図 1.4.2 に示す。Bose らの反応セットを用いた場合の計算結果 (図 1.4.2 (b)) においては、ラジカル密度の絶対値が実験結果を模擬できなかった。ただし、実験結果に合うように反応速度定数に多少調整を加えた図 1.4.2 (c) においては CF₃ 以外のラジカルは実験結果を十分に模擬できている。CF₃ ラジカルは表面反応により生成されるとの報告があり、さらにラジカル密度を精度よく求めるためには、上部電極上やウェハ上での表面反応モデルを取り入れる必要があり、今後の課題となっている。



$$\frac{d[C_4F_8]}{dt} = Q - (k_2 + k_{23})N_e[C_4F_8] - \frac{[C_4F_8]}{\tau_{pump}} = 0$$

$$\frac{d[C_2F_4]}{dt} = 2k_{23}N_e[C_4F_8] - k_{27}N_e[C_2F_4] - \frac{[C_2F_4]}{\tau_{pump}} = 0$$

$$\frac{d[CF_3]}{dt} = k_2N_e[C_4F_8] - k_{30}N_e[CF_3] - \frac{[CF_3]}{\tau_{pump}} = 0$$

$$\frac{d[CF_2]}{dt} = 2k_{27}N_e[C_2F_4] + k_{30}N_e[CF_3] - k_{31}N_e[CF_2] - \frac{[CF_2]}{\tau_{pump}} = 0$$

$$\frac{d[CF]}{dt} = k_{31}N_e[CF_2] - \frac{[CF]}{\tau_{pump}} = 0$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_{30}N_e[CF_3] + k_{31}N_e[CF_2] - \frac{[F]}{\tau_{pump}} = 0$$

図 1.4.1 c-C₄F₈ の解離反応モデルと生成消滅式 [44]

以上の通り、現状、ラジカル解離反応に関しては、ある程度計算可能なレベルの研究成果が見られている。また、解離反応に重要な電子密度の振る舞いについては、一周波の RF 印加による CW プラズマでは、ほぼ計算可能である。ただし、半導体プラズマエッチング装置での気相反応計算の課題も多い。上述の計算可能な結果は、一周波の RF 印加の条件で定常状態での電子密度やラジカル密度を求めただけである。そのため、RF に加えて DC 印加を行う時の電子の生成/消滅や、過渡応答を含めて考えなければならないパルス動作での挙動を取り入れて計算することは課題といえる。また、1,3-C₄F₆ などの新しいプロセスガスでは反応データが揃っていないことに加え、パルス動作下での密度測定も皆無に等しい。少なくとも電子密度の振る舞いを把握し、電子密度の計算にも新しいモデルを追加することが必要である。特に

課題 (1) : 上部電極への負の DC 電圧印加による電子の生成/消滅効果

課題 (2) : パルスプラズマ中での電子の振る舞い (電子密度、電子温度の変化)

の把握は大きな課題となっている。

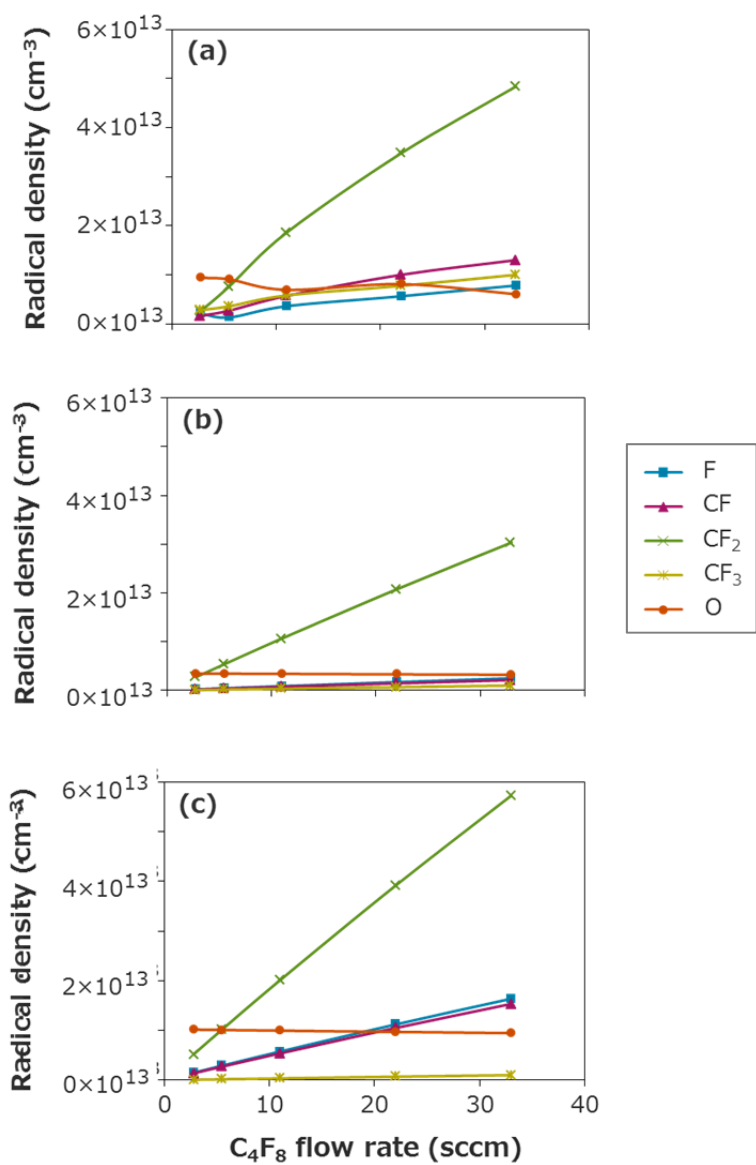


図 1.4.2 ラジカル密度の C_4F_8 流量依存性

- (a) 実験結果 [40]、(b) Bose らの解離反応モデルによる計算結果、
(c) Bose らのモデルで反応速度定数を調整した計算結果

1.4.3 表面反応のモデル化

SiO₂のフルオロカーボンプラズマエッチングでは、エッチング抑制として働くFC膜の堆積を生じながら、同時に反応生成物の脱離を伴って表面反応が進行していくことが知られている。1988年にOehrleinらがCF₄/O₂プラズマでのSiのエッチング速度と表面に堆積するFC膜厚を計測した結果、エッチング速度がFC膜厚に反比例していることを報告した[45]。その後、FC膜の堆積がエッチング中に定常状態に到達する時間は、長くても数秒以内であって、エッチング速度をモデル化する上では定常堆積したFC膜厚を元に実施すれば良いとの考えが常識となった。実際のエッチング反応は、被エッチング材料であるSiO₂とFC膜の反応がFC膜の下で起こり、反応生成物が形成される。これも単純化し、CF_x + SiO₂ → SiF_x + CO₂と総括反応式で進むと考えれば、FC膜に覆われた下部のSiO₂層へのFの供給、ならびにFとSiO₂との反応確率をもちいてモデル化がなされると考えられた。

c-C₄F₈プラズマエッチングの表面反応のモデリングに関して、関根らのエッチング速度予測プログラムでは、ウェハに入射する全てのCF_xラジカルフラックス中に含まれるFの総量(Total F flux, Γ_{total})から、SiO₂のエッチング速度(ER)が経験的に

$$ER = \alpha \times \Gamma_{total}^{\beta} \quad (1.4.1)$$

で近似される。ここで、式中 α にはFC膜直下での反応層におけるSiO₂エッチングの表面反応確率が組み込まれている。また、 α はFC膜の厚さに応じて変化すると考えられる。FC膜厚を通過できるイオンエネルギーが、FC膜の厚さに応じて衝突カスケード理論に基づき低下し、表面に入射するFの総量に比例したSiO₂量のエッチングをも低下させると仮定できるからである。このモデル化されたERを Γ_{total}^{β} に対してまとめた結果を図1.4.3に引用する[40]。実験結果とモデルの曲線には比較的良い一致がみられる。従って、このエッチング速度予測モデルを使用することにより、c-C₄F₈流量とO₂流量に対するSiO₂ ERの変化を予測できる。

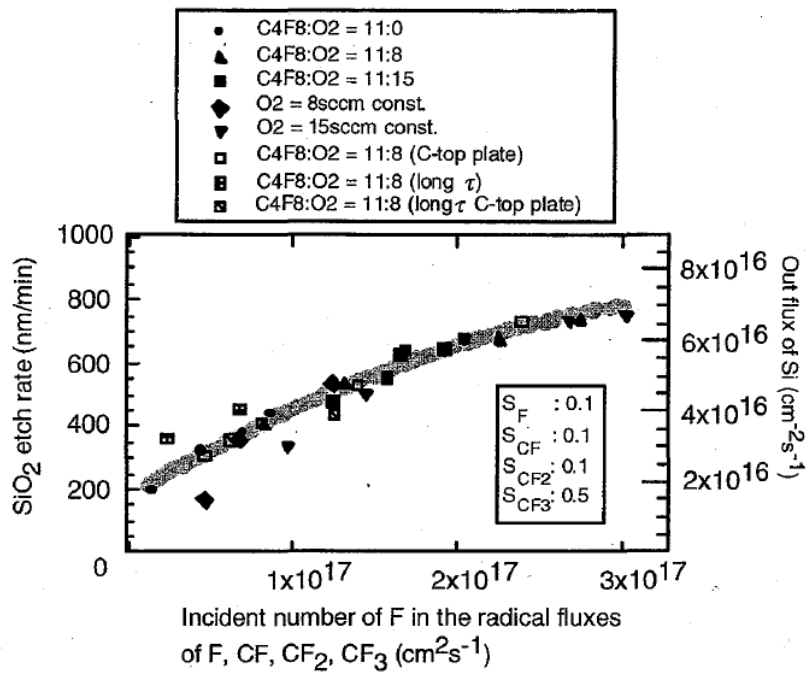


図 1.4.3 SiO₂エッチング速度 (ER) の経験式 [40]

近年、前述の通り、エッチング時のマスクに対する高選択性の観点で $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ ガスを用いたプロセスが広く利用されている。HAR エッチングにおける孔底のエッチングにおいては、電子シェーディング効果が実効的なイオンエネルギー低下をもたらしている可能性が高く、高速なエッチング速度を得るために、イオンエネルギーの増加が顕著である。実際、バイアス電圧は著しく増加しており、イオンの入射エネルギーは 4 keV を超えている。イオン入射エネルギーがここまで高くなった状態でのエッチングに関する表面反応解析は報告された例がない。また、 $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ プロセスでは酸素が少し不足するだけでエッチング速度が劇的に低下する。このようなエッチング速度の大きな変化は、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ ガスでのエッチング傾向から表面反応を類推して良いのか疑問である。そのため、現在使用されている $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ ガスでの表面反応を解明する必要がある、

課題(3) : $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ ガスを用いた高エネルギーイオン照射下でのエッチング表面反応解析が大きな課題となっている。

1.5 本論文の目的とアプローチ

本論文において、筆者は、DC 重畳印加によるフルオロカーボンプラズマエッチング装置を対象とし、将来の定量的なエッチング反応の予測と制御を目指し、そこにおけるプラズマ特性と表面反応メカニズムを解明することを目的とした。具体的には、前節までに説明した課題

- 1) 上部電極への負の DC 電圧印加による電子の生成／消滅効果
- 2) パルスプラズマ中での電子の振る舞い
- 3) 1,3-C₄F₆ ガスを用いた高エネルギーイオン照射下でのエッチング表面反応

を解明することを目的とした。課題（1）については、これまでも一部で測定が行われたが、電子密度の電極間空間分布を取得しながら解明されたことがなかったので、良く知られている表面波プローブの形状に改良を加えて、電子密度の振る舞いを解明した。課題（2）については、これまでに測定事例が全く無かったために、今回、表面波プローブとネットワークアナライザの同期の取り方に工夫を加えて、装置内の電子密度の時間分解計測に取り組んだ。課題（3）については、C₆₀²⁺イオンを用いた飛行時間型二次イオン質量分析（Time of flight secondary ion mass spectrometer: TOF-SIMS）を使用してエッチング後の表面解析を行い、初めて SiO₂ エッチング時に生じる SiOF 反応層の検出に成功し、その振る舞いを明らかにできた。

本論文の構成は、研究目的を実施するために使用した実験手法や解析手法について第 2 章にまとめている。続いて、第 3 章において二周波容量結合型プラズマでの負の DC バイアス電圧印加効果について述べている。第 4 章では 1,3-C₄F₆ シンクロパルスプラズマにおける電子密度の挙動について述べている。第 5 章では 1,3-C₄F₆ ガスを用いた高イオンエネルギー条件でのエッチング表面反応モデルについて述べている。最後に、第 6 章において本論文で得られた結論と、今後のフルオロカーボンプラズマエッチングプロセスとエッチング製造装置の将来展望について述べている。

参考文献

- [1] D. Kahng: IEEE Trans. Electron Devices, vol.23 (1976) 655.
- [2] 岸野正剛：“半導体デバイスの物理”、丸善（1995）。
- [3] R. H. Dennard, *et al.*: IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 9 (1974) 256.
- [4] Y. Taur and T. H. Ning: “Fundamentals of Modern VLSI Devices,” 2nd edition, (Cambridge University Press., 2013).
- [5] 角南英夫他：“メモリデバイス イメージセンサ”、丸善（2009）。
- [6] 三宅秀治：応用物理 第75巻 第9号（2006）。
- [7] J. H. Choi *et al.*: Technical Digest of IEEE Intern. Electron Devices Meeting (IEDM) (2004) 841.
- [8] K. Nojiri: “Dry Etching Technology for Semiconductors,” (Springer, 2014).
- [9] 平本俊郎他：“集積ナノデバイス”、丸善（2009）。
- [10] ITRS 2011, 2013
- [11] D. Hisamoto *et al.*: IEEE Trans. Electron Devices, vol.47 (2000) 2320.
- [12] H. Tanaka *et al.*: Symp. on VLSI Tech. Dig., (2007) 14
- [13] W. D. Kim *et al.*, Symp. on VLSI Tech. Dig., (2000) 100.
- [14] R. Katsunuma *et al.*, Symp. on VLSI Tech. Dig., (2008) 136
- [15] J. Jang *et al.*, Symp. on VLSI Tech. Dig., (2009) 192
- [16] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会：“大気圧プラズマ基礎と応用”、オーム社（2009）。
- [17] S.M. Irving; Kodak Photoresist Seminar Proc. 2 (1966) 26.
- [18] N. Hosokawa, R. Matsuzaki and T. Asamaki: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2 (1974) 435.
- [19] R.A.H. Heinecke: Solid-State Electron. 18 (1975) 1146.
- [20] J.W. Coburn and H.F. Winters: J. Appl. Phys. 50 (1979) 3189.

- [21] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing," 2nd edition, (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005).
- [22] 電気学会編: "放電ハンドブック"、オーム社 (1997)。
- [23] L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell University Press, 1960)
- [24] D.R. Lide *et al*: "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 85th Edition (CRC Press, Boca Raton, 2004).
- [25] NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [26] D. M. Manos and D. L. Flamm: "Plasma Etching: An Introduction," (Academic Press, 1989).
- [27] K. Miyata, M. Hori, and T. Goto: J. Vac. Sci. Technol., A 14 (1996) 2343.
- [28] T. Nakamura, H. Motomura, and K. Tachibana: Japan. J. Appl. Phys., 40 (2001) 847.
- [29] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen and D. J. Vitkavage: J. Vac. Sci. Technol. B (1992) 2133.
- [30] 小宮山宏: "速度論"、朝倉書店 (1990)
- [31] N. Negishi, M. Izawa, K. Yokogawa, Y. Momonoi, T. Yoshida, K. Nakaune, H. Kawahara, M. Kojima, K. Tsujimoto, and S. Tachi: Proc. 22nd Dry Process Symp. (2000) 31.
- [32] K. Yonekura, H. Matsuo, N. Fujiwara, and H. Miyatake: Proc. 23rd Dry Process Symp. (2001) 285.
- [33] M. Miyake, N. Negishi, M. Izawa, K. Yokogawa, M. Oyama, and T. Kanekiyo: Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 08HE01.
- [34] M. Wang, M. J. Kushner: J Appl Phys. 107 (2010) 023309.
- [35] 菅井秀郎: "プラズマエレクトロニクス"、オーム社 (2000)。
- [36] 野尻一男: "はじめての半導体ドライエッチング技術"、技術評論社 (2011)。
- [37] 大矢欣伸: 第24回プラズマエレクトロニクス講習会テキスト、応用物理学会 (2013) p.17.
- [38] T. Tatsurni, H. Hayashi, S. Morishita, S. Noda, M. Okigawa, N. Itabashi, Y. Hikosaka, M. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 2394.

- [39] V. M. Donnelly, and K. Avinoam: *J. Vac. Sci. Technol., A* 31 (2013) 050825.
- [40] M. Sekine: *Appl. Surf. Sci.* 270 (2002) 192.
- [41] M. Wang and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 023309.
- [42] K. Hashimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 6013.
- [43] G. I. Font, W. L. Morgan, and G. Mennenga, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3530.
- [44] D. Bose, S. Rauf, D. B. Hash, T. R. Govindan, and M. Meyyappan: *J. Vac. Sci. Technol., A* 22 (2004) 2290.
- [45] G. S. Oehrlein, A. A. Bright, and S. W. Robey: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 1989.

第 2 章 評価装置と方法

2.1 プラズマエッチング装置

本研究では、DC 印加二周波 CCP エッチング装置を用いた。従来の CCP エッチング装置では、プラズマ生成用の高周波とイオンエネルギー制御用の低周波の二つの RF 電源を用いるのが一般的であった。しかし、最新のエッチング装置では、RF 電源を 3 個、または RF 電源を 2 個に DC 電源を 1 個追加して、更なる機能追加を行っている装置が主流となっている [1]。

Lam Research 社は、下部電極に 60、27、2 MHz の 3 周波を重畳させた CCP エッチャーを発表している [2]。一般に、高周波を用いるほど高密度プラズマが生成できるが、印加電極に掛かるバイアス電圧（イオン入射エネルギー）は低くなる。また、低周波を用いるほどバイアス電圧を高くできるが、低密度のプラズマしか生成できない。3 周波を用いることにより、表 2.1.1 に示すように、「高密度・中密度・低密度」と「高イオンエネルギー・中イオンエネルギー・低イオンエネルギー」の広い放電領域を確保できる。また、各周波数でプラズマやイオンエネルギーの均一性が異なるが、それも三つの周波数の組合せを調整すれば、二周波 CCP よりも制御性が高まる。

一方、東京エレクトロン社は、上部電極に負の直流（Direct current: DC）バイアス電圧を用いる CCP エッチャーを発表している [3,4]。これは、① 上部電極表面へのスパッタ効果（ラジカルの F/C 組成比制御）、② 上部電極へのイオン衝突により生成された二次電子をウェハに照射させる効果、③ プラズマ密度を上昇させる効果、④ プラズマ密度の均一性制御効果などを新たに生み出し、二周波 CCP よりも制御性が高まる。

表 2.1.1 印加周波数とプラズマ特性 [2]

2 MHz	27 MHz	60 MHz	Ion Energy	Plasma Density	Degree of Plasma Fragmentation
✓	✓	✓	High	High	Medium & High
✓	✓	—	High	Medium	Medium
✓	—	✓	High	High	High
—	✓	✓	Medium	High	Medium & High
✓	—	—	High	Low	Low
—	✓	—	Medium	Medium	Medium
—	—	✓	Low	High	High

2.1.1 DC 印加上下部二周波 CCP エッチング装置

第3章で主に用いた上部 DC 印加上下部二周波 CCP エッチング装置の概略を図 2.1.1 に示す。チャンバーは円筒型であり、上部電極に 60 MHz を、下部電極に 13 MHz を印加した。その際、RF のインピーダンス整合を取るため、RF 電源はマッチングボックスを介して各々の電極に印加した。これら二つの周波数を用いることにより、上部電極に印加する 60 MHz がプラズマを生成し、下部電極に印加する 13 MHz がウェハへのイオン入射エネルギーを制御できる。また、上部電極に負の DC バイアス電圧を印加することにより、ラジカルの F/C 組成比や無衝突電子 (Ballistic Electron) のウェハ基板入射を制御できる [3-5]。

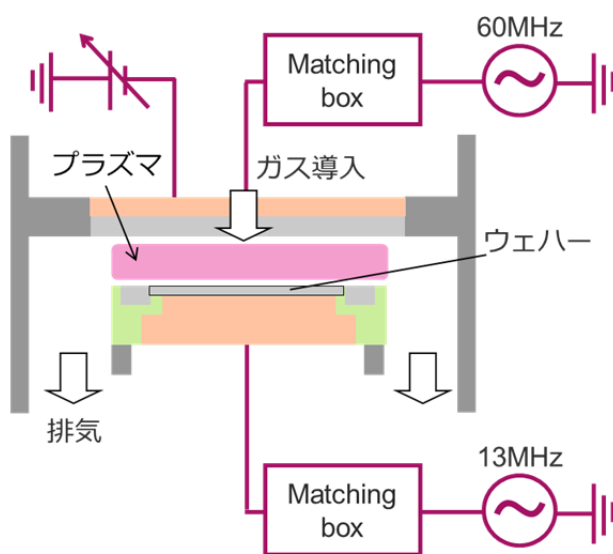


図 2.1.1 上部 DC 印加型上下部二周波 CCP 装置

上部電極は Si 製であり、その直径は 360 mm である。基板ステージには 300 mm ウェハを真空搬送できる。ウェハ外周には、内径 300 mm で外径 360 mm の Si 製リング、その外には幅約 30 mm の石英リングが存在している。この Si 製リングの設置目的は、①プラズマをウェハより広げる、②ウェハ最外周のイオンの直進性を向上させる、③Si スカベンジ効果によりウェハ最外周のラジカル F/C 組成比を制御させることである。チャンバーの内壁は絶縁物でコーティングされており、部材である Al 合金の金属汚染を発生させないようにしている。

ウェハは、単極式の静電吸着 (Electrostatic chuck: ESC) によって、下部電極上に吸着される [6,7]。ウェハ裏面にはチャンバー圧よりも高圧のヘリウムガスを供給し、その圧力のある値に設定することにより、ウェハと下部電極との熱伝達率を調整できる。また、下部電極自体はチラーから循環されるブライン (冷媒または熱媒) により 20°C に温度制御した。それ以外に、チャンバー側壁は内蔵のヒーターにより 60°C に温められ、上部電極は下部電極とは別のチラーにより 60°C に温度制御した。チャンバー側壁には、発光分光 (Optical emission spectroscopy: OES) などに使用する丸穴の小さいポートが設けられており、反応生成物の波長を用いることにより終点検出のモニタリングなどが可能である [8]。

プロセスガスはシャワーヘッド状になった上部電極からウェハ上全面に均一に供給される。その際、プロセスガスはマスフローコントローラーによって流量制御される。プロセスガスや揮発したエッチング反応生成物は、チャンバーの下方に設置されたターボ分子ポンプ (Turbo molecular pump: TMP、排気能力 3300 L/s) とドライポンプにより排気される。また、キャパシタンスマノメーター (Capacitance manometer: CM) によりチャンバー内の圧力をモニターしながら、自動圧力調整バルブ (Adaptive pressure control valve: APC バルブ) の開度を自動的に調整することにより、チャンバー内の圧力を一定値に制御することができる。圧力が設定値に安定した時点で、RF の印加が開始される。

図 2.1.1 のエッチング装置には、バイアスとしては比較的高周波な 13 MHz を用いている。そのため、ウェハに入射するイオンの最大エネルギーは高くなく、IEDF のエネルギー幅は小さい。そのため、高いイオンエネルギーが必要な HAR エッチングではなく、イオンエネルギーを

精度良く制御し、下地材料との高選択比が重要になる半導体前工程の中の配線形成工程（Back End Of Line: BEOL）で主に使用される。

2.1.2 シンクロパルス放電型 DC 印加下部二周波 CCP エッチング装置

第 4 章と第 5 章で主に用いた上部 DC 印加下部二周波 CCP 装置の概略を図 2.1.2 に示す。下部電極に 40 MHz と 3 MHz の RF 電圧を印加することにより、40 MHz でプラズマを生成し、3 MHz でウェハへのイオン入射エネルギーを制御できる。また、上部電極に負の DC 電圧を印加することにより、ラジカルの F/C 組成比や無衝突電子 (Ballistic Electron) の入射量を制御できる [3-5]。こちらの装置は、バイアスとしては比較的 low 周波な 3 MHz が用いられており、IEDF の高エネルギーピークのエネルギー値が高い。そのため、高いイオンエネルギーが必要な HAR エッチングの DRAM のキャパシタ形成工程などで主に使用される。

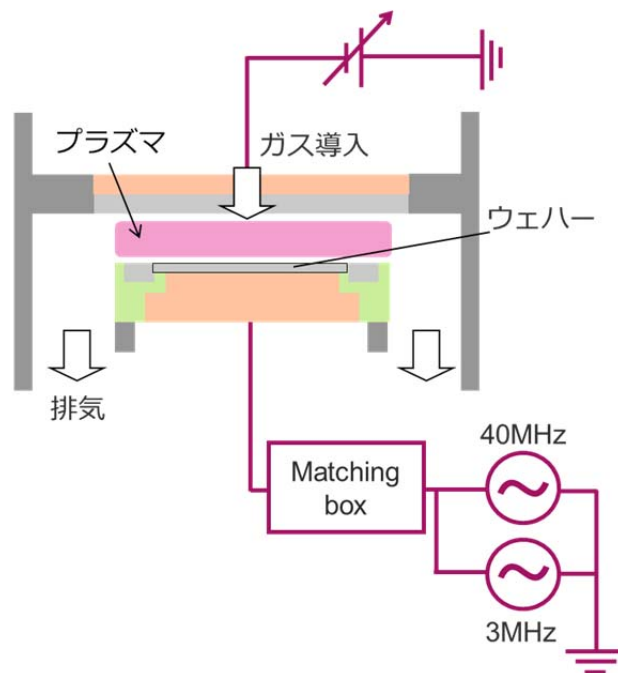


図 2.1.2 上部 DC 印加型下部二周波 CCP 装置

この装置の RF ならびに直流電圧の電力供給は、1~40 kHz でパルス動作させられる。図 2.1.3 に示すように、40 MHz と 3 MHz を同期させて同時にオン/オフ制御することにより、RF 反射波を抑えた状態でパルス動作できる [9]。ここで注意したいのは、アフターグローにおいても、上部電極に負の DC バイアス電圧が印加され続け、上部電極に正イオンが引き込まれて二次電子が生成され、その二次電子がウェハに突入できる点である。この機能を用いることにより、エッチング形状の高度な制御（ARDE の抑制、ツイスティングの抑制など）が可能となる。

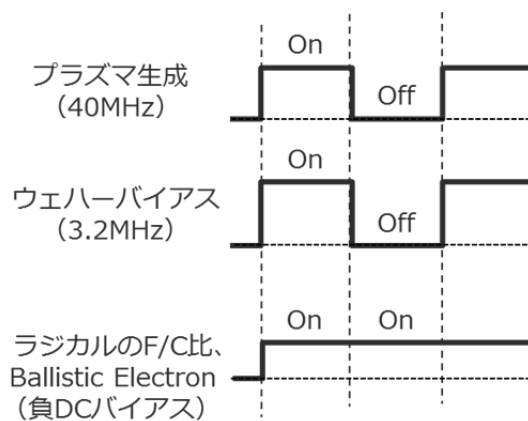


図 2.1.3 シンクロパルス放電の電源制御法

2.2 電子密度計測法

プラズマを特徴づけるパラメーターの中で、電子密度は最も基礎的な物理量である。RF 電源からエネルギーを受け取った電子は、その密度に応じて、イオンや中性ラジカルの密度に大きな影響を与える。そのような重要性を有するにも関わらず、反応性ガスを用いた CCP での電子密度を精度良く再現性良く測定する手段は、ほとんど見当たらない [10]。最も広く知られている電子密度測定法である静電プローブ法（ラングミュアプローブ法）は、堆積膜が形成される反応性プラズマでの使用が困難である。反応性プラズマ中にプローブを挿入すると金属プローブ表面が絶縁性の膜で覆われてしまい、電気的な伝導性が得られなくなり測定できなくなる問題を生じる。他の電子密度測定法としては、マイクロ波干渉法も有名である。マイクロ波導入窓の表面に堆積膜が形成されても電子密度の測定は可能である。しかし、マイクロ波干渉法は電子密度の空間分布が測定できない。菅井らにより提案された表面波プローブでは、堆積膜が生成するような反応性プラズマ中の電子密度の空間分布を測定できるという特長があり、非常に有用な電子密度計測法である [11-13]。表面波プローブ法だけが、化学気相成長（Chemical vapor deposition: CVD）法に用いるような堆積膜が生成する反応性プラズマ中でも電子密度の空間分布を測定できる [14]。

2.2.1 表面波プローブ (Surface wave probe : SW Probe)

表面波プローブはプラズマ中の電子密度を測定できるプローブであり、プラズマ吸収プローブ (Plasma absorption probe : PAP) と呼ばれる。このプローブの構造と測定系を図 2.2.1 に示す [11]。表面波プローブは、誘電体 (石英、セラミックスなど) の円筒管の中に先端のみ芯線を剥き出しにした同軸ケーブルを挿入した形で構成される。ここで、絶縁体内部は大気雰囲気となっている。同軸ケーブルの他端をネットワークアナライザに接続して、微小電力のマイクロ波信号 ($\sim 1 \text{ mW}$) P_{in} を入射する。入射するマイクロ波信号を低周波 (例えば 0.3 GHz) から高周波 (3 GHz 程度) まで周波数掃引しながら、マイクロ波の反射信号 P_{ref} を測定し、反射係数 Γ の周波数依存性 (周波数スペクトル) を求める。プラズマが無いときのスペクトル Γ_0 との比を取ることで、プラズマの存在により生じる特徴的な吸収ピークが現れるので、その吸収周波数を求める。この吸収は、入射マイクロ波がプラズマとプローブとの界面に表面波を励起し、その表面波が定在波を発生させているときに起こる。この定在波の発生周波数は電子密度の平方根に比例するので、その関係を用いて電子密度を求めることができる。図 2.2.2 に実際に各周波数での反射係数を測定した吸収スペクトルを示す。このスペクトルの変化は、プラズマ生成用の 60 MHz 電力を変化させて測定したものである。 60 MHz 電力を上げ電子密度が増加すると共に、吸収周波数が高周波側へシフトする。

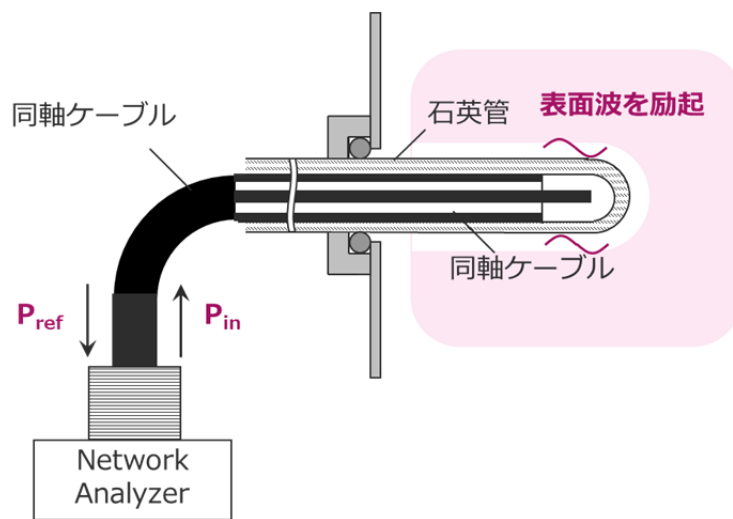


図 2.2.1 表面波プローブでのプラズマ測定系

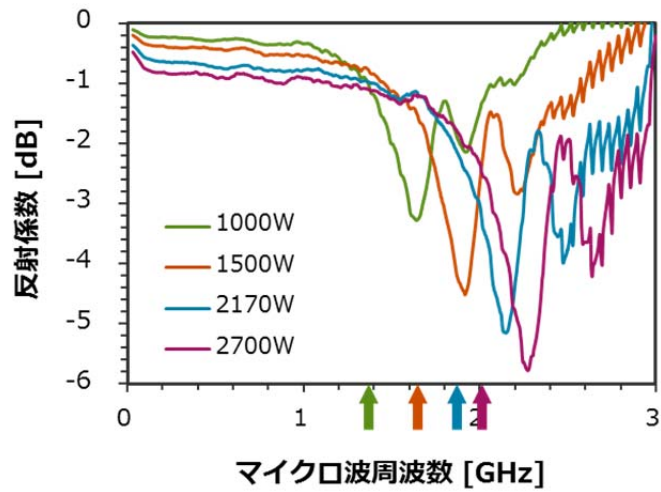


図 2.2.2 反射係数スペクトルの RF 電力依存性

表面波プローブ法は、プローブ頭部における表面波の共鳴的な励起と吸収を利用する原理に基づいている。ここで、プローブ形状を変化させて測定した場合における、表面波の波長と吸収周波数/プラズマ周波数比の関係を図 2.2.3 に示す [11]。本論文の第 3 章の実験で使用したプローブ形状は、ガラス管の外径が 6mm、アンテナ長が 6mm である。その形状では、図の丸で囲った波長と分散関係になる。ネットワークアナライザーで測定された吸収周波数 f_{abs} と電子密度 n_e には、式(2-2-1) の関係があることがわかっている。

$$n_e(\text{cm}^{-3}) = \beta \times 10^4 (f_{abs}[\text{MHz}])^2 \quad (2-2-1)$$

この形状での校正係数 $\beta = 2.94$ を用いれば、電子密度を求められる [11]。

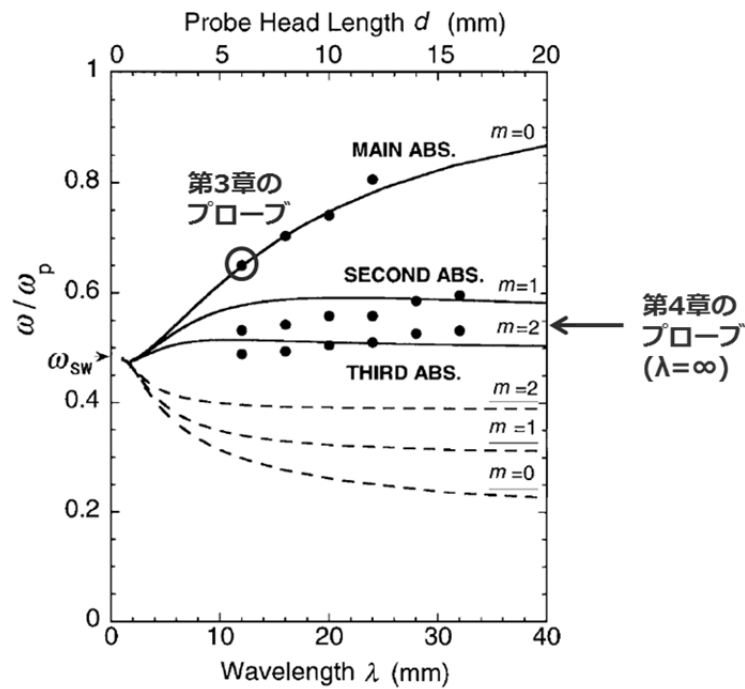


図 2.2.3 表面波の分散関係と波長 [11]

第 4 章で用いた表面波プローブは、図 2.2.4 に示すような貫通型のガラス管を用いた方式であり、菅井らの論文 [11-13] には掲載されていない形状である。そこで、菅井らの論文と同じ先

閉じ管型のプローブを用いて、ガラス管の先端からアンテナを無限に引き下げていく実験を行って見たが、モード数 (図 2.2.2 中の m) は正確には判定できなかった。おそらく $m=2$ または $m=3$ で、表面波の波長は無限大だと推定される (図 2.2.3 中の矢印) が、正確な理論解析は難しい。そこで本研究では、プラズマ振動法で得られた測定値との比較により、校正係数 $\beta = 3.57$ を用いて電子密度を得た [15]。

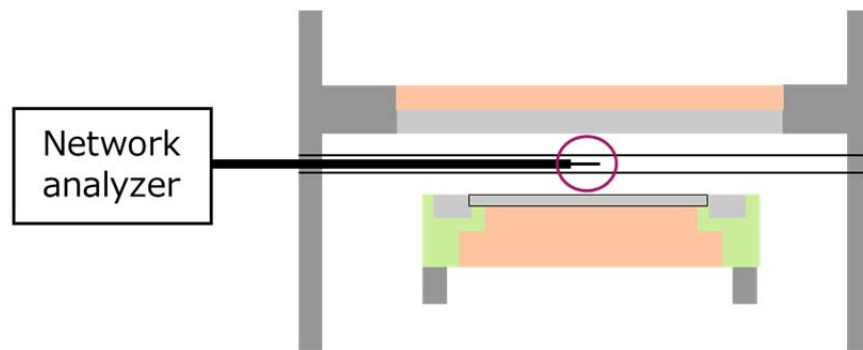


図 2.2.4 貫通型ガラス管を用いた表面波プローブ

本研究で貫通型のガラス管形状を用いた理由は

- ① ガラス管を固定したまま同軸ケーブルのみを挿引できるために
大気リークの懸念が小さい、
- ② RFの高電力条件では、プローブ先端に流れ込むRFによりプローブが高温になるが、
その場合でも。ドライエアーをガラス管に流し込み、プローブ先端を冷却することが
可能である、

という二つの長所があるためである。

表面波プローブとは原理が異なる、体積波の $1/4$ 波長共振を利用したヘアピン共振プローブ

(Hairpin resonator probe) も世の中には存在する [16-18]。低電子密度でも高感度で測定できる長所はあるが、プローブ構造が複雑になり、金属汚染の問題も生じる。

2.3 表面分析

フルオロカーボンプラズマによるエッチング中の試料表面には、ある厚さのポリマー層が形成され、その下にはエッチング反応層の存在が想定されている [19]。本研究においては、このポリマー層の厚さを正確に測定するために X 線光電子分光法を、エッチング反応層を定量的に検出するために飛行時間型二次イオン質量分析装置を用いた。本節では、それらの分析原理について説明する [20,21]。

2.3.1 X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)

物質表面に X 線を照射することによって、物質内に束縛されていた電子が励起され、光電子として表面から放出される。この現象のエネルギーダイアグラムを図 2.3.1 に示す [20]。物質から放出される光電子の運動エネルギー E_K は、入射 X 線の振動数 ν 、電子の束縛エネルギー E_B 、物質の仕事関数 ϕ を用いて次式で表される。

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2-3-1)$$

ここで、 h はプランク定数である。XPS では、原子の内殻軌道から放出される光電子を捉えて分析する。実際にフルオロカーボンプラズマでエッチング処理した SiO_2 サンプルの XPS スペクトルを図 2.3.2 に示す。鋭く現れているピークが、X 線照射により内殻軌道から励起された光電子の信号である。この内殻軌道の束縛エネルギー E_B は各元素で固有のエネルギーを持つために、放出される光電子のエネルギーを分析することにより、元素を同定できる。また、そのスペクトル強度比から材料の元素組成分析ができる。

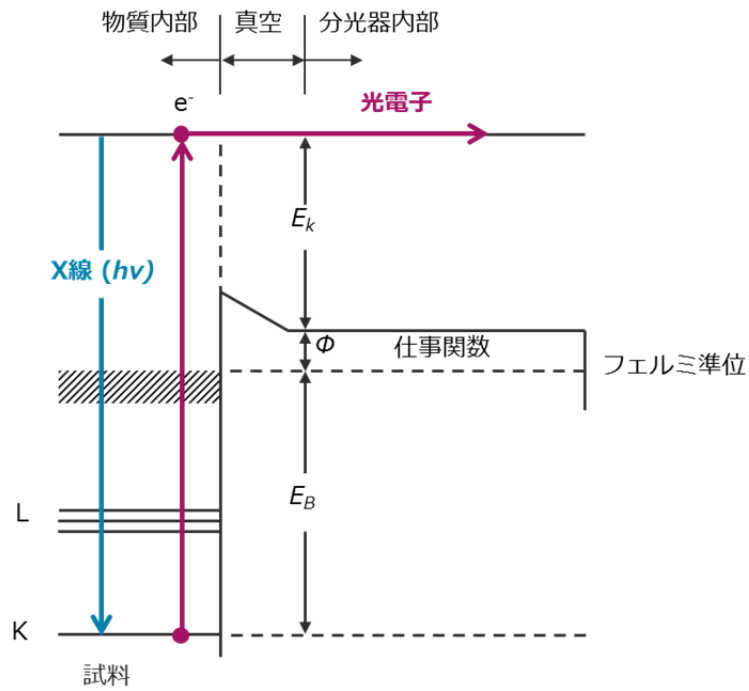


図 2.3.1 固体表面からの光電子放出の模式図 [20]

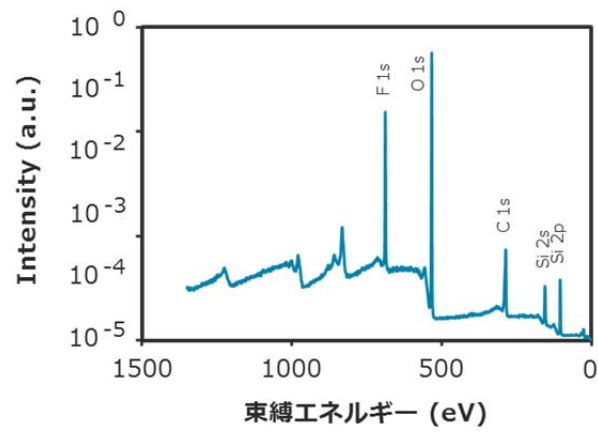


図 2.3.2 フルオロカーボンプラズマでエッチング処理した SiO_2 サンプルの XPS スペクトル

次に、XPS 分析における深さ方向の分析範囲について述べる。励起 X 線は試料内部に深くまで浸透し、その透過性から数 μm 程度まで浸透する。そのため、X 線励起の光電子は、試料内部数 μm の深さまで励起されると考えて良い。その一方で、電子は物質との相互作用が大きく、非弾性散乱を受ける結果、表面へ脱出可能な減衰長さは数 nm 程度に限られる。具体的に示すと、図 2.3.2 に示したような数～約 1000 eV 程度のエネルギー範囲にある光電子の材料中での平均自由行程は、図 2.3.3 に示すように数 nm である。そのため、XPS 分析の測定結果は、最表面の数 nm で発生した光電子からの情報のみを反映しており、表面の分析が行える。

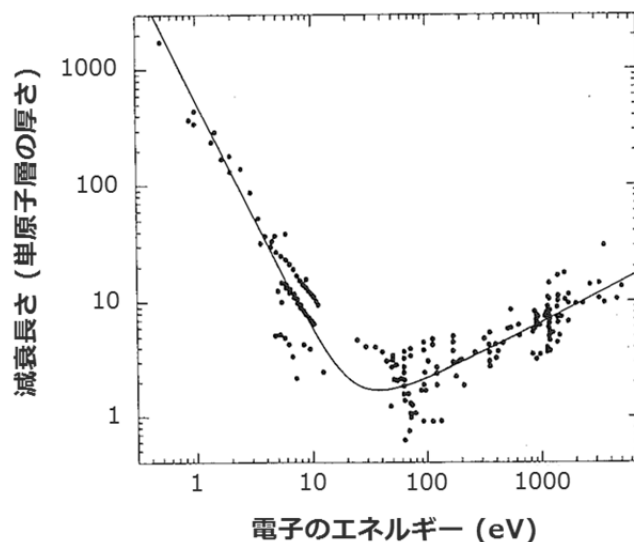


図 2.3.3 種々の元素の中での電子の減衰長さの
電子の運動エネルギー依存性 [20]

本研究でエッチング後の表面化学特性を調べるために使用した XPS 分析では、単色化 X 線 ($\text{Al K}\alpha$, 1486.6 eV) を用いた。分析領域は $\phi 100 \mu\text{m}$ であり、光電子の脱出は試料表面に対して垂直方向 (光電子の取り出し角度 $\varphi = 90^\circ$) になるように設定した。 SiO_2 サンプルの最表面に存

在するフルオロカーボン層の厚さが増加すると、下地の SiO₂ から発生される光電子は表面へ脱出しにくくなり、次式のように Si 2*p* のピーク強度は減少する。

$$I_s = I_0 \times e^{-\frac{d}{\lambda \sin \theta}} \quad (2-3-2)$$

ここで、*I_s* は検出信号強度、*I₀* は未処理の標準試料の検出信号強度、*λ* は光電子の FC 膜中における平均自由行程である。その結果、FC 膜の厚さ *d* は次式で評価される。

$$d = -\lambda \cdot \sin \varphi \cdot \ln \left(\frac{I_s}{I_0} \right) \quad (2-3-3)$$

この関係式を利用して、未処理の SiO₂ サンプルとフルオロカーボン膜が形成されたエッチング処理後のサンプルとの Si 2*p* の信号強度比により、フルオロカーボン膜の厚さを算出した。その際、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) 観察によるフルオロカーボン膜厚値と比較することにより、FC 膜中の Si 2*p* の平均自由行程を 3.0 nm と校正した [11]。

2.3.2 飛行時間型二次イオン質量分析装置 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy : TOF-SIMS)

TOF-SIMS の説明をするまえに、通常の SIMS ((Dynamic) Secondary Ion Mass Spectroscopy) について説明する [20,21,23]。図 2.3.4 に示すように、固体表面に一次イオンビームを照射すると、スパッタリングが起こり、固体表面から中性粒子、二次電子、二次イオン（正または負にイオン化した粒子）が放出される。放出される粒子の大部分は中性であるが、二次イオンも少量存在する。このような二次イオンを分析するのが、SIMS 分析である。SIMS 分析は質量分析を用いているために、XPS などの他の分光法に比べて、非常に高感度な分析法である。ただし、二次イオンの割合（二次イオン化率）は、一次イオンや二次イオンの種類によって大きく変化することには注意が必要である。

スパッタリングの現象について、もう少し具体的に説明する。試料に侵入した一次イオンは、試料原子との衝突を繰り返し、周辺の原子に運動エネルギーを与える。その運動エネルギーが結晶格子のポテンシャル障壁を上回る場合には、その原子は格子点からはじき出され、さらに周りの原子の変位をも引き起こす。その変位させられた原子も、十分な高い運動エネルギーが与えられれば、格子点からはじき出され、さらに周りの原子変位を誘発する。このような現象の連続により、表面近傍の原子の中で表面結合エネルギーに打ち勝つエネルギーを与えられた原子が、最終的に真空中に放出される。

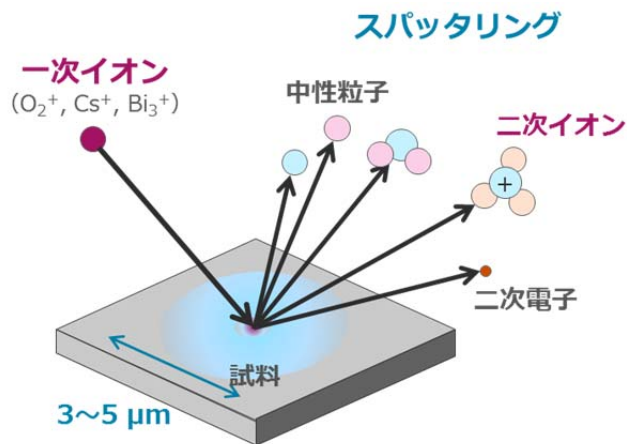


図 2.3.4 二次イオン化の原理

TOF-SIMS は 1990 年代に発達した比較的新しい分析方法である。通常の（ダイナミック）SIMS と比較して、一次イオンを低ドーズ量（ 10^{12} ions/cm²）の短時間パルスで試料表面に照射する。TOF-SIMS では、これらの二次イオンを飛行時間型の質量分析計で分析する。図 2.3.5 に飛行時間型質量分析計の原理を示す [21]。飛行時間型質量分析計とは、同じエネルギーを持った二次イオンが検出器までの同じ距離を飛行する時、二次イオンの質量が大きいほど飛行時間が長い原理で働く質量分析計のことである。これらの原理を用いた TOF-SIMS 分析は、高感度（ppm オーダー）、高分解能（サブ μm オーダー）、広域質量範囲で、最表面（Å オーダー）の化学構造情報が得られる分析手法である。また、実際の分析に用いた TOF.SIMS5-200P (ION-TOF 社製) のリフレクトロン型装置の模式図を図 2.3.6 に示す [24]。この装置では、電界が掛かっているリフレクターで二次イオンが一度減速した後に再度加速させられるために、飛行距離を稼ぐことができ、質量分解能を向上させている。この結果、質量分解能 $m/\Delta m$ を 9000 (at C₂H₃⁺) まで向上させての計測が可能である。このような精密質量分解能で得られるマススペクトルの同定に必要な、各元素の精密質量を表 2.3.1 に挙げておく [25]。

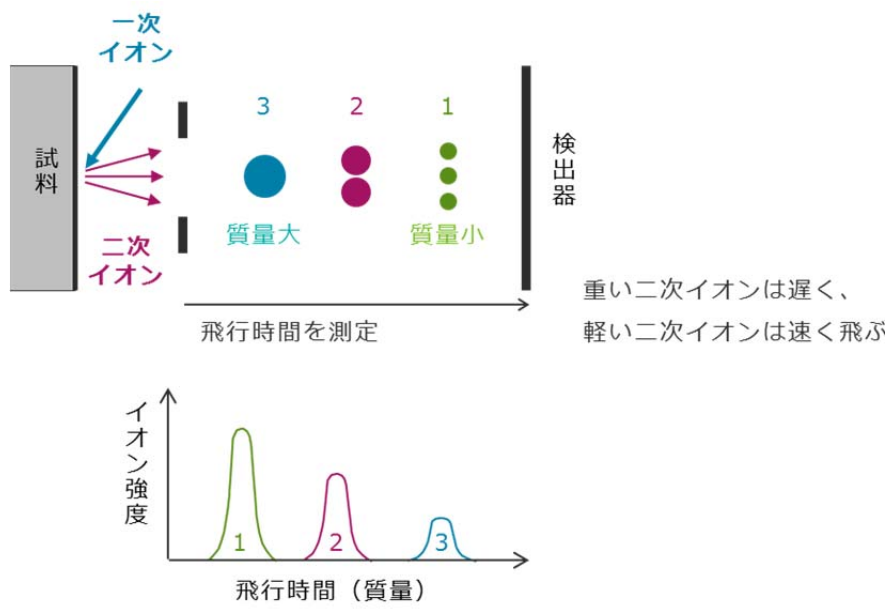


図 2.3.5 飛行時間型質量分析計の原理 [21]

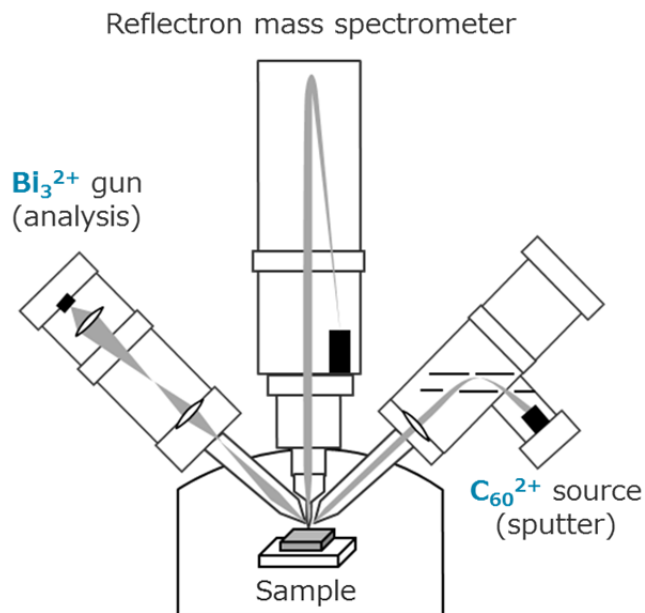


図 2.3.6 リフレクトロン型 TOF-SIMS 装置 [24]

表 2.3.1 各元素の精密質量 [25]

Element	Atomic Weight	Nuclide	Isotopic Mass	Abundance (%)
Hydrogen	1.00797	H	1.00783	99.985
		D	2.01410	0.015
Carbon	12.01115	C	12.00000	98.90
		¹³ C	13.00336	1.10
Oxygen	15.9994	O	15.9949	99.762
		¹⁷ O	16.9991	0.038
		¹⁸ O	17.9992	0.2
Fluorine	18.9984	F	18.9984	100
Silicon	28.086	Si	27.9769	92.23
		²⁹ Si	28.9765	4.67
		³⁰ Si	29.9738	3.10

図 2.3.6 で示した本研究で用いた TOF-SIMS には、測定用イオン銃とスパッタリング用イオン銃を交互に用いるデュアルイオン銃システムが搭載されており、深さ方向のプロファイリング分析も可能である。その際、TOF-SIMS では一次イオンのドーズ量が極めて少ないために、試料損傷が少なく、放出される二次イオンも表面の化学構造情報を有したまま検出される。本研究では、25 keV の Bi₃²⁺ クラスターイオンを一次イオンビームとして用い、サンプルの中心 200×200 μm² の領域に角度 45° で照射した。Bi₃²⁺ のクラスターイオンは従来から用いられている Ga⁺ イオンと比較して二次イオン収率が高く、分析が高感度になる点が優れている。また、深さ方向分析のために、10 keV の C₆₀²⁺ クラスターイオンを角度 45° で 1×1 mm² の領域に入射させた。分析したい材料に対して、スパッタイオン種の優劣を表 2.3.3 に示す。スパッタリング用のイオンとしては、Cs⁺ を用いることが一般的である。しかし、有機物のような柔らかい材料には測定表面のダメージが大きく、測定材料の分子構造を大きく壊す。一方、測定材料の化学構造状態にダメージの少ないスパッタリング用イオンビームとして、Ar₁₅₀₀⁺ などのガスクラスターイオンビーム (GCIB) が挙げられる。ただし、材料に対してソフトにスパッタできる反面、無機材料をスパッ

タリングすることは困難である。その中間の性質をもつ C_{60}^+ のクラスターイオンを用いたスパッタリングは、有機膜への化学ダメージを抑えながら、無機膜のスパッタリングも可能であり、今回のように有機膜であるフルオロカーボン層から下地の SiO_2 層まで、連続で分析したいときには大変有用である。また、今回用いた C_{60}^{2+} で 10 keV の照射は、 C_{60}^+ で 20 keV の照射と同じスパッタ効果が得られる。

実際に深さ方向分析を行う際には、次の Step①②を繰り返した。

Step①：分析シーケンス

ビーム電流 0.2 pA の Bi_3^{2+} クラスターイオンを
パルス的に 100 μ s 間照射

Step②：スパッタシーケンス

ビーム電流 0.35 nA の C_{60}^{2+} クラスターイオンを
1.638 s 間照射

また、標準 SiO_2 試料のスパッタリングレートを用いて、スパッタの積算時間から SiO_2 換算深さに変換した。

表 2.3.3 スパッタイオンビーム種の対材料特性比較

Sputtering ion	Cs	C ₆₀	GCIB (Ar)
Organic	△ destroy molecular structure	○	◎
Inorganic	◎	○	△ not sputtered

参考文献

- [1] V. M. Donnelly, and K. Avinoam: J. Vac. Sci. Technol., A 31 (2013) 050825.
- [2] R. Dhindsa *et al.*, Lam Research Corporation,: US patent 7405521.
- [3] 興石公他、東京エレクトロン株式会社、特許第 5714048 号
- [4] T. Yamaguchi, T. Komuro, C. Koshimizu, S. Takashima, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine and M. Hori: J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 025203.
- [5] K. Denpoh and P. L. G. Ventzek: J. Vac. Sci. Technol. A 26 (2008) 1415.
- [6] L. D. Hartsough: Solid State Technol. 36 (1993) 87.
- [7] J. Field: Solid State Technol. 37 (1994) 91.
- [8] E. O. Degenkolb, C. J. Mogab, M. R. Goldrick, and J. E. Griffiths: Appl. Spectrosc. 30 (1976) 520.
- [9] S. Banna, A. Agarwal, K. Tokashiki, H. Cho, S. Rauf, V. Todorow, K. Ramaswamy, K. Collins, P. Stout, J. Y. Lee, J. Yoon, K. Shin, S. J. Choi, H. S. Cho, H. J. Kim, C. Lee, and D. Lymberopoulos: IEEE Trans. Plasma Sci. 37 (2009) 1730.
- [10] プラズマ・核融合学会：“プラズマ診断の基礎と応用”、コロナ社（2006）。
- [11] H. Sugai: J. Plasma Fusion Res. Vol.78, (2002) 998.
- [12] H. Kokura, K. Nakamura, I. V. Ghanashev, and H Sugai: Jpn. Appl. Phys. 38, (1999) 5262.
- [13] K. Nakamura, M. Ohta, and H. Sugai: J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 325.
- [14] K. Nakamura, H. Sugai, N. Noda, J. Kawahara, O. Kiso, and K. Kinoshita: Proc. 26th Dry Process Symp. (2004) 169.
- [15] T. Shirakawa and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5129.
- [16] R. L. Stenzel: Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 603.
- [17] R. B. Piejak, V. A. Godyak, R. Garner, and B. M. Alexandrovich: J. Appl. Phys. 95 (2004)

3785.

- [18] J. Xu, K. Nakamura, Q. Zhang, and H. Sugai: *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009) 045009.
- [19] M. Schaepkens and G. S. Oehrlein: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C211.
- [20] 大西孝治他：“固体表面分析 I”、講談社サイエンティフィック（1995）。
- [21] （社）日本分析化学会編：“表面分析”、共立出版（2011）。
- [22] M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1282.
- [23] J. C. Vickerman, D. Briggs, Eds., “TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry”, 2nd edition, (Surface Spectra, Manchester and IM Publications, Chichester, UK, 2013).
- [24] ION-TOF: <https://www.iontof.com/>
- [25] S. Shrader: “Introductory Mass Spectrometry”, 2nd edition, (CRC Press, Boca Raton, 2013).

第3章 DC印加プラズマの電子密度

3.1 DC印加プラズマの電子密度に関する研究目的

RF容量結合型プラズマ装置のウェハと対向する上部電極に負のDCバイアス電圧を印加することにより、エッチング速度のウェハ面内均一性を制御したり、下地膜との選択比を向上させたり、高アスペクト比エッチングの形状異常を改善したりと、エッチング特性が向上することが2000年代に理解された [1~4]。この結果、このDCバイアス電圧印加技術は実用化された。

山口らは、プロセス時に上部電極に負のDCバイアス電圧を印加した $c\text{-C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{N}_2$ プラズマによって SiC に対する SiOCH のエッチング選択比が高くなることを報告した [3]。また、60 MHz の VHF 電力を増加すると電子密度が増加することは周知の事実であるが、VHF 電力を 800W と一定にして、負の DC バイアス電圧を増加しても電子密度が増加することが示された (図 3.1.1)。SiOCH と SiC のエッチング速度と選択比を測定した結果、同じように電子密度が変化する中でも SiC と SiOCH のエッチング挙動は異なり、負の DC バイアス電圧を印加したときのみ SiC に対する SiOCH のエッチング選択比が高くなることが示された (図 3.1.2 上段)。この選択比が高くなる原因を探るために、プラズマ中の CF と CF_2 ラジカル密度 (図 3.1.2 中段)、N 原子密度 (図 3.1.2 下段) を測定した。この結果、DC 印加プラズマで高い選択比が得られる原因は、 CF_2 密度の減少、すなわちプラズマ中ラジカルの C/F 元素比が高くなることであると結論付けられた。

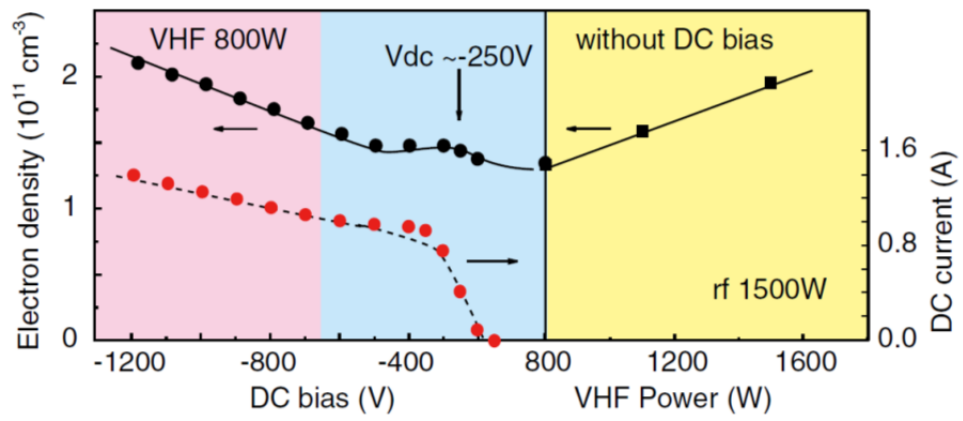


図 3.1.1 電子密度の DC バイアス電圧依存性と VHF (60MHz) 電力依存性 [3]

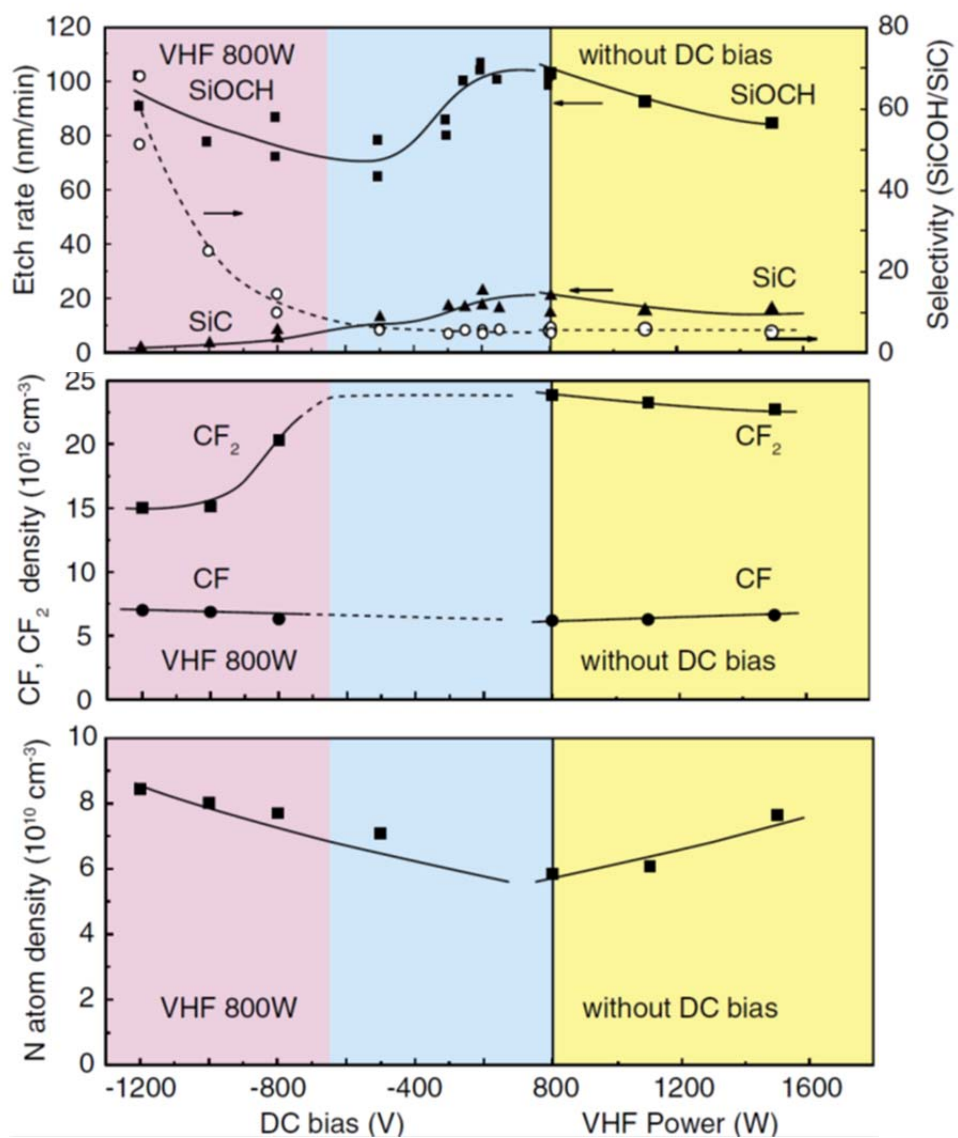


図 3.1.2 エッチング速度と CF、CF₂密度、N 原子密度の DC バイアス電圧依存性と VHF (60MHz) 電力依存性 [3]

ここで、筆者は、DC バイアス電圧を高くすると電子密度も同時に上昇することが報告されている点に注目した (図 3.1.1)。電子密度は、プラズマを特徴づけるパラメーターの中でも最も基礎的な物理量であり、プラズマ中の解離反応に大きな影響を与えるからである。特に、下記の三つの疑問が生じてくる。上部電極に印加した DC バイアス電圧を高くしていくと

- (1) 電子密度は常に増加するのか？
- (2) 電子密度の電極間空間分布も変化するのか？
- (3) どのような現象がおこっているのか？

そこで、本章においては、まず始めに、60 MHz や 13 MHz の電力を増加すると電子密度の振る舞いがどのように変化するのかを確認した後で、上記三つの疑問を解明することを目的とする。

3.2 電子密度の計測方法

本研究の実験条件は、ガス流量を $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2 = 20/800/100$ sccm、圧力を 5.3 Pa に設定し、上部電極に印加する 60 MHz の RF 電力、下部電極に印加する 13 MHz の RF 電力、上部電極に印加する負の DC バイアス電圧を変化させて、上下部電極間の電子密度を計測した。電子密度の電極間位置依存性を計測できるようにするため、図 3.2.1 のように表面波プローブの先端を折り曲げて使用した。このプローブを図のように回転させることにより、ウェハからの距離（高さ）を調整して、電子密度の電極間位置依存性を取得した。折り曲げたプローブを回転させるため、実際にはプローブ先端の位置は水平方向に最大 20mm 変化するが、このチャンバーでの水平方向の電子密度は均一性が良好であるために、測定誤差への影響は小さい。

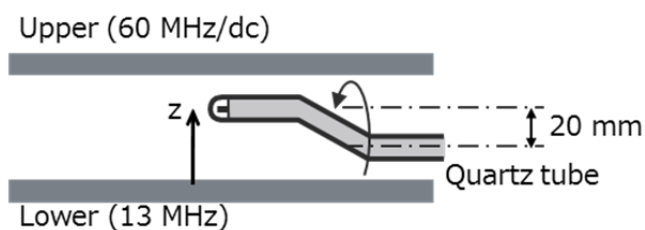
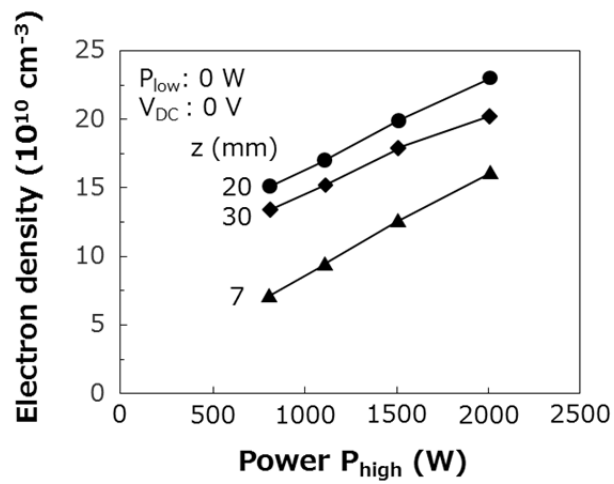


図 3.2.1 先端を折り曲げた表面波プローブを使用して
電子密度の電極間位置依存性を取得する方法

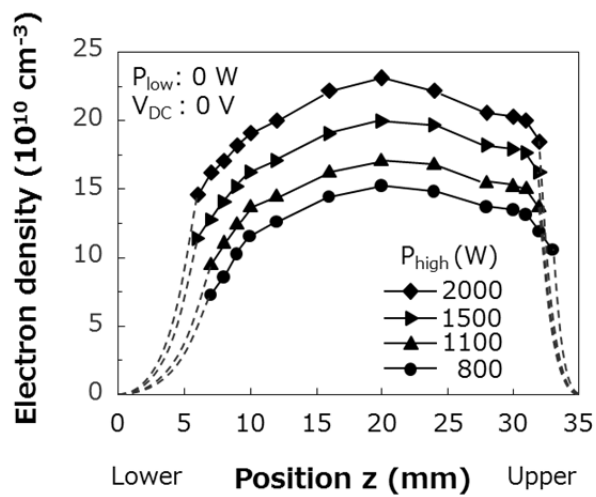
3.3 電子密度の RF 電力依存性

3.3.1 電子密度の 60 MHz 電力依存性

下部電極の 13 MHz RF 電力 P_{low} と上部電極の負の DC バイアス電圧 V_{DC} を印加せず、上部電極の 60 MHz 電力 P_{high} を 800 W から 2000 W まで変化させた時の電子密度の変化を図 3.3.1 に示す。 P_{high} の増加に対して、電子密度は定性的には単調増加する。ただし、同図 (a) を見るとわかるように、電極間の各位置における P_{high} 依存性は定量的には異なっている。具体的には、電力に対する電子密度の増加率（グラフの傾き）は各位置でほぼ同程度であるが、電子密度の絶対値が異なっている。プラズマ中でのラジカル解離は電極間全体で起こるものであるため、電極間電子密度の平均値で支配される。そのため、ウェハからある距離の一点だけでの電子密度測定により、電極間電子密度の絶対値（または平均値）やラジカル解離の絶対量を定量的に予測することは危険である。つまり、ラジカル解離の検討の際には、電子密度の電極間空間分布に注意することが重要である。また、このことは、本章の後の節で述べる数々の電子密度電極間分布を見ると、より一層重要であることが理解できる。



(a)



(b)

図 3.3.1 電子密度の 60 MHz 電力 P_{high} 依存性

(a) ウェハからの位置 z が 7、20、30 mm における電子密度

(b) 電子密度の電極間空間分布

3.3.2 電子密度への 13 MHz 電力の影響

60 MHz 電力 P_{high} を 800 W に固定して、下部電極の 13 MHz RF 電力 P_{low} を 0W と 1500W に設定した時の電子密度の電極間空間分布を測定した。上部電極の負の DC バイアス電圧 V_{DC} は印加していない。図 3.3.2 の測定結果を見ると、13 MHz の電力を印加したのにも関わらず、平均的な電子密度は変化していない。その一方、電子密度分布の偏り方が変化している。これは、二周波結合効果 (dual-frequency coupling effect: DF coupling effect) の一種が発現していると推定される [5,6]。

Gans らは二周波印加の CCP において、イオンが追従できる数 MHz 以下の低周波の印加が、高周波側の RF の電子加熱に影響を与えることを指摘した。図 3.3.3 に、彼らの電極間発光分布の高速時間分解測定結果を示す [5]。CCP においては、RF によるシースの高速振動により、プラズマバルク中の電子がエネルギー加熱されている。シース振動の速度が大きい場合には、電子にとっては壁に見えるシースと高速に衝突し、シースから電子が受け取る運動量が大きくなり、結果的に電子加熱が促進される。一方、RF によるシースの振動速度は、シース端の状態に依存しており、シース端でのイオン密度が低いほどプラズマ中への電界の浸透が深くなり、シース振動の振幅と速度が増加する [7]。つまり、シース端付近でのイオン密度が低いほど、プラズマバルク中の電子の加熱効率が上昇する。また、シース近傍でのイオン密度の分布は、イオンフラックスの保存則により、電極表面に近づくほど低くなる。もし、イオンが追従できる程度の低周波が印可されている場合、低周波の電圧が掛かっている位相と空間 (図 3.3.3 中の「2」と「2'」の領域) においては、イオン密度が低く、電子の加熱効率が上昇する。発光強度は電子加熱と相関があるため、図 3.3.3 の結果はそれを裏付けている。

本実験結果においても、このような考え方を適用すると、図 3.3.2 の結果を説明できる。本実験では、イオンが追従できない高周波である 13 MHz を印加した。そのため、13 MHz を印加していない時と比較すると、上部電極側と比較して下部電極側のシースが常に厚くなるように変化し (下部電極からの 13 MHz は、下部電極よりも大きい面積である上部電極とチャンバー壁と

いうグラウンドに対して印加されるため、13 MHz の電圧分配は下部電極側に大きい)、下部電極側のシース端のイオン密度が上昇して、60 MHz の下部電極側での加熱効率が相対的に低下する。このように、下部電極に 13 MHz を印加することにより、図 3.3.2 に見られるように下部電極側の電子密度が低下して上部電極側の電子密度が上昇すると推定される。また、13 MHz を印加したのにも関わらず、図 3.3.2 の電子密度の絶対値が変化しない理由は、上部も下部も全体的にはシースが厚くなり、シース端での電子密度が増加して、60 MHz の全体的な加熱効率が低下していると推定される。ここで強調したいのは、二周波印加プラズマの特性は、二周波結合効果のために、単純に各一周波ずつのプラズマ特性を加算したものには必ずしもならないということである。

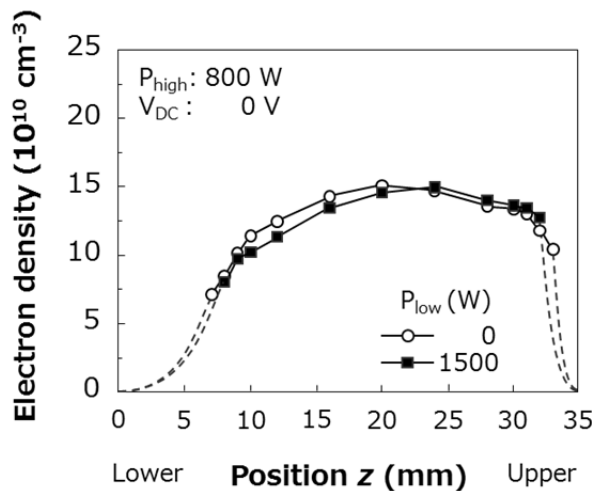


図 3.3.2 下部電極の 13 MHz RF 電力 P_{low} を 0W と 1500W 印加した時の電子密度の電極間空間分布

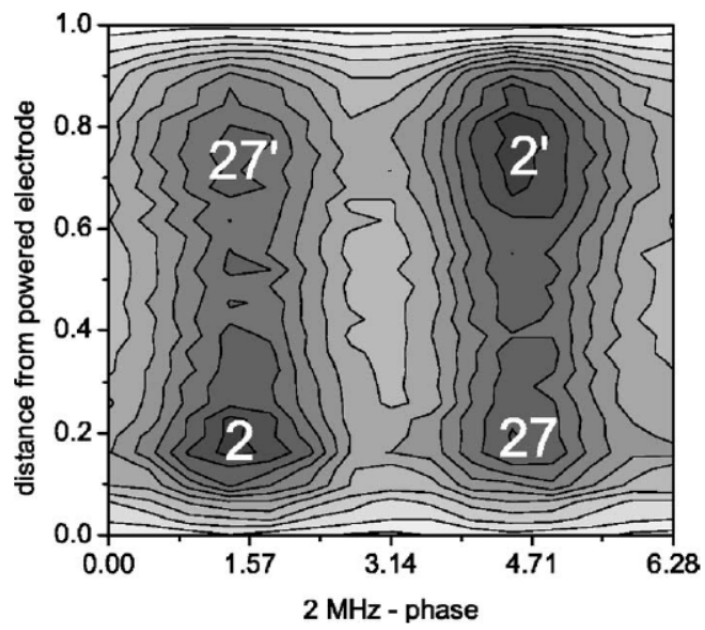


図 3.3.3 60 と 2 MHz の下部電極二周波印加装置における
電極間発光分布の高速時間分解測定結果 [5]

3.4 DC 印加による電子の生成と消滅

3.4.1 電子密度の DC バイアス電圧の印加効果

上部電極の 60 MHz 電力 P_{high} を 800 W、下部電極の 13 MHz RF 電力 P_{low} を 1500W に設定して、負の DC バイアス電圧 V_{DC} を増加した時の電子密度の変化を図 3.4.1 に示す。60 MHz 電力だけでなく、負の DC バイアス電圧を増加させても電子密度が増加することがわかる。このときのプラズマの振る舞いについては、3.4.2 節で検討する。その前に、プラズマと Si 製上部電極との相互作用を検討するため、図 3.4.1 測定時における上部電極へ流れ込む電流値を図 3.4.2 に示す。ここで、ラングミュアプローブ計測における電流－電圧特性 [8] を参考に、図 3.4.2 の DC バイアス電圧依存性の領域を三つに分けて考察する。

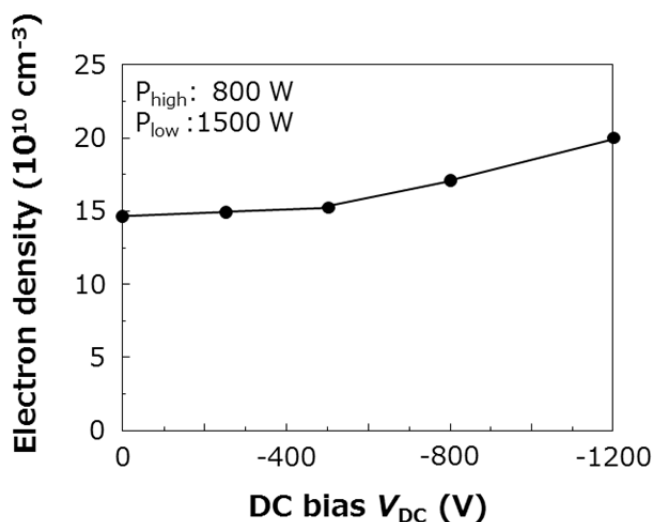


図 3.4.1 電子密度の DC バイアス電圧依存性

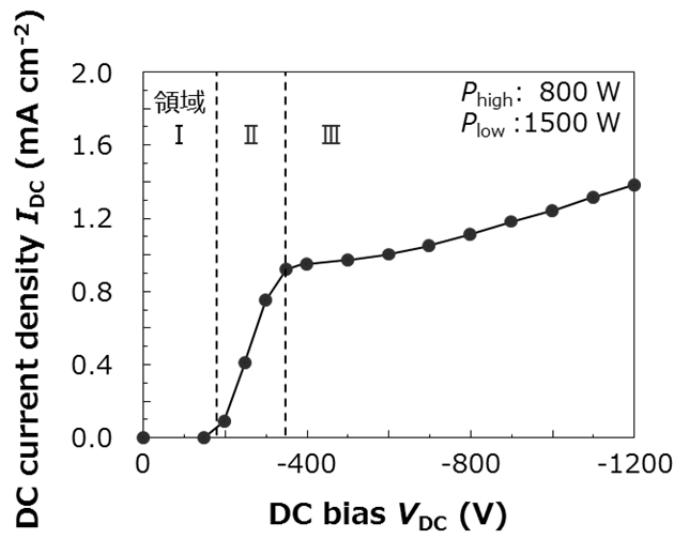


図 3.4.2 上部電極への流れ込む電流の DC バイアス電圧依存性

領域 I : DC バイアス電圧 = 0 ~ -180 V

この領域では上部電極への DC 電流はゼロである。このことは、上部電極に流れ込む負の電流値（電子電流）は正の電流値（正イオン電流）と等しく釣り合っていることを示している。この原因が、60 MHz 印加に伴うものだと考えれば、60 MHz 電力 800 W で上部電極に形成される自己バイアス電圧 V_{dc} が約 -180 V だと推定される。

領域 II : DC バイアス電圧 = -180 ~ -350 V

この領域では上部電極に流れ込む正の DC 電流が急激に増加している。ただし、正イオン電流の飽和領域に移行するまでに -180 V から -350 V までの約 200 V が必要とは通常考えられない。そのため、数 10V 程度のフローティングポテンシャル分を差し引いて、プラズマポテンシャルが V_{pp} で約 150 V ほど振動している可能性が高い。

また、上部電極に入射する正イオンに起因する二次電子放出の影響も検討しなければならない。一般的に、二次電子放出係数は数 100V の電圧値までは入射正イオンのイ

オン化エネルギーに依存する。そのため、この領域では DC バイアス電圧による二次電子放出係数の変化の影響は少ないと推定される。

領域Ⅲ : DC バイアス電圧 = -350 ~ -800 V

この領域では、DC 電流値がゆっくりと増加する。この領域での上部電極に流れ込む DC 電流は、正イオンによる飽和イオン電流である。DC 電流値の増加は、正イオン密度の増加の寄与が大きいと考えられるが、二次電子放出係数の変化の可能性も考えられる。

3.4.2 DC バイアス印加時の電子密度の電極間空間分布

60 MHz 電力 P_{high} を 800 W、下部電極の 13 MHz RF 電力 P_{low} を 1500 W に固定して、負の DC バイアス電圧 V_{DC} を 0 から -1200 V まで変化させた時の電子密度の電極間空間分布を計測した。図 3.4.3 に下部電極からの距離（高さ）に対する分布の変化を示す。 V_{DC} が -500 V を超えると、電極間全体にわたって電子密度が大きく増加した。これは、図 3.4.2 に示したように、60 MHz による上部電極の自己バイアス電圧 V_{ac} を大きく超えてくると、 V_{DC} による二次電子加熱効果が発現して、それによるプラズマ生成の寄与が大きくなっていくためと推定される。

次に、 P_{high} を 2400 W に増加させた時の電子密度の変化を図 3.4.4 (a) に示す。 V_{DC} が -500 V では電子密度が増加するが、それ以上に V_{DC} を増加させると逆に電子密度が減少することがわかる。また、 P_{low} をオフにして、 V_{DC} を増加させた時の電子密度分布の変化を図 3.4.4 (b) に示す。 V_{DC} が -250 V では電子密度が増加するが、それ以上に負の DC バイアス電圧を増加させると逆に電子密度が減少することがわかる。これらの現象は、通常では考えられない挙動である。 V_{DC} を印加したことにより、プラズマに電力を注入しているのにも関わらず、電子密度が減少しているからである。この電子密度減少のメカニズムについては、次の 3.4.3 節で議論する。

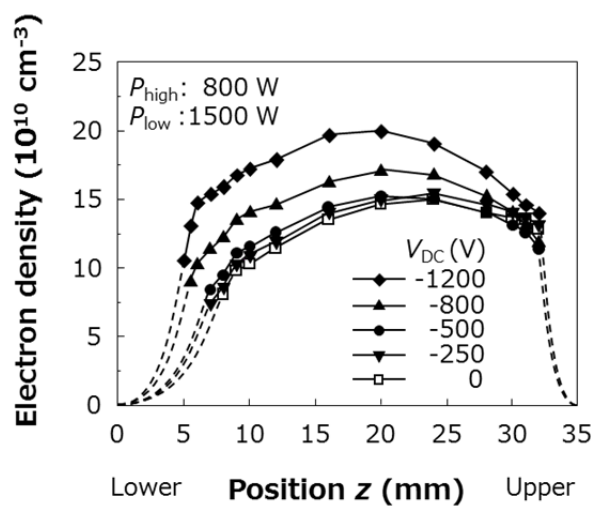
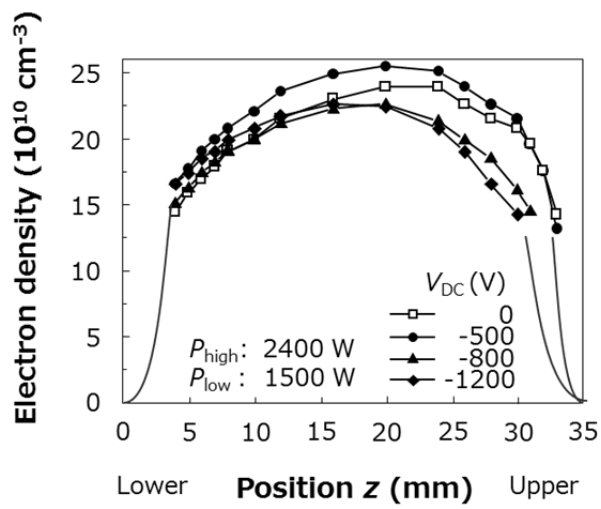
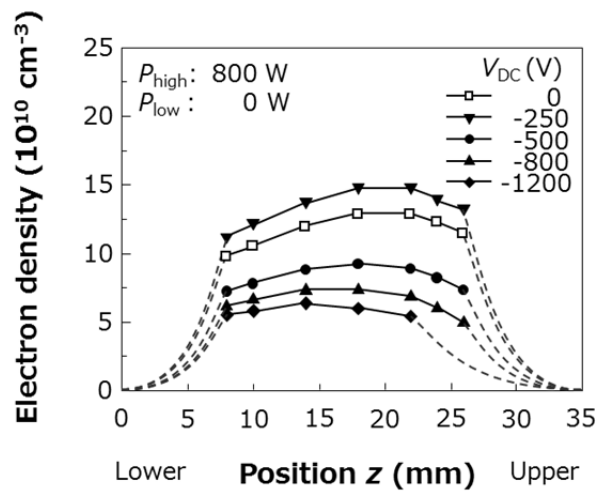


図 3.4.3 60 MHz 電力 800 W、13 MHz 電力 1500 W での
 電子密度電極間分布の負の DC バイアス電圧依存性



(a)



(b)

図 3.4.4 電子密度電極間分布の負の DC バイアス電圧依存性

(a) 60 MHz 電力 2400 W、13 MHz 電力 1500 W

(b) 60 MHz 電力 800 W、13 MHz 電力 0 W

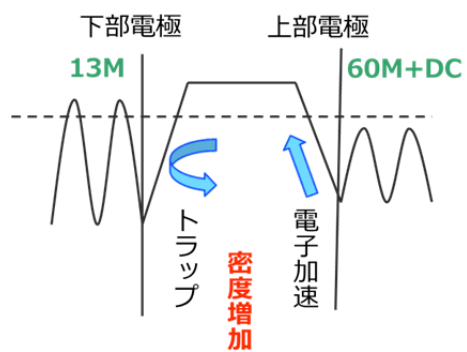
3.4.3 DC バイアス電圧印加時の電極間の電子密度分布モデル

電子密度の電極間分布（図 3.4.3、図 3.4.4）を検討するため、電子密度変化のモデルを図 3.4.5 に示す。伝宝と Ventzek は、上部電極に負の DC バイアス電圧を印加して、下部電極に 2 MHz を印加した、Ar や CF₄ ガスでのプラズマシミュレーション結果を報告している [9,10]。彼らの報告によると、上部電極への負の DC バイアス電圧を増加させたとき、上部電極に形成されるシースにより二次電子がプラズマ中に高速で注入され（二次電子加熱が起こり）、上部電極近傍を中心に電離速度が増加する [9]。つまり、プラズマの生成効率が上昇する。ここで、下部 RF V_{pp} が高いときには、図 3.4.5 (a) に示すように、上部電極で加速された二次電子は下部電極のシースによりプラズマ中にトラップされ、上下部電極内に閉じ込められるので、電子の消滅は増加しない。その結果、プラズマの生成効率上昇だけが働き、プラズマバルク中の電子密度は増加する。一方、下部電極の RF が低いときには、図 3.4.5 (b) に示すように、電極間距離が短く低圧力放電の場合には、上部電極で加速された二次電子は、プラズマ中の中性粒子とは無衝突で下部電極に入射して消滅する。このような電子の消滅機構は DC バイアス電圧が大きくなるとより顕著であり、DC バイアス電圧の増加とともに、電子消滅が増大し、電子密度が減少していくと考えられた。今回測定された基本的な電子密度分布の振る舞いは、伝宝らによるシミュレーション検討結果と一致しており、今回の実験結果でもこのような現象が確かめられた。

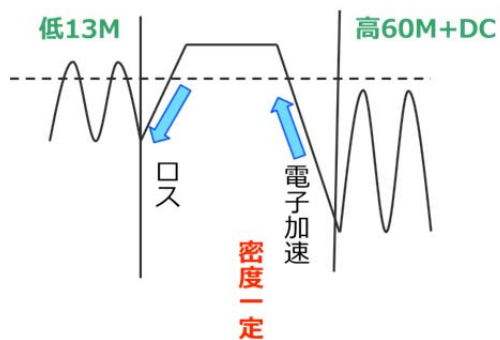
ただし、いくつか異なる振る舞いも観察されている。まず、図 3.4.3 では負の DC バイアス電圧 V_{dc} が -500 V を超えてから電子密度の増加が顕著に開始される。これは、60 MHz による上部電極の自己バイアス電圧 V_{dc} -180 V を大きく超えてくるときに、はじめて、負の DC バイアスによる二次電子加熱効果が発現すると推定される。伝宝らのシミュレーション結果では、プラズマ生成用の RF 印加を加味していないので、その違いが現れたと推定される。また、下部電極の RF バイアスをオフにした場合でも、負の DC バイアス電圧 V_{DC} が -250 V では電子密度増加が確認されている。これは、上部電極に印加した 60 MHz の電圧振幅が下部電極側にも分配され、60 MHz のシースが形成されているためと推定される。つまり、下部電極側の 60 MHz によるシース

電圧が上部電極に印加した負の直流バイアス電圧より大きい場合には、上部電極で加速されプラズマバルクに突入してくる二次電子が下部電極のシースによりプラズマ中にトラップされ、電子密度が増加すると推定される。また、この考え方で、図 3.4.4 (a) の結果も説明できる。図 3.4.4 (b) と比較して、下部電極に 13 MHz が印加されているので、下部電極に形成されるシースは大きくなる。また、図 3.4.3 と比較した場合には、60 MHz 電力が高く、プラズマバルク中の電子密度やイオン密度が高くなるために、13 MHz 電力が一定の場合には、13 MHz のシース電圧は低下する。つまり、図 3.4.4 (a) の条件において、下部電極に形成されるシース電圧の大きさは、図 3.4.4 (b) と図 3.4.3 の中間である。その結果、負の DC バイアス電圧 -500 V では電子密度が増加するが、負の DC バイアス電圧 V_{DC} が -800 V 以上では電子密度が低下する。

また、図 3.4.4 (a) では上部電極近傍のシース厚さが増加して、プラズマのバルク領域が圧縮されていることも観察できる。Kawamura らのシミュレーション結果によると、RF に DC シースが加わってプラズマバルク長さが短くなると、プラズマの生成効率が低下して、電子密度が減少すると報告されている [11]。図 3.4.4 (a) では、この効果も影響を及ぼしていると推定される。



(a) 「上部シース電圧 > 下部シース電圧」の場合



(b) 「上部シース電圧 < 下部シース電圧」の場合

図 3.4.5 下部電極側の V_{pp} 値が DC バイアス電圧印加による電子密度の変化に影響を与えるモデル

3.4.4 DC バイアス印加二周波プラズマでの結合効果

最近、Zhang らは、3.3.2 節で述べた二周波結合効果の延長線上として、DC と二周波との結合効果（DC／二周波結合効果）があるというシミュレーション結果を報告している [11]。図 3.4.3 で得られた上部電極の負の DC バイアスを増加させると、下部電極で電子密度が増加するというのも、そのような DC／二周波結合効果の一種だと考えると説明できる。図 3.3.2 で得られた二周波結合効果が表れている状態で、上部電極の負の DC バイアス電圧を増加させると、その電圧は上部と下部のシースに分配される。上部電極に印加した場合には、下部よりも上部のシースへ多くの電圧が分配される。その結果、上部よりも下部のシースが相対的に薄くなり、下部のシース端での電子密度が上部よりも大きく低下することにより、60 MHz の下部シースの振幅が相対的には大きくなり、電子密度分布が下部電極側に偏ってくると予想される。ただし、三電源での結合効果においては、シミュレーション結果が多く、実際の実験結果の報告例は多くないので、今後多くの測定データを取得して解析が進むことを期待する。

3.5 第3章のまとめ

二周波 CCP 装置のウェハと対向する上部電極にプラズマ生成の 60 MHz 電力と負の DC バイアス電圧を印加する方式の装置において、電子密度の電極間 z 方向分布を計測し、DC バイアス電圧、60 MHz 電力に対する依存性を評価した。また、上部電極への DC 電流を同時に計測した。その結果、下記の知見が得られた。

(1) 60 MHz 電力を増加することにより、電子密度は単調に増加する。

ただし、ウェハからの高さによって、定量的な挙動は異なる。

(2) 60 MHz に 13 MHz を印加すると、二周波結合効果と推定される現象が見られた。

(3) 上部電極の DC バイアス電圧が 60 MHz 電力により発生する自己バイアス電圧を大きく超えると、DC 電流が急激に増加し、二次電子による電離速度の上昇が生じていると推定される。

上部電極への負の DC バイアス電圧の印加機能に関して、以下の知見を得られた。

(4) 上部電極の DC バイアス電圧を増加させた時、DC 電圧と比較して

i) 下部電極の RF バイアス電圧が相対的に高いときには、電子密度が増加し

ii) 下部電極の RF バイアス電圧が相対的に低いときには、電子密度が減少する。

(5) DC/二周波結合効果と推定される現象が観察された。

(6) 下部電極のバイアス電圧がゼロで、DC バイアス電圧を増加させる場合、

下部電極（ウェハ）に高速の電子が注入されていると推定される。

本研究の結果、プラズマエッチング装置の電極間分布の電子密度計測により、どのようなモードでプラズマが生成・消滅しているのか区別でき、電子密度の振る舞いを推定できるようになった。

(1) から (5) がプラズマの気相中のイオン密度やラジカル密度を予測することに、(6) が応用プロセスの設計に、役に立つ事項であると考えられる。

参考文献

- [1] W. T. Lai, C. J. Hwang, A. T. Wang, R. Hwang, J. C. Yau, J. Liao, L. H. Chen, K. Adachi, and S. Okamoto: Proceedings of the International Symposium on Dry Process, (Institute of Electrical Engineers, Japan, 2006).
- [2] T. Yamaguchi, T. Kimura, C. Koshimizu, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori: *Japan J. Appl. Phys.* 50 (2011) 056101.
- [3] T. Yamaguchi *et al.*: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 25203.
- [4] M. Wang, M. Kushner: *J. Appl. Phys.* 107, (2010) 023309.
- [5] T. Gans, J. Schulze, D. O'Connell, U. Czarnetzki, R. Faulkner, A. R. Ellingboe, and M. M. Turner: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 261502.
- [6] M. M. Turner and P. Chabert, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2007) 364.
- [7] J. Schulze, Z. Donko, D. Luggenholscher, and U. Czarnetzki: *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009) 034011.
- [8] プラズマ・核融合学会：“プラズマ診断の基礎と応用”、コロナ社（2006）。
- [9] K. Denpoh, P. L. G. Ventzek: *J. Vac. Sci. Technol. A* 26 (2008) 1415.
- [10] P. L. G. Ventzek, K. Denpoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* 27 (2009) 287.
- [11] E. Kawamura, M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, and E. A. Hudson: *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (2007) 1456.
- [12] Q. Z. Zhang, Y. N. Wang, and A. Bogaerts: *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 223302.

第4章 シンクロパルスプラズマにおける電子密度挙動

4.1 パルスプラズマ

4.1.1 パルスプラズマの効能と動作形態

最近の高精度微細加工に対して、パルスプラズマ技術は必要不可欠な技術になりつつある。この技術は、電氣的負性ガス（例えば、 Cl_2 、 HBr 、 SF_6 、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 、 $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ ）を用いたプラズマと組み合わせることにより、通常の連続波（CW）放電よりも優れたエッチング特性を示す。パルス動作により、どのプラズマパラメーターを制御するかの視点でパルス技術の効能を下記のように大きく分類できる [1,2]。

（1）RF 電力オフ後の電離気体（アフターグロー）中に多く生成される負イオンの効果

- ・ゲート絶縁膜のチャージングダメージ低減
- ・ツイスティングやノッチングなどの異常形状回避

（2）プラズマ中粒子の化学組成の変化

- ・エッチング選択比の改善
- ・フルオロカーボン堆積膜の形状制御

（3）アフターグローの荷電粒子密度の均一化

- ・エッチング速度の面内均一性改善

ノッチングとは、微細構造内でチャージングが発生し、イオン軌道が変化して、特に微細構造底部で図 4.1.1 のように側壁方向に削られる現象を指す [3]。このノッチング現象を含め、局所チャージング現象を緩和するためには、負の電荷を持つ荷電粒子（電子や負イオン）により電荷中性化をすれば良い。しかしながら、実際、電子の入射は熱エネルギーであり、微細構造の内部を緩和するのは困難であった。DC 印加により高速入射する電子は、正イオンと近い軌道で弾道的に微細構造底面に入射されると期待される。また、イオンイオンプラズマが形成されれば、シースポテンシャルは著しく低下して、基板表面の電位を正にバイアスすることも可能となる。この結果、負イオンが表面チャージングの緩和に働く。このような負イオンによるチャージング緩和には、負性ガスプラズマをパルス動作させ、そのアフターグローで生成されるイオンイオンプラズマを活用することが、 Cl_2 プラズマを中心に古くから研究されてきた。

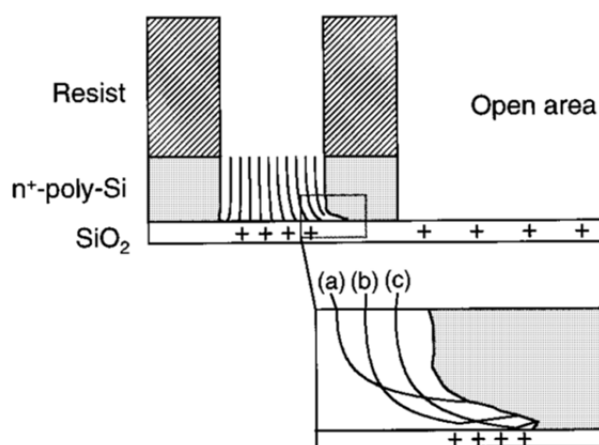


図 4.1.1 ノッチング形成のメカニズム [3]

パルス動作には様々な形態があるが、大きく分けると図 4.1.2 に示す 4 つに分類されている。

(A) プラズマ生成用のソース電源をパルス動作させて、基板のバイアス電源をオフする。

(B) プラズマ生成用のソース電源をパルス動作させて、基板のバイアス電源を CW 動作させる。

(C) プラズマ生成用のソース電源を CW 動作させて、基板のバイアス電源をパルス動作させる。

(D) プラズマ生成用のソース電源をパルス動作させて、同じ周波数で基板のバイアス電源もパルス動作させる（位相やデューティ比は、揃えたり揃えなかったりする）。

パルス動作の効能と組み合わせると多くのパルス動作の使用方法があり、また、これらの分類から外れた使用方法もある。ここで、本研究で対象とするシンクロパルスは、大きくは、効能 (1) (2) を目的として形態 (D) の方式で行われる。ただし、効能としては上部電極から放出される二次電子をウェハに照射する目的を加え、また形態としては位相とデューティ比を揃えた特殊な方式である。この分類の中で、CCP 絶縁膜エッチングで主に用いられるものは (D) であり、その中でも位相とデューティ比を完全に一致させた形態である。その理由としては、(A) はイオン衝撃エネルギーが高くできないために、 SiO_2 エッチングには用いられない。(B) や (C) は CW 動作する電源の RF 整合が、もう一方のパルス動作する電源のオン/オフ時に変化するインピーダンス変化に追従できないために、不安定になる問題がある。一方、(D) で位相とデューティ比を完全に一致させた形態であれば、両方の電源がオンの時に RF 整合を取っておけば、オフ時には RF 整合を取る必要がない [4]。また、この延長線上の技術として、電力をオン/オフではなくを High/Low で制御して、位相と位相とデューティ比を完全に一致させた形態もある。この場合、電力比率を大きく変化させなければ（電子密度は変化するが、バイアス電圧は大きく変化しない）、シース厚さの変化も小さく、プラズマのインピーダンスも大きく変化しないために、RF 整合の視点からは比較的安定したパルス動作が可能である。本章では、(D) に分類され、位相とデューティ比を完全に一致させたオン/オフパルスの形態での電子密度の振る舞いを調べた。

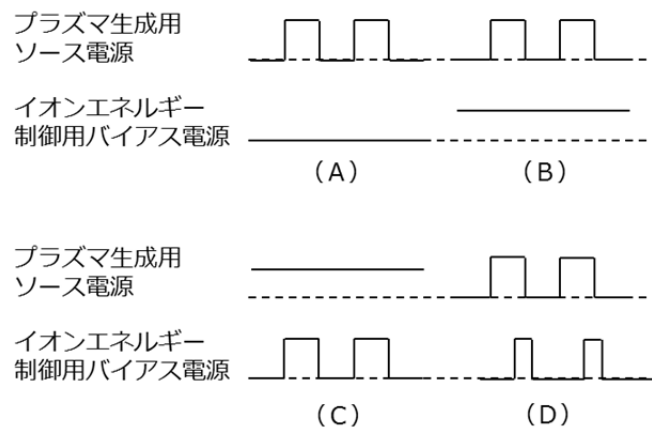


図 4.1.2 パルスプラズマ動作の形態

4.1.2 パルスプラズマのフェーズについて

パルス放電オン／オフの周期については、アクティブグロー (Active glow) とアフターグロー (Afterglow) に区分されている [1,2]。また、この区分内をさらに初期状態 (Early or Initial) と後期状態 (Late or Steady-state) に分けて分類し、図 4.1.3 に示すように (I) 初期アクティブグロー、(II) 後期アクティブグロー、(III) 初期アフターグロー、(IV) 後期アフターグローの 4 つに区分されて分析されるのが通常である [1]。(III) 初期アフターグローのフェーズでは、電子加熱は終わっており、壁に向かってエネルギーが散逸し、電子温度が急激に減少する。プラズマポテンシャルも減少し、シースがつぶれていく。電子と正イオンは壁に両極性拡散するため、密度低下は電子温度低下の速度よりも遅い。負性ガスでは、電子損失の主要な因子として、熱電子の中性粒子への付着が生じて負イオンが形成される。(IV) 後期アフターグローのフェーズでは、電子密度も減少しており、負性ガスにおいてはイオンイオンプラズマを生じ、正負両イオンの移動度に違いがないために、シースが薄くなる。バイアス電圧が印加されている場合、イオンは加速されるので、シースが厚めになり電子加熱を生じる。バイアス電圧が印加されていなければ、オン時にプラズマポテンシャル (数 10 eV) で、オフ時に 1 eV 程度でイオン照射がなされる。また、シースがつぶれて、正イオンの入射角度分布も広がりチャージ緩和に働く。正のバイアス電圧印加では負イオンが加速され、底面に照射される。アフターグロー時には高速電子が減るため解離を抑制する。また、ラジカルが壁などで再結合して減少するが、ラジカル消失の速度は遅いため比較的定常的な密度を保つ。本章では、上記の分類と現象を念頭におきながら、フルオロカーボンプラズマを用いた CCP エッチャーの中での荷電粒子の振る舞いについて研究した。

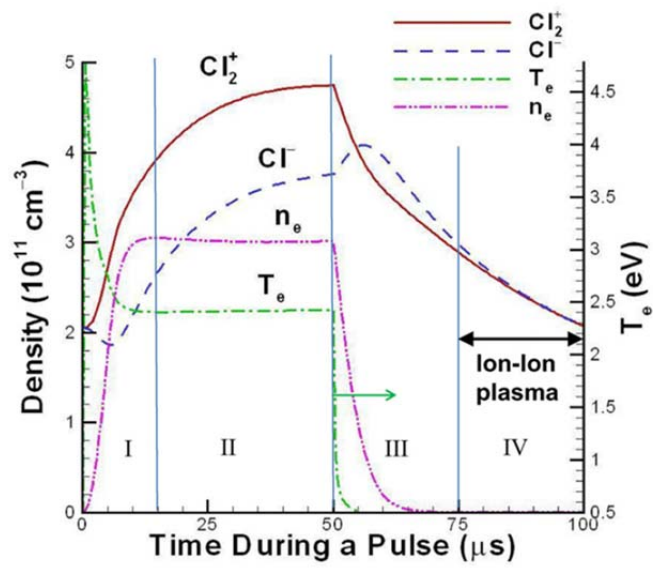


図 4.1.3 パルスプラズマ中の粒子密度と電子温度の変化 [1]

4.2 電子密度の高速時間分解計測

4.2.1 シンクロパルス動作下の電子密度計測方法

図 4.2.1 に実験系のブロック図を示す。外径 5 mm の石英管をチャンバーに挿入して、プローブ部をウェハ上 15 mm の高さに設置した。SW プロブは外径 0.8 mm の同軸ケーブルを用いて、先端長 5 mm 分の被覆を剥ぐことによりモノポールアンテナを形成した。ネットワークアナライザ (N5242A, Agilent) からマイクロ波電力約 1 mW をプローブへ入力して、周波数を 0.5 GHz から 1.5 GHz まで掃引した。その結果、反射係数 Γ の周波数依存性を取得することができ、吸収周波数を求めることができる。吸収周波数はプラズマ中の電子密度と次式のような関係がある。

$$n_e(\text{cm}^{-3}) = \beta \times 10^4 (f_{\text{abs}}[\text{MHz}])^2 \quad (4-2-1)$$

この形状での比例定数 β は、プラズマ振動プローブで校正を行った結果、 $\beta = 3.57$ とした。

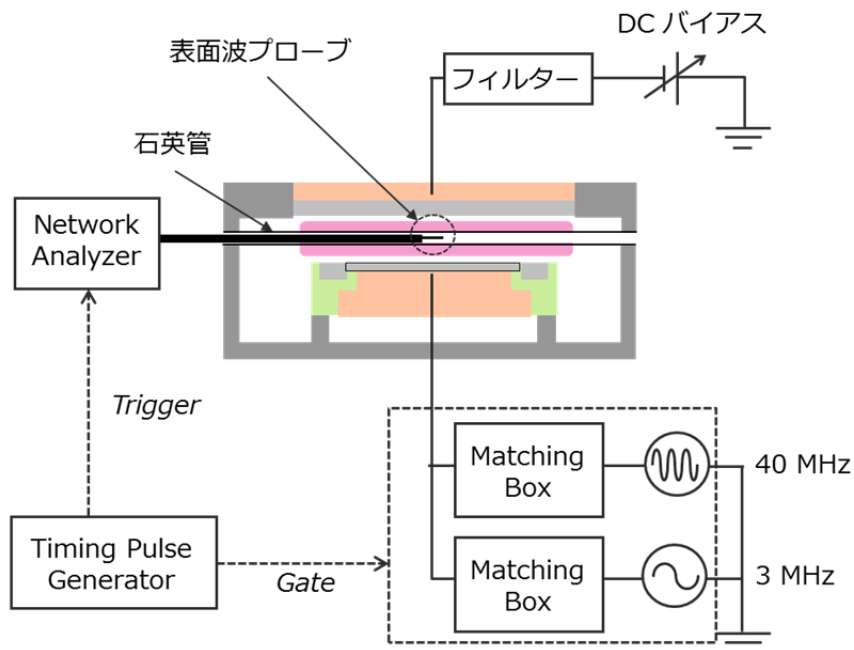


図 4.2.1 実験系のブロック図

パルス放電を測定するときには、電子密度とともに吸収スペクトルが時間変化する。そこで、プラズマのパルス動作とネットワークアナライザを同期させ、ネットワークアナライザの On-point 測定モードを利用することにより、放電オン/オフパルスの同じ位相（同じ電子密度）における反射係数を測定した（図 4.2.2） [5]。その結果、高速時間分解した放電の各位相での反射係数スペクトルが求められた。

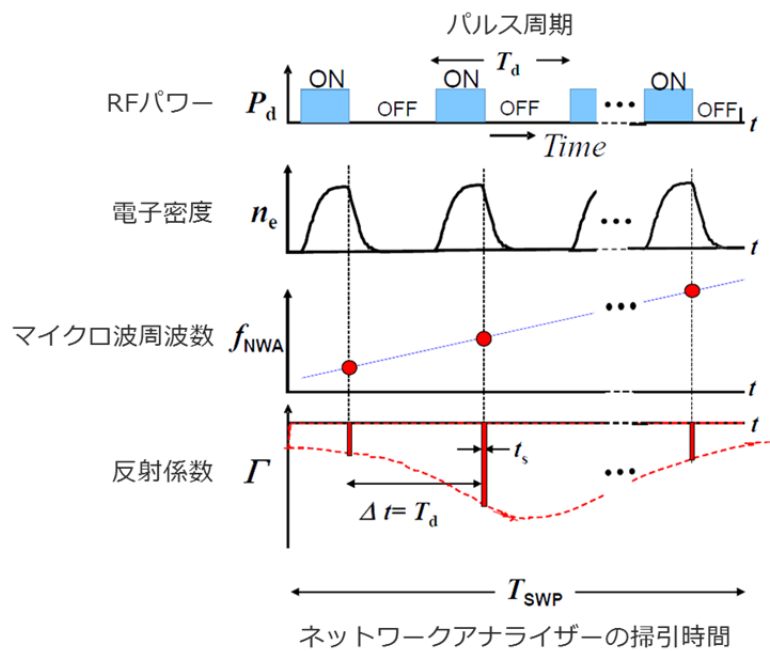


図 4.2.2 On-point 測定モードでのデータ取得方法 [5]

4.2.2 電子密度の高速時間分解計測結果

Ar/O₂ と c-C₄F₈ や 1,3-C₄F₆ の混合ガスをチャンバー内に導入して、圧力は 2.0 Pa または 4.0 Pa に制御した。RF 電力は 40 MHz が 1 kW、3 MHz が 500 W で、パルス周波数 5 kHz、デューティ比 50% のオン/オフパルス制御を行った。ただし、上部 DC 電圧は -300 V と一定に制御した。上部と下部の電極間距離は 30 mm に設定した。

図 4.2.3 に高速時間分解計測された反射係数スペクトルを示す。RF 電力印加時に 1.1 GHz に中心を持つ吸収ピークが観察された。RF 電力をオフにすると、吸収ピークの中心周波数は、徐々に低周波側にシフトすることが明確に観察された。また、この時の時間分解能は、0.1 μs 以下と非常に高速であった。現在のプラズマのパルス動作技術は 100 kHz まで対応可能であるので、この高速時間分解計測技術は製造装置やプロセスの開発にとって十分な性能である。今回、高選択比が実現できる CCP エッチャーとその堆積性の強いプロセス条件において、世界で初めてパルス動作の位相分解した電子密度計測に成功することができた。

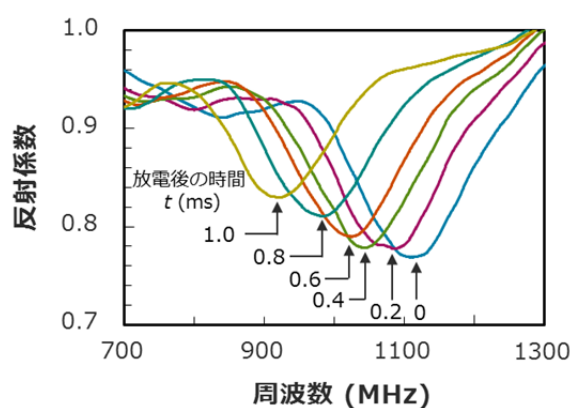


図 4.2.3 アフターグローにおける SW プローブ吸収スペクトルの時間変化

4.3 シンクロパルスプラズマの電子密度の減衰挙動

4.3.1 荷電粒子応答性の時間スケール

図 4.3.1 に電子密度と上部電極に流入する電流密度の時間変化の振る舞いを示す。RF 電力をオンにした $t=0 \mu\text{s}$ の時から、電子密度は徐々に増加していき、約 $30 \mu\text{s}$ 後に定常的な値 $4.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ に落ち着く。また、この電子密度の増加速度は、後に示す減衰速度の振る舞いとは異なり、 C_4F_8 ガス流量の依存性は観測できなかった。RF 電力を $t=100 \mu\text{s}$ でオフすると、電子密度は数 μs の間に瞬時に消滅する。また、上部電極に流入する DC 電流密度 I_{DC} は 0.6 から 0.3 mA/cm^2 に減衰するのみであり、後期アフターグローでも消滅していない。ここで注意しておきたいのは、上部電極には -300 V の電圧を掛けているために電子と負イオンの負性の荷電粒子の入射を十分に妨げており、電流の多くは正イオンによって運ばれている（一部に正イオン入射の際の二次電子放出も含まれているが、その割合は小さい）。つまり、後期アフターグローになって電子のほとんどが消失したにも関わらず、正イオンは存在し続け、電気的中性を保つ負イオンも同様に存在し続けていることを示す。そのため、後期アフターグローの長い時間にわたって、プラズマは完全に消滅せず、イオンイオンプラズマの状態で維持され続けている [6]。このことから、後期アフターグローはイオンイオンプラズマの形で存在していることが確認できたため、電子シェーディング緩和を含むプロセスへの何らかの影響を与えている可能性が示唆された。

また、この条件において、プラズマのオン/オフ時の密度値を定常値/ゼロの矩形波で近似した時と比較して、プラズマ中のラジカル解離を検討する際に必要な時間平均的な電子密度は約 10% 低くなる。プラズマオン時間が $100 \mu\text{s}$ よりも長いときには、矩形波での近似はもっと精度が良くなる。つまり、過渡的な振る舞いの影響が小さくなる、このプロセス条件近傍（圧力、ガス系が近い）においては、プラズマオン時間が $100 \mu\text{s}$ 程度まで短くする場合には、1 割の誤差の範囲内で電子密度は定常値の矩形波で近似できる。

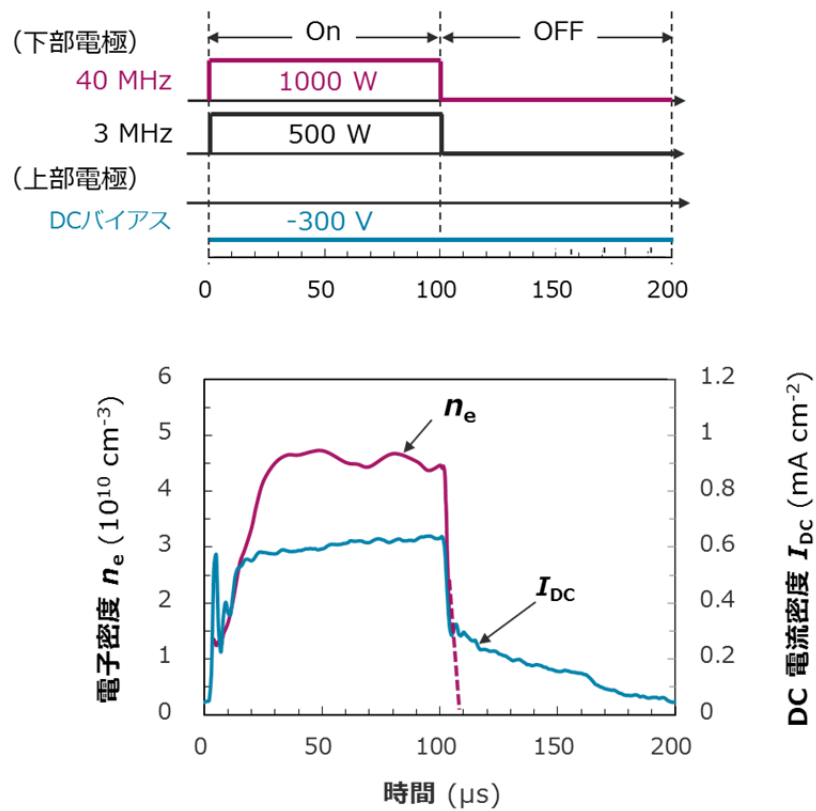


図 4.3.1 パルス中の電子密度 n_e と上部電極への電流 I_{DC} の時間変化

図 4.3.1 は $C_4F_8/Ar/O_2$ であるが、 $C_4F_6/Ar/O_2$ や HAR エッチングに用いられる $C_4F_8/C_4F_6/Ar/O_2$ のガス系でも同様の計測結果が得られている。上記で述べたように、 C_4F_8 を含んだ放電においては、RF 電源オフ後に非常に短い時間で電子密度が減衰するために、アフターグローの初期 ($t < 30\mu s$) での電子密度の減衰をもう少し詳細に観察することにした。

4.3.2 初期アフターグローにおける電子密度の減衰

図 4.3.2 に初期アフターグローの電子密度減衰の(a) C_4F_8 、(b) C_4F_6 流量依存性を示す。図から明らかなように、減衰速度 λ を用いた $\exp(-\lambda t)$ の指数関数で減少する。この事実は、初期アフターグローでの電子の損失過程がフルオロカーボンの親ガスまたは解離ラジカルへの電子付着であることを示唆している [7]。図 4.3.2 の測定結果の指数関数的減衰の傾きから減衰速度 λ を求め、その減衰速度の C_4F_8 と C_4F_6 流量依存性を図 4.3.3 で比較してみる。また、参考のために CF_4 と CHF_3 ガス条件で得られた同様のデータも同図に追記しておく。図からわかるように、減衰速度 λ は、フルオロカーボンガス流量 Q にほぼ比例している。

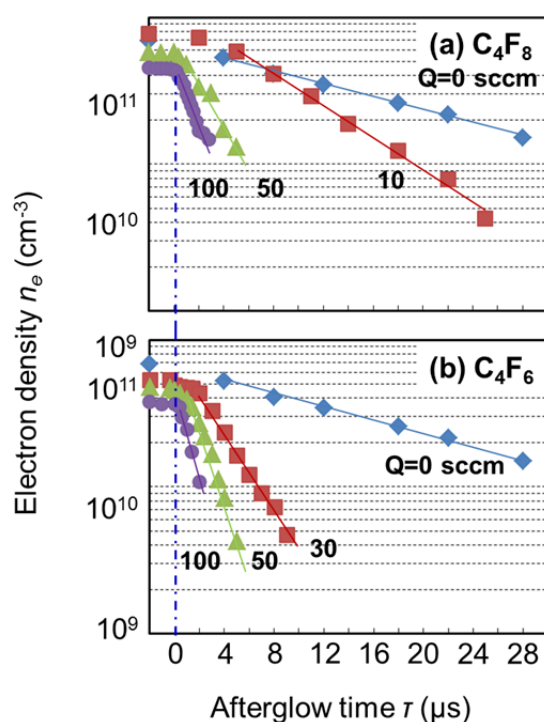


図 4.3.2 アフターグロー中での電子密度の時間変化

((a) C_4F_8 と (b) C_4F_6 の流量依存性)

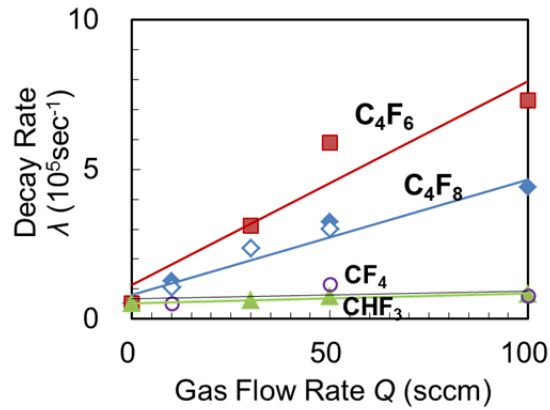


図 4.3.3 アフターグローにおける電子密度の減衰速度のガス流量依存性

ここで、過去に報告されている文献を参考にして、減衰速度の大きさを比較してみる。アクティブプラズマ中での光脱離電子の減衰速度が、二つの条件で報告されている。① $\lambda = 8.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (CCP、100% c-C₄F₈、13.3 Pa) [8]、② $\lambda = 1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (ICP、c-C₄F₈/Ar (6/30 sccm)、3.3 Pa) [9]。これらの値は、ガス条件や放電電力などが異なるのにも関わらず、本研究での実験結果と同じオーダーであり、本実験の確からしさを裏付けるものである。

図 4.3.3 の減衰メカニズムを深く理解するために、電気的負性を持つ中性粒子 X (親ガスまたは解離ラジカル) に電子が付着して負イオン X⁻を生成するというシンプルなモデルを立てる。アフターグローにおける電子のレート方程式は

$$\frac{dn_e}{dt} = -k_a n_e N_g \quad (4-3-1)$$

と書ける。但し、 n_e は電子密度、 N_g は中性粒子 X のガス密度、 k_a は電子付着速度定数である。

式(4-3-1)より電子密度 n_e は

$$n_e = n_{e0} \exp(-\lambda t) \quad (4-3-2)$$

と表される。ここで

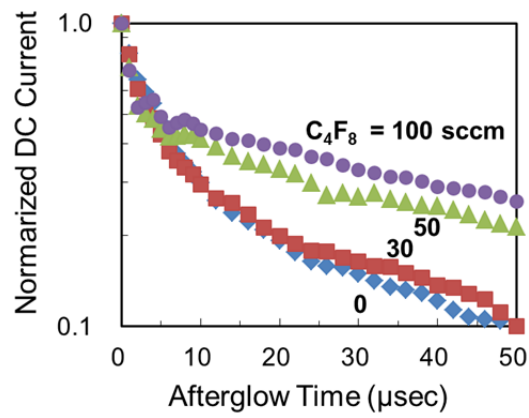
$$\lambda = k_a N_g \quad (4-3-3)$$

と置いた。式(4-3-2)における λ が電子の減衰速度を表す。 k_a が圧力変化に対して一定であるとすると、 N_g は圧力に比例するので、式 (4-3-3) は電子の減衰速度 λ が電氣的負性を持つ中性粒子 X の圧力に比例することを示している。また、その中性粒子が母ガスであろうと母ガスが解離したラジカルであろうと、ほぼ一定の排気速度と電子密度の条件下では（本研究の条件）、中性粒子密度 N_g はガス流量 Q に比例する。それらのことを考慮に入れると、流量 Q と減衰速度 λ は比例する。実際、図 4.3.3 の振る舞いは、ガス流量 Q に依存しているため、電子の主な損失過程が中性粒子 X への付着とした仮定は正しい。また、このシンプルなモデルを図 4.3.3 に適用してみると、 C_4F_6 プラズマ中の中性粒子は C_4F_8 プラズマ中よりも 2 倍近く付着速度が大きい。さらに加えて、 CF_4 や CHF_3 では付着速度が非常に小さく、電子密度の減衰速度には大きな影響を与えない。最後に、電子付着の相手は、親ガスとラジカルのどちらであるかを考察する。筆者の別装置の類似条件での親ガスの解離度計測において、 C_4F_8 や C_4F_6 の解離度は、いずれも約 95% 程度という知見が得られている。そこから類推すると、この条件での付着相手は C_4F_8 や C_4F_6 が解離した中性ラジカルだと推定される。

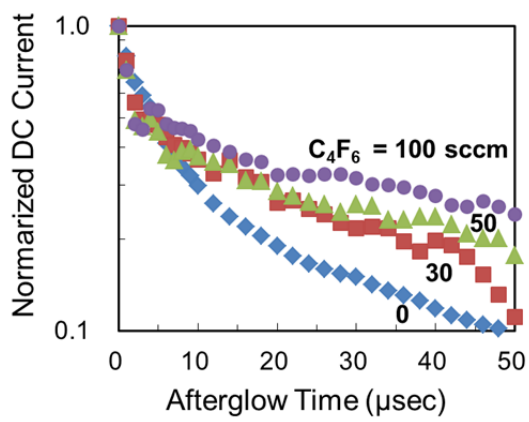
今回の実験においては、アフターグロー中でも上部に負の DC バイアス電圧が印加され続けており、この影響も考慮に入れる必要がある。今回の実験装置でアフターグロー中のみ DC バイアス電圧をオフにすると、上部電極へのフルオロカーボン堆積膜の影響により放電が不安定になり、うまく実験ができなかった。今後、アフターグロー中の DC バイアス電圧を変化させて実験することにより、影響を確認していく必要がある。ここでは、現段階における予測のみを述べておく。アフターグロー中のイオンイオンプラズマに負の DC バイアス電圧が掛かっている場合、電子密度は減少したにも関わらず、上部電極へのイオン入射による二次電子加熱が起こっており、電子温度の低下が抑えられている。すなわち、低電子温度で起きやすい電子付着が幾分抑えられているものと予想できる。

4.3.3 後期アフターグローにおける正イオンの減衰

図 4.3.4 にアフターグロー中における DC 電流の減衰の(a) C_4F_8 、(b) C_4F_6 流量依存性を示す。 C_4F_8 や C_4F_6 流量の増加とともにアフターグロー後半の DC 電流 (=イオン飽和電流) の減衰が緩やかになっている。時定数を見積もると、両ガスともに約 $50 \mu\text{s}$ から約 $100 \mu\text{s}$ と長いことがわかる。つまり、この条件近傍においては、RF がオフの時間内にはイオンイオンプラズマが消滅していない (図 4.3.2)。アフターグローにおいて、電子の代わりに負電荷を担う負イオンの挙動を考察する。RF オフ後には、まず電子温度が急激に低下して、電子密度も (負イオン密度と比較して) 十分に低い値まで低下していく。その時には、運動が活性な電子を閉じ込めるために作られていたシースが消失し、結果として、プラズマとの電位差がなくなり、負イオンが壁や電極へ拡散していく。このような負イオンの拡散は、Si エッチングにおけるノッチングを防ぐ効果として知られている [10]。また、高アスペクトの SiO_2 エッチングにおいても形状異常の低減の効果が報告されている。



(a)



(b)

図 4.3.4 アフターグロー中での DC 電流の時間変化

((a) C_4F_8 と (b) C_4F_6 の流量依存)

4.3.4 パルスオフ後の電子密度減少速度が解析された意義

SWプローブをネットワークアナライザの *on-point mode* とともに用いることにより、二周波 CCP エッチャーでのパルス動作において、0.1 μs 以下の高速時間分解で、電子密度の時間変化を捉えることができた。その結果、アフターグロー中において、電子密度は非常に短い時間 ($\sim 5 \mu\text{s}$) で速く消滅することが確認された。一方、-300 V を印加された上部電極に流れ込む正イオン電流はゆっくりと (減衰時間: $\sim 70 \mu\text{s}$) 減衰する。このことは電子が存在していない正イオンと負イオンからなるイオンイオンプラズマの存在を示唆しており、ここでの負イオンはアフターグロー中でフルオロカーボンの解離ラジカルに電子が付着することによって生成されていると推定される。

さらに、アフターグロー中での電子密度の指数関数的減衰を様々なプロセスガス (CF_4 , CHF_3 , C_4F_6 , C_4F_8) で測定した。これらの測定結果から電子付着速度を評価した。 C_4F_6 は最も大きな付着速度を有しており、 C_4F_8 の約 2 倍の値であった。一方、 CF_4 や CHF_3 は非常に小さい値しか持っていない。このことから、 CF_4 や CHF_3 ガスは電子密度の減衰速度には大きな影響を与えないが、 C_4F_6 や C_4F_8 は電子の減衰速度を支配している。

4.4 第4章のまとめ

高選択比が実現できる CCP エッチャーと C_4F_6 を用いた堆積性の強いプロセスプラズマ条件において、

- (1) 表面波プローブ計測におけるネットワークアナライザーと RF 電源を同期させることにより、 $0.1\mu\text{s}$ オーダーでの電子密度の高速時間分解計測に成功した。

また、この計測技術を用いて、パルス動作中の電子密度の時間的振る舞いを計測した。その結果、最新装置に搭載されているパルス動作に関して、以下の知見が得られた。

- (2) $C_4F_6/Ar/O_2$ 2Pa の条件における、プラズマオン時間が約 $100\mu\text{s}$ 以上に遅いパルス動作においては、電子密度の振る舞いは定常値の矩形波で近似できる。
- (3) アフターグローにおいて、電子密度は $10\mu\text{s}$ 以下で急激に減衰するが、正イオンは $100\mu\text{s}$ 以上に渡って存在し続けた。アフターグローの後半では、イオン-イオンプラズマの状態でプラズマが維持され続けており、電子シェーディング緩和などのプロセス改善効果を与えていることが示唆された。
- (4) アフターグローにおける電子密度の急激な減衰は、ラジカルへの電子付着だと推定される。
- (5) エッチングガス種による電子密度の減衰速度の違いを調べた結果、 C_4F_6 は C_4F_8 よりも約2倍速く減衰するが、 CF_4 や CHF_3 は減衰速度に大きな影響を与えなかった。つまり、 C_4F_6 や C_4F_8 が電子の減衰速度を支配している。

得られた知見 (2) は、パルスプラズマ気相中のイオン密度やラジカル密度を予測することに役立つ。また、(3) と (5) は、パルスプラズマを用いたプロセス開発の新しい指針になると期待される。例えば、イオンイオンプラズマが長い期間維持されている C_4F_6 や C_4F_8 が多く添加されたガス条件で、シンクロパルスによる電子シェーディング緩和効果が高いと推定される。

参考文献

- [1] D. J. Economou: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 303001.
- [2] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon and O. Joubert: *J. Vac. Sci. Technol. A* 30 (2012) 040801.
- [3] Gyeong S.Hwang et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997) 70.
- [4] S. Banna, A. Agarwal, K. Tokashiki, H. Cho, S. Rauf, V. Todorow, K. Ramaswamy, K. Collins, P. Stout, J. Y. Lee, J. Yoon, K. Shin, S. J. Choi, H. S. Cho, H. J. Kim, C. Lee, and D. Lymberopoulos: *IEEE Trans. Plasma Sci.* 37 (2009) 1730.
- [5] A. Pandey, W. Sakakibara, H. Matsuoka, K. Nakamura, and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 016101.
- [6] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", 2nd edition, (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005).
- [7] T. Hayashi, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 4651.
- [8] A. Kono and Y. Ohya: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1365.
- [9] A. Kono and K. Kato: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 495.
- [10] S. Samukawa and H. Ohtake: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 3049.

第5章 C₄F₆ ガスを用いた酸化膜の反応性イオンエッチングの表面反応モデル

5.1 酸化膜エッチングモデルの背景

これまでに、フルオロカーボンプラズマを用いた SiO₂ エッチングプロセスの表面反応を解析した研究が多くなされてきた。SiO₂ 上に存在する極薄い (~1 nm) FC 膜が堆積し、エッチング速度 (ER) が FC 膜依存性を生じる結果が報告されてきた [1,2]。まず始めに、図 5.1.1 に CHF₃ プラズマ中における SiO₂ エッチング速度のバイアス電力依存性を示す。バイアス電力が 70 W までは FC 膜の堆積が見られ、70 W 以上に増加させると FC 膜の堆積からエッチングに移行が見られる。150 W 以上になると、スパッタリング理論で見られるバイアス電圧の平方根に依存する ER の増加が見られる。このような過程は三つの領域に分類され、それぞれ、①堆積領域、②エッチング抑制領域、③スパッタリング領域として定義されている。特に注目すべきは、エッチング抑制領域であり、堆積膜のイオンによる除去が始まると同時に SiO₂ のエッチング速度が急激に増加している。このエッチング抑制領域での最表面の XPS 分析によると、バイアス電力の増加とともに FC 膜中の F が脱離し、C リッチな膜に変化することもわかっている (最表面の FC 膜は常に存在している)。この FC 膜とエッチング速度の関係を示したのが、図 5.1.3 である。この結果によると、エッチング速度は FC 膜の厚さに大きく依存する。多くの場合、フルオロカーボンプラズマでは、SiO₂ の ER は SiO₂ 上に存在する極薄い (~1 nm) FC 膜の厚さに大きく依存する。

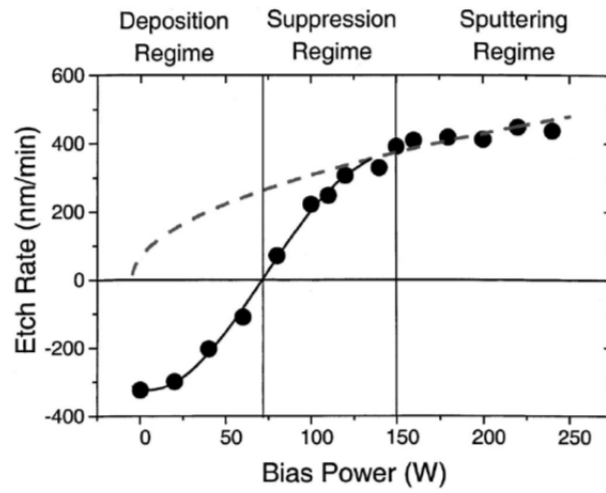


図 5.1.1 CHF_3 プラズマ中における SiO_2 エッチング速度の
バイアス電力依存性 [1]

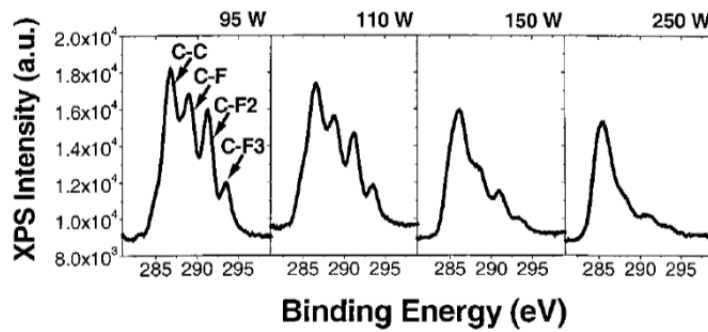


図 5.1.2 SiO_2 エッチング時の最表面に存在するフルオロカーボン膜の
XPS 測定 [1]

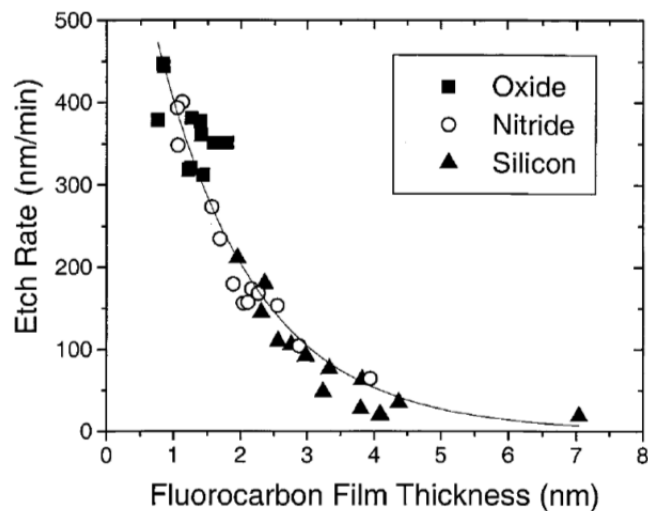


図 5.1.3 フルオロカーボン膜とエッチング速度の関係 [1]

ER が FC 膜厚さに依存することから、エッチング反応機構は、以下のように考えられている [3,4]。エッチング中、 SiO_2 上には CF_x ラジカルが吸着し FC 膜を形成し続ける。その一方、高エネルギーのイオンが衝撃し、スパッタリング現象も生じているはずである。これらの現象は同時に起こるため、表面ミキシング作用が生じ、FC 膜の下に 1~2 nm の SiCOF 反応層が形成され、カスケード衝突による化学結合の組換え反応が進行し、最終的に弱く結合した SiCO_yF_x などが表面から脱離してエッチング反応が起こる。実際にエッチングした後で、試料断面を透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM) 観察した結果を図 5.1.4 に示す。堆積する FC 膜や、その直下にミキシング作用により生じた反応層が、 Si や Si_3N_4 上では実際に観測されている [5]。しかし、 SiO_2 上では、これまで実際に観測された例はなかった。そのため、 SiCOF 反応層が SiO_2 上で現実に存在するのか、また、反応層はどのように振る舞うのかについて、調べる必要があった。そこで、筆者は、 SiO_2 上の反応層の形成に着目して研究を進めた。

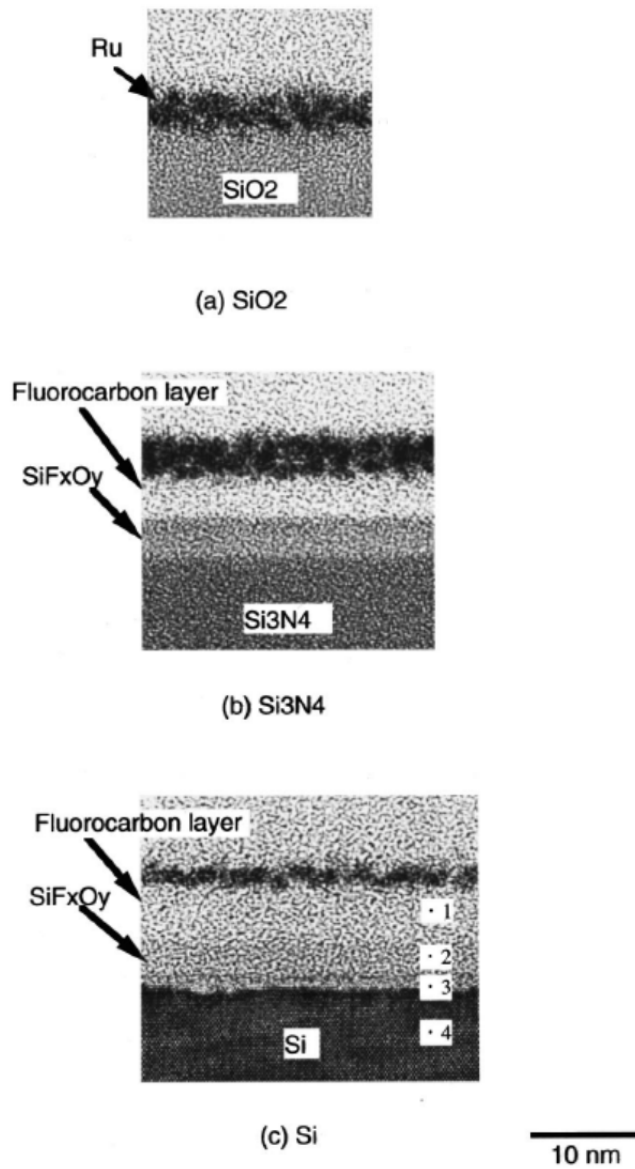


図 5.1.4 $c\text{-C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{O}_2$ プラズマエッチングサンプルの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真 [5]

これまで、エッチング速度の予測モデルでは、FC膜の厚さ依存に基づき、エッチング反応の定式化が取り組まれてきた。エッチング中間反応層の情報は、実際に観測されていないことから取り入れずに、FC膜の厚さ情報だけで経験的なエッチング速度予測モデルが作られてきた。関根のレビュー論文に予測モデルの開発経緯とモデルの全体が説明されており、FC膜の薄い領域から厚い領域までの幅広い条件にわたって予測されたERを図5.1.5に引用する[6,7]。図5.1.5に挙げたER予測結果は総合的に見て、モデルの精度が十分に高いとは言えない。このモデルでは、FC層が薄くなるにつれて、反応層での反応確率が単調に増加するとモデル化した点に原因があると考えた。言い換えると、FC層の厚さだけでなくSiCOF反応層もER決定に影響すると仮説を立てた。本章では、SiやSiNに対してSiO₂エッチングの高い選択比が得られるC₄F₈ガスを用い、高いバイアス電圧条件下でプラズマエッチングした際に見られるエッチング抑制領域でエッチングされたSiO₂表面から実際に反応層を検出し、その振る舞いを調べた。

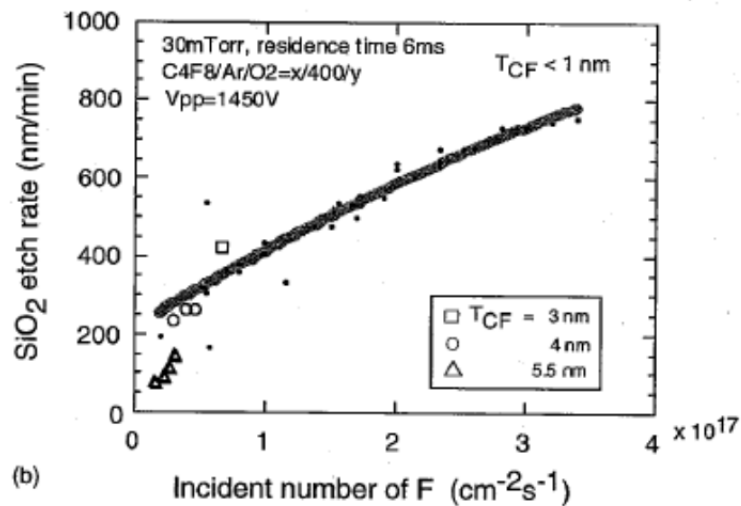


図 5.1.5 異なったフルオロカーボン膜厚で反応確率の最適化値を取り入れた
実効的 F 元素入射数と SiO₂ エッチング速度の関係 [6,7]

5.2 試料作製とエッチング表面の解析方法

全てのエッチング実験は、第2章で説明した CCP エッチャーで行った。40 MHz と 3 MHz の電力は 1000 W と 2000 W に固定した。上部電極には -300 V の負の DC バイアス電圧を印加した。上部電極と下部電極との電極間距離は 40 mm に設定した。上部電極とチャンバー壁の温度は 60°C に一定制御した。C₄F₆/Ar = 100/100 sccm と O₂ = 70 ~ 140 sccm の混合ガスを上部から導入して、圧力を 2 Pa に制御した。サンプルのエッチングでは 30 sec のプラズマ処理を行った。SiO₂ 膜のサンプルは熱酸化膜の厚さ 1 μm の Si 基板ウェハを用いた。このサンプルは 20×20 mm[□]に切断して、300 mm ウェハの中心にシリコンオイルを塗布した上で固定した。エッチングされた SiO₂ サンプルの表面化学特性は、XPS (PHI 社製、Quantera SXM) と TOF-SIMS (ION-TOF 社製、TOF.SIMS5-200P) を用いて分析を行った。

5.3 C₄F₆ 高イオンエネルギーエッチング反応 (1)

5.3.1 O₂ 流量依存性

図 5.3.1 (a) に 40 MHz と 3 MHz の V_{pp} と上部電極への DC 電流値 I_{dc} 、同図 (b) に SiO₂ のエッチング速度 (ER)、同図 (c) に XPS 分析により得られた FC 膜厚の O₂ 流量依存性を示す。O₂ 流量を変化させても V_{pp} はほぼ一定であり、O₂ 流量に対してウェハへのイオン衝撃エネルギーは変化しない。(図 5.3.1 (a)) また、上部電極には -300 V の負の DC 電圧を印加しているため、負イオンや電子の流入は全て跳ね返され、測定された I_{dc} 値は上部電極への正イオン入射に起因している。図 5.3.1 (a) を見ると DC 電流値も一定に保たれているので、O₂ 流量に対して正イオン入射量も変化していない。SiO₂ エッチング速度は、O₂ 100 sccm までは比較的遅い。一方、60 sccm 以下では FC 膜の堆積が生じることがわかる。これは厚い FC 膜の形成により SiO₂ のエッチングが阻害されることが原因である。また、100 sccm 以上に O₂ 流量を増加させると、初期にはエッチング速度が線形的に増加して、その後 140 sccm 以上で飽和傾向になる。Oehrlein らの論文の分類に従うと、この O₂ 流量が 75~140 sccm の領域は「エッチング抑制領域」に位置づけられる [1,8]。

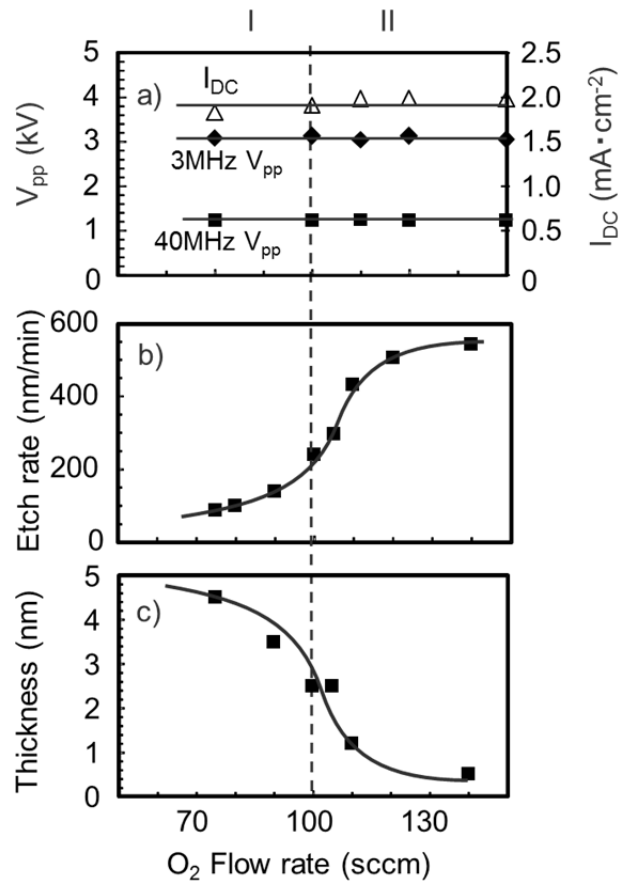


図 5.3.1 (a) 40MHz と 3MHz RF 電圧の V_{pp} と I_{dc} 、(b) SiO_2 の ER、
(c) XPS で測定されたエッチング試料上の FC 膜の厚さ

この現象をより良く理解するために、エッチング抑制領域を O_2 流量により二つに分ける。

【エッチング抑制領域 I】 : O_2 流量が 100 sccm 以下の領域

FC 膜が厚い、 SiO_2 のエッチング速度が遅い

【エッチング抑制領域 II】 : O_2 流量が 100 sccm 以上の領域

FC 膜が薄い、 SiO_2 のエッチング速度が速い

本研究では、エッチング速度の決定メカニズムを深く理解するために、エッチングされた試料の TOF-SIMS 分析を行った。今回の TOF-SIMS 分析では、スパッタイオンとして C_{60}^{2+} のクラスターイオンを用いることにより、スパッタダメージを低減し、高分解能の深さ方向分布を取得することに成功した。それにより、 $SiOF$ からなる非常に薄い中間反応層を検出できた。 C_{60}^{2+} のクラスターイオンで SiO_2 換算深さ 0.0 ~ 3.8 nm までスパッタしながら質量分析を行ったマススペクトルを図 5.3.2 に示す。最表面の近くからは、FC 膜から生成されている C^- 、 F^- 、 C_x^- 、 C_xF^- ($x=1-10$) の強い信号が数多く検出された。また、深さ 3.8nm 付近からは、 SiO_2 層から生成されている O^- 、 Si^- 、 SiO_x^- ($x=2,3$)、 $Si_2O_5^-$ が検出された。

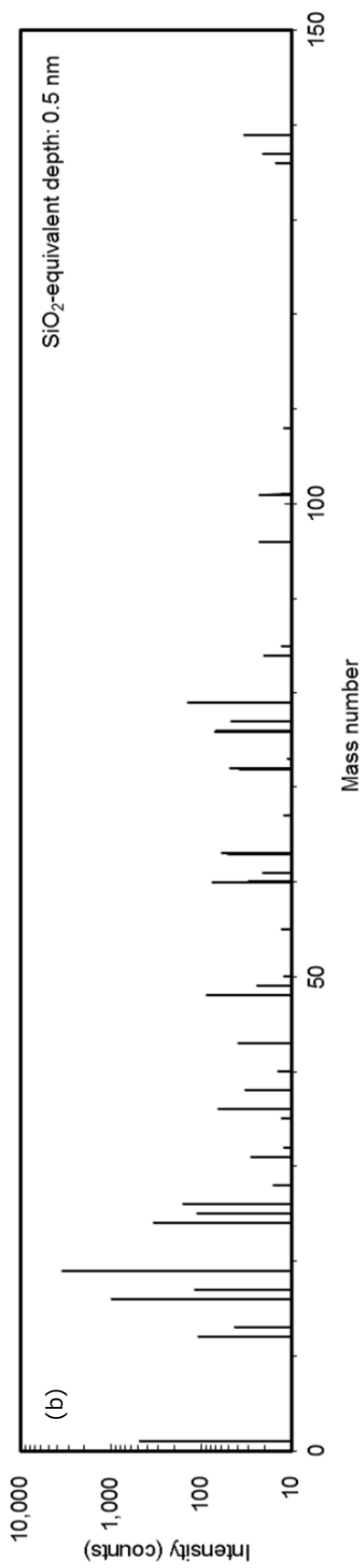
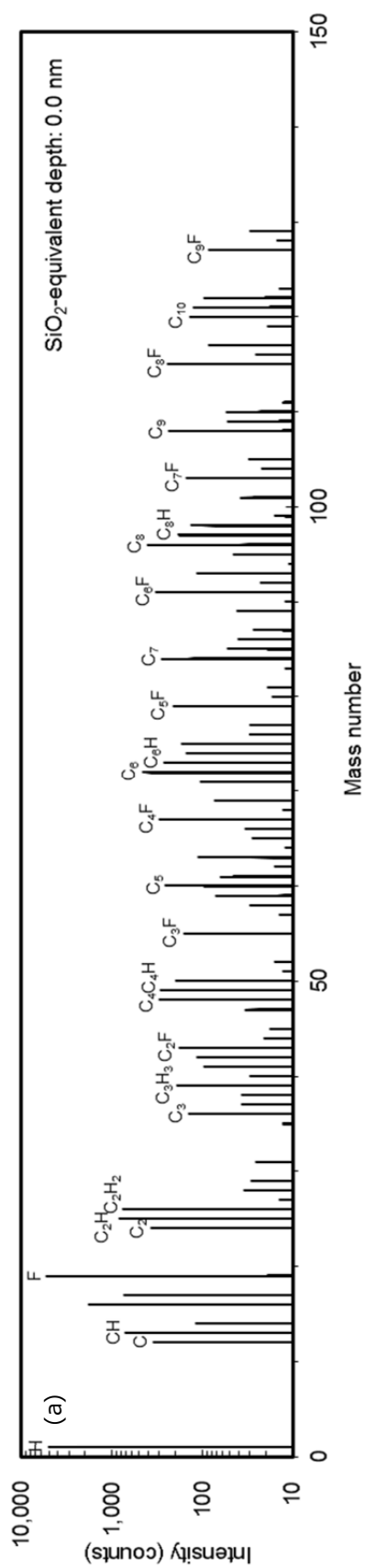


図 5.3.2 マススペクトルの深さ変化
 (a) SiO₂ 換算深さ : 0.0nm
 (b) SiO₂ 換算深さ : 0.5nm

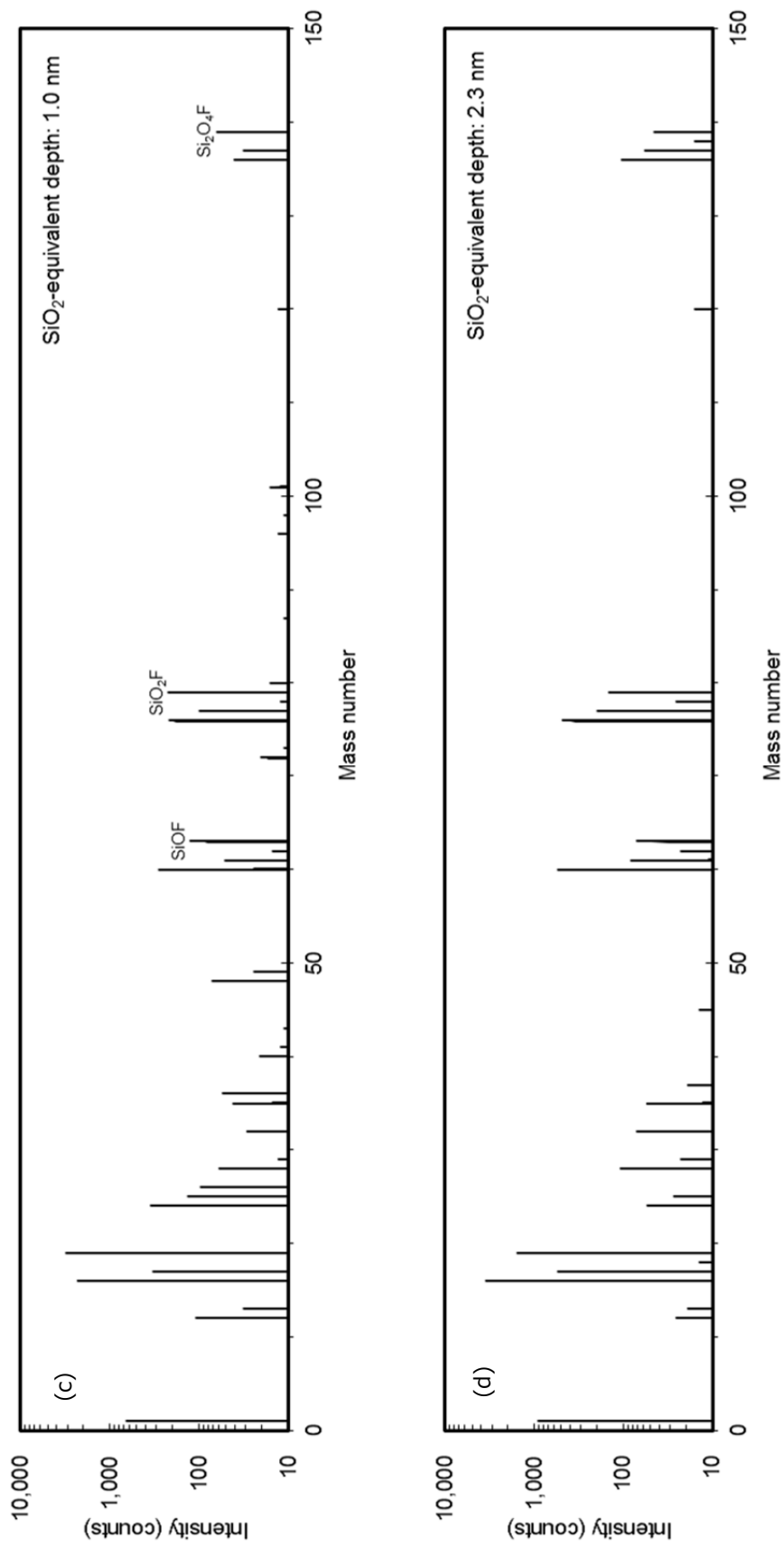


図 5.3.2 マススペクトルの深さ変化 (続き)

(c) SiO₂ 換算深さ : 1.0nm

(d) SiO₂ 換算深さ : 2.3nm

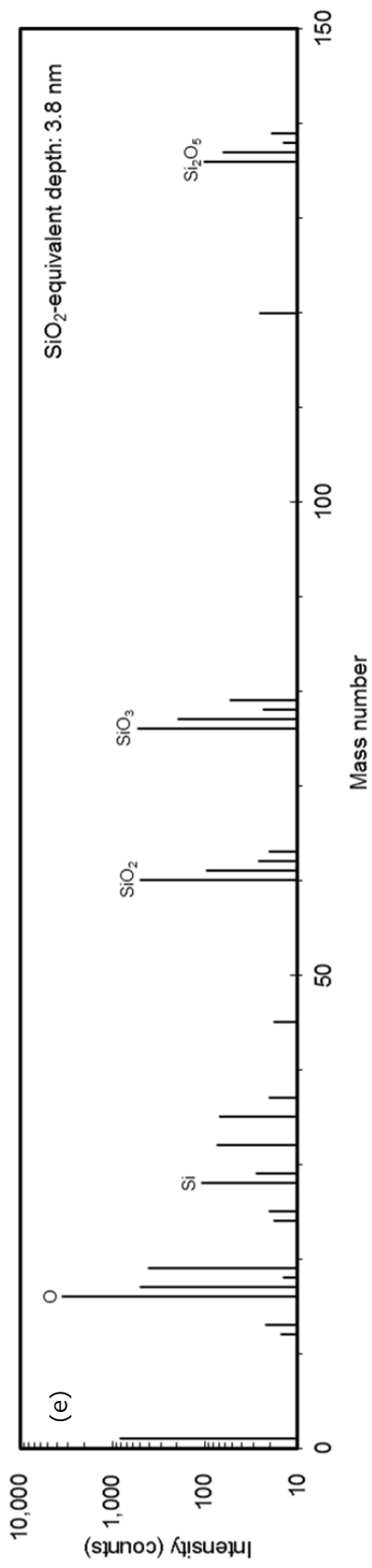


図 5.3.2 マススペクトルの深さ変化 (続き)

(e) SiO₂ 換算深さ : 3.8nm

ただし、深さ 1.0 nm 付近の中間層に強く検出されている SiOF 系の信号（特に、 SiO_2F^- 、 $\text{Si}_2\text{O}_4\text{F}^-$ ）に関しては粗いマスペクトルでは質量同定が難しい。特に、Si が CO と質量数 28 で同じとなるため、精密質量での信号分離が必要である。図 5.3.2 のマスペクトルを拡大すると、精密質量の分解能によって Si と C の化合物を精確に分離できる。図 5.3.3 に精密マスペクトルの深さ変化を示す。また、図 5.3.3 (b) では SiO_2F^- と C_5F^- が質量差 0.03 で、同図 (c) では $\text{Si}_2\text{O}_4\text{F}^-$ と C_{10}F^- が質量差 0.07 で質量分離ができていることを示す。これらのことから、図 5.3.2 の深さ 1.0 nm では、 SiOF^- 、 SiO_2F^- 、 $\text{Si}_2\text{O}_4\text{F}^-$ の信号が強く検出されていることがわかる。これらの信号は、SiOF 中間反応層から発生していると推定される。つまり、本研究において、表面の FC 層とバルクの SiO_2 が反応している SiOF 中間反応層の存在を実際に測定することに成功した。

実際に測定されたマスペクトルから、SiOF の元素を含む信号が反応層として FC 膜下、バルク SiO_2 上に存在している。すなわち、当初中間反応層が SiCOF 組成比で構成されると推定していた C が存在せず、SiOF として観測されたのは興味深い。 SiO_2 上に FC 膜が堆積することから、C は CO 組成で脱離しやすいがために SiO_2 上には残存しなかったと推定されるが、本論文では、その原因を明確には明らかにできなかった。

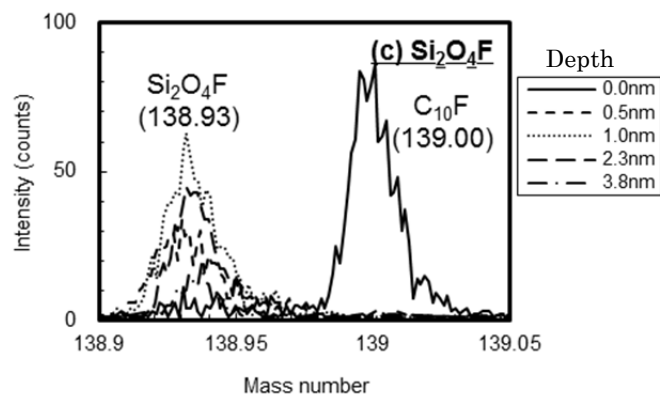
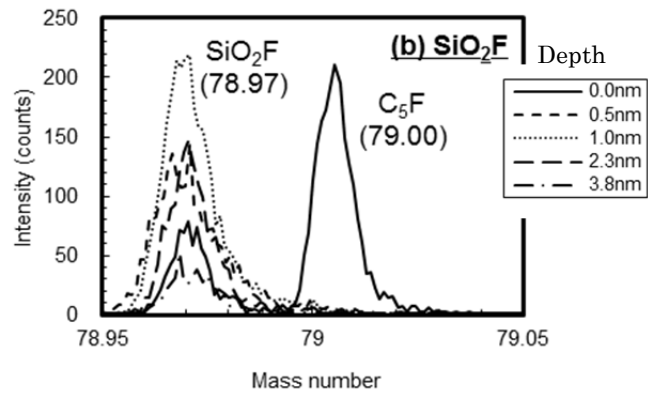
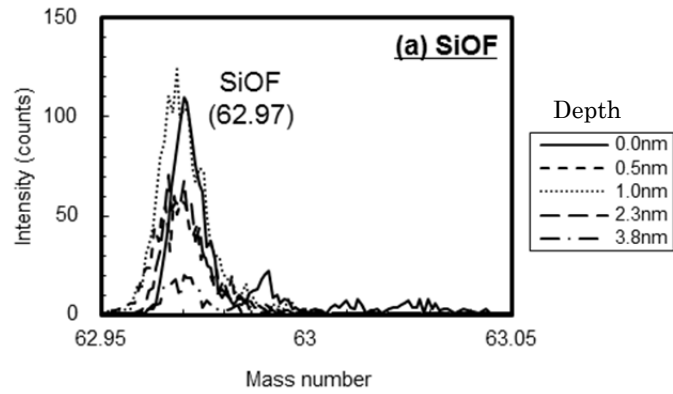


図 5.3.3 精密マススペクトルの深さ変化

次に、FC 層、SiOF 中間反応層、SiO₂ バルク層の深さ分布とその O₂ 流量依存性を見るために、それぞれの代表的な信号である C₂F⁻ (実線)、Si₂O₄F⁻ (破線) Si₂O₅⁻ (点線) 信号の深さ分布を図 5.3.5 に示す。深さ方向分布から、全ての O₂ 流量条件において次のような事項が確認できる。

- ① C₂F⁻信号は最表面の強度が最も高く、深くなるにつれて単調に減少する。
- ② Si₂O₅⁻信号は最表面の強度が最も低く、深くなるにつれて単調に増加する。
- ③ Si₂O₄F⁻信号は最表面の強度が低い、深くなるにつれて増加し、途中で最大強度になり、その後減少に転じる。

これらの事項から、深さ方向分布の検証においても、①最表面に存在する FC 膜から C₂F⁻信号が、②最下層に存在する SiO₂ バルクから Si₂O₅⁻信号が、③その中間層に存在する SiOF 反応層から Si₂O₄F⁻信号が検出されたと確認できた。また、FC 層、SiOF 中間反応層、SiO₂ バルク層から生じる信号の深さ方向分布の O₂ 流量依存性から、O₂ 流量を増加させると

- ①C₂F⁻信号のピーク強度が減少し、その深さも浅くなる。
- ②Si₂O₄F⁻信号のピーク強度は、始め増加しながらピーク深さは浅くなる。
- ③その後、Si₂O₄F⁻信号のピーク強度は減少に転じるが、ピーク深さはさらに浅くなる

こともわかる。

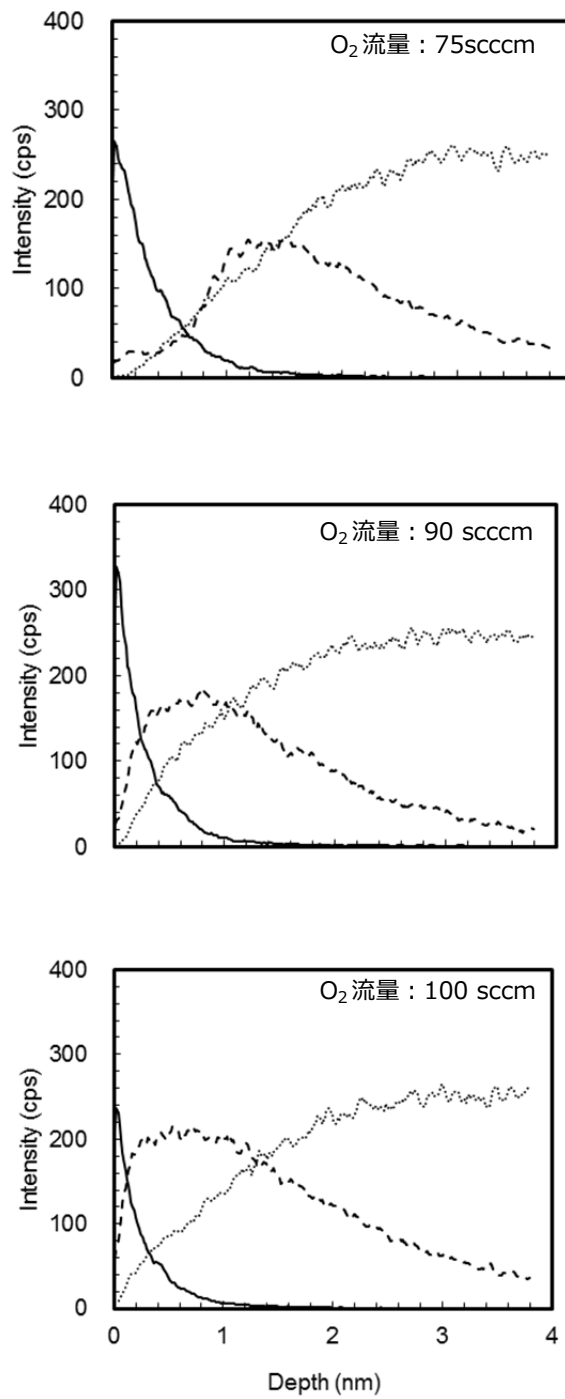


図 5.3.5 C_2F^- (実線)、 $Si_2O_4F^-$ (破線) $Si_2O_5^-$ (点線) 信号の
深さ分布 (続く)

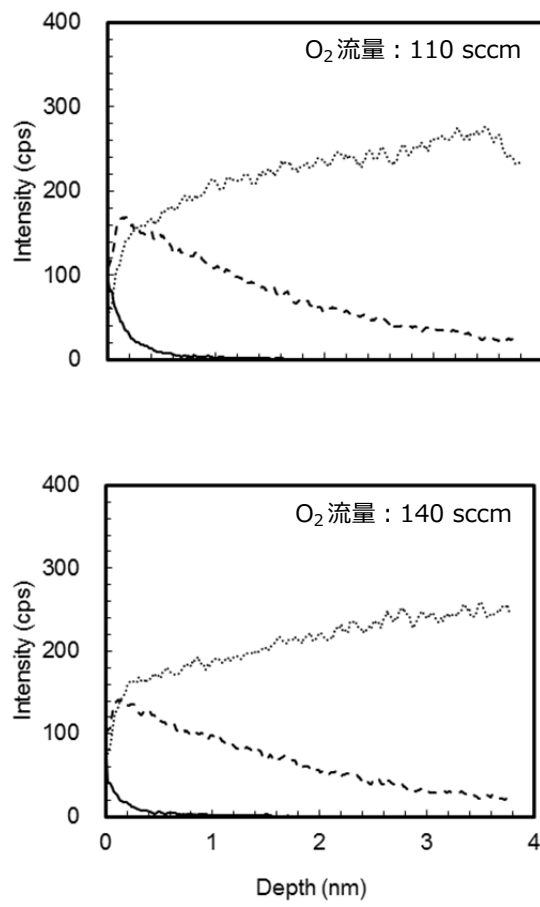


図 5.3.5 C₂F⁻ (実線)、Si₂O₄F⁻ (破線) Si₂O₅⁻ (点線) 信号の
深さ分布 (続き)

これらの結果を定量的に整理するために、 C_2F^- と $Si_2O_4F^-$ 信号を深さ方向に渡って積分した積分値 $I_{SiOF} = \int_{z=0}^{\infty} I_{TOF}(z)dz$ を計算した。ここで $I_{TOF}(z)$ は各イオン種の信号強度の深さ分布である。図 5.3.6 に、この積分値の O_2 流量依存性を示す。領域 I においては、 O_2 流量を低下させると、厚い FC 膜がイオン衝突エネルギーを吸収することにより、反応中間層へ伝わる実効的なエネルギーが減少して、エッチング速度が低下する。すなわち、FC 膜が厚くなると、SiOF 中間層は薄くなると推定される。これは、提案されている従来のモデルで説明できる [3,4]。

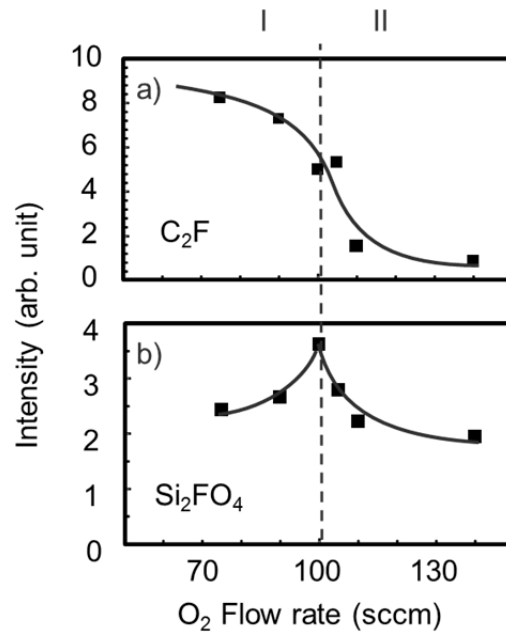


図 5.3.6 (a) C_2F^- と (b) $Si_2O_4F^-$ の深さ積分値の O_2 流量依存性

5.3.2 エッチング抑制領域 II の考察：新しいエッチング反応モデルの提案

一般的に、イオンエネルギーが高く、 C_4F_6 ガスのような堆積性の強いフルオロカーボンガスでエッチングする場合、FC 膜に覆われた表面では FC 膜の堆積とエッチングの競合プロセスが起こっている。前節で述べたように、領域 I においては、 SiO_2 材料の上に存在する厚い FC 膜がイオン衝突エネルギーを吸収することにより、反応中間層へ伝わる実効的なエネルギーが減少して、エッチング速度が低下すると推定される。つまり、FC 膜が厚くなると、SiOF 反応中間層は薄くなると予想できる。一方、領域 II においては、FC 膜が薄くなるにつれて、SiOF 層が減少に転じる。従来のモデルで考えると、FC 膜が薄くなると反応層に伝わるエネルギーが増加するため、SiOF 中間反応層が減少することを説明できない。

そこで、本論文において、領域 II に関する新しいエッチングモデルを提案する。ここでは、領域 I と II において、エッチング反応過程が中間生成物を生み出す反応に加え、直接最終反応生成物を生み出す反応を加味したモデルを提案する。この新しいモデルの模式図を図 5.3.7 に示す。ミクロな視点で表面反応を説明する。領域 I では、 $Si_2O_4F^-$ 信号が最大値をもつ O_2 流量 100 sccm まで、FC 膜が十分厚く、高いイオン衝突エネルギーの多くは FC 膜中で奪われ、エッチング反応の生じる界面に伝わるエネルギーは非常に小さくなる。その結果、一旦 SiOF 中間反応生成物を生成させ、その除去によりエッチングが進行している。一方、 O_2 流量 100 sccm から領域 II に入ると、 O_2 流量が高いため、FC 膜は非常に薄くなり、エッチングを生じる界面に伝わるエネルギーが非常に高くなるために、SiOF 中間反応生成物を生成して反応層に滞留することなく、直接 SiF_x ($x=2,4$) や CO_y ($y=1,2$) などのエッチング生成物に変化する反応が増加していくと推定される。また、領域 II を極限まで至ると、化学スパッタリングである [9,10]。そのため、反応層の形成が影響しない領域を化学スパッタリング領域とまとめて論じることにする。次の節で、化学スパッタリングが起きていると予想できる領域 II の FC 膜が薄い極限について、その特性を調べる。

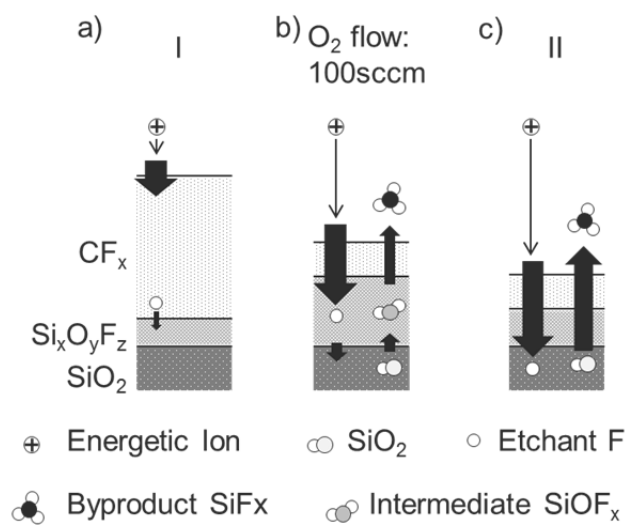


図 5.3.7 各領域における SiO₂ エッチング過程のモデル図

5.4 C₄F₆ 高イオンエネルギーエッチング反応 (2)

5.4.1 フルオロカーボン膜が薄い領域でのイオンエネルギー依存性

FC 膜が十分に薄い領域で、化学スパッタリングが起こっているかどうかを検証するために、その領域でのイオンエネルギー依存性を検証する。まず、図 5.4.1 にバイアス電力を変化させた時の SiO₂ エッチング速度の O₂ 流量依存性を示す。バイアス電力によって、多少エッチング速度の飽和領域（FC 膜が十分に薄い領域）が異なっている。図の赤丸で囲った条件を O₂ 流量に対するエッチング速度の飽和点だと判断し、これらのエッチング速度とエネルギーの関係を調べた。

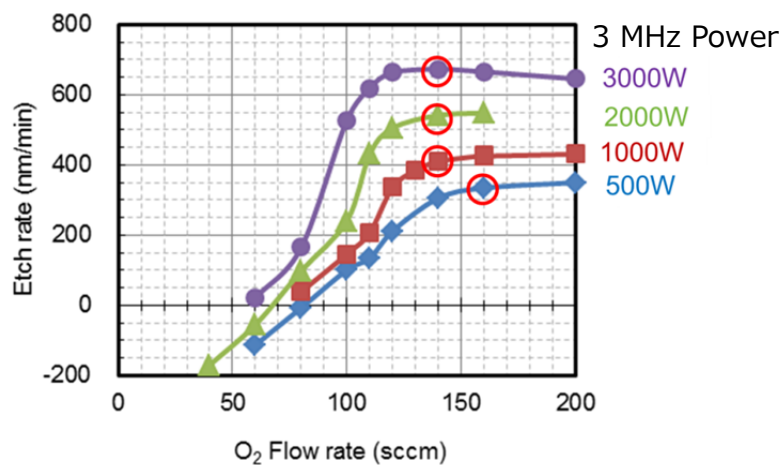


図 5.4.1 エッチング速度の O₂ 流量依存性

図 5.4.2 に FC 膜が薄い領域でのイオンエネルギーとエッチング速度との関係を示す。ここで、図 5.4.2 のイオンエネルギーには、バイアスの 3 MHz だけでなく、40 MHz により生じるイオンエネルギー分も加えた。この結果から、 V_{pp} をイオンエネルギーに等しいと仮定すると、イオンエネルギーの平方根とエッチング速度は比例関係にある。一般的に数 10 ~ 数 1000 V のイオンエネルギーで起こる化学スパッタリングでは、イオンの入射エネルギーが増大するにつれて、試料表面付近での入射イオンから試料中原子への弾性衝突によるエネルギー付与が増大し、衝突カスケード領域の深さがエネルギーの平方根で深くなり、スパッタ粒子もエネルギーの平方根で増大する [9,10]。その例として、図 5.4.3 に、イオンビーム実験における化学スパッタリングイールドの測定例を示す [11]。ここではイオン入射数あたりの脱離物生成のイールドで示してある。イオン入射エネルギーがさらに大きくなると、イオンビームの試料中原子への散乱断面積が小さくなり、入射イオンが試料内部へ深く侵入するようになる。このため、表面付近の衝突カスケード領域は十分に発達せず、スパッタ粒子の増加は飽和し始める（イオンエネルギーの平方根とエッチング速度の比例関係は崩れる）。図 5.4.3 で示した純スパッタリング結果と図 5.4.2 のプラズマエッチング速度を比較して同じ傾向であることから、本実験での薄い FC 膜の領域でのエッチングは、化学スパッタリング領域で起きている現象と同様であると確定できる。

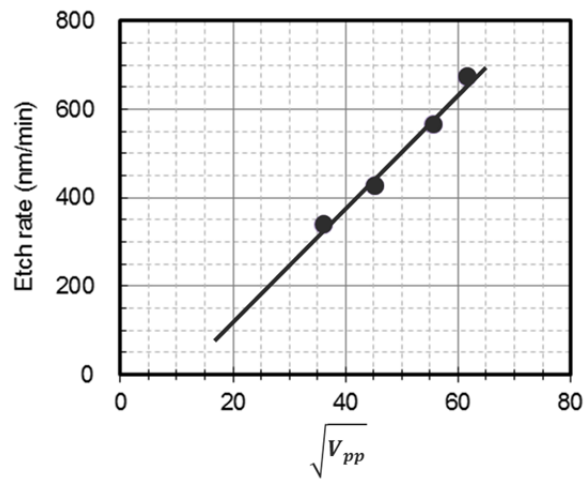


図 5.4.2 イオンエネルギーとエッチング速度の関係

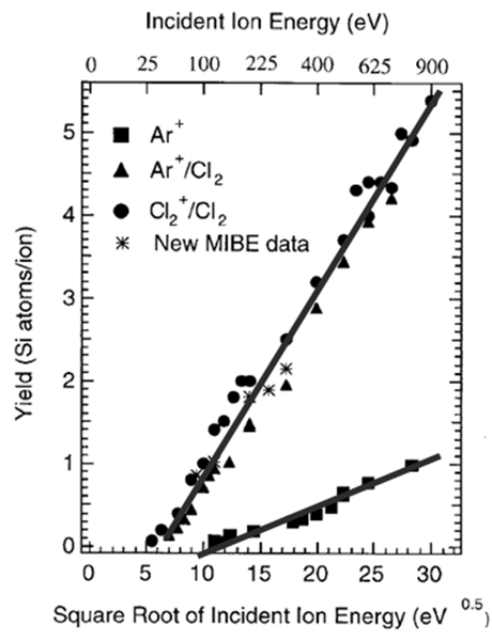


図 5.4.3 化学スパッタリングイールドのエネルギー依存性 [11]

次に、図 5.4.1 における ① O₂ 流量 160 sccm、3 MHz 電力 500 W ② O₂ 流量 140 sccm、3 MHz 電力 1000 W ③ O₂ 流量 140 sccm、3 MHz 電力 2000 W ④ O₂ 流量 140 sccm、3 MHz 電力 3000 W の条件（赤丸）での TOF-SIMS 分析結果を図 5.4.4 に示す。Si₂O₄F⁻の信号は、積分強度（分布の積分値）自体に大きな変化はないが、バイアス電力が高くなるにつれて、SiOF 信号が深い領域に浸透している。また、バイアス電力 500 W とバイアス電力 3000 W を比較すると、イオンエネルギーの平方根が約 2 倍に増大している（図 5.4.2 参照）ことと関係して深さ方向に約 2 倍浸透しており、化学スパッタリングの理論に一致している。つまり、これらのエッチング条件では、明らかに、化学スパッタリングでエッチングが起きていることがわかった。

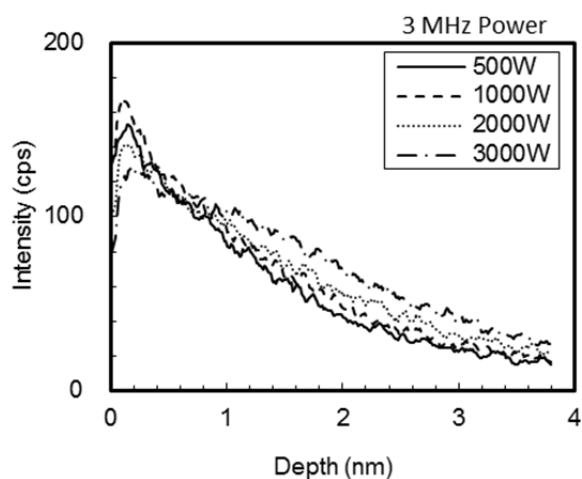


図 5.4.4 フルオロカーボン膜が薄い領域での TOF-SIMS 分析による
Si₂O₄F⁻の信号強度の深さ依存性

5.5 SiOF 解析の意義

本研究において、フルオロカーボンガスによる SiO_2 エッチングにおける中間反応層 (SiOF 層) を初めて定量的に観察することができた。今回、SiOF 層のエッチング条件に応じた振る舞いを観察したところ、FC 層が比較的薄い領域と、比較的厚い領域ではエッチング速度を阻害する要因が異なり、FC 膜エッチング抑制から化学スパッタリングモードへの遷移が生じていた。このことから、従来のモデル説明であった、SiOF 反応層での SiO_2 と入射 FC の実効イオンエネルギー依存性をもつ反応確率が変化する説明では無理があったことがわかった。今後、SiOF の振る舞いの説明を加味して、エッチング速度計算モデルに取り入れることにより、より精度の高いエッチング速度予測モデルが構築できると期待される。また、そこで構築できる予測モデルは、FC 膜が非常に薄い極限では、化学スパッタリングを表現していることが分かっている。経験的モデルとしてだけでなく、理論的にも説明がしやすく、表面反応モデルとしての質も向上するものと期待できる。

5.6 第5章のまとめ

PR や Si などと高選択比が取れる $C_4F_6/Ar/O_2$ プラズマでの SiO_2 エッチングにおいて、 C_{60}^{2+} をスパッタ銃として用いた TOF-SIMS を用いることにより、

- (1) 非常に薄い (< 2 nm) SiOF 表面反応層の存在を捉えた、
- (2) O_2 流量依存性やバイアス電力依存性を調べ、SiOF 反応層と SiO_2 エッチング速度との相関を明らかにした。

また、エッチングメカニズムという観点において、

- (3) これまで FC 膜堆積からエッチングへの変化の中で定義されていたエッチング抑制領域という一つの領域は、エッチングメカニズムの異なる二つの領域として捉えた方がよい

ことがわかった。この新しい提案の結果、エッチング抑制領域 I では、

- (3 - 1) O_2 低流量側は、従来モデル通り、厚い FC 膜によりイオン衝撃エネルギーが反応領域まで伝わらず、エッチングが抑制、
- (3 - 2) FC 膜が薄い側へ変化すると、中間反応層である SiOF 層が厚くなる。

エッチング抑制領域 II では、

- (3 - 3) O_2 高流量側で、FC 膜が薄くなるにつれて、反応中間層である SiOF 層を経由しない反応生成物 SiF_x ($x=2,4$) や CO_y ($y=1,2$) に直接反応する過程が増大し、SiOF 層は減少していく、
- (3 - 4) 領域 II の O_2 流量が十分高い領域では、化学反応や粒子輸送が非常に速い化学スパッタリングでエッチングされている。

これら (3 - 1) ~ (3 - 4) は新しい知見であり、今後エッチング速度予測モデルに組み込むことにより、量産プロセスで非常に重要な高選択比プロセスが、これまでよりも信頼性が高く、高精度なエッチング速度の予測モデルの構築を通して開発されることが期待できる。

参考文献

- [1] M. Schaepkens and G. S. Oehrlein: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C211.
- [2] G. S. Oehrlein, A. A. Bright, and S. W. Robey: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 1989.
- [3] A. Sankaran and M. J. Kushner: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1824.
- [4] T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Morishita, M. Matsui, M. Sekine: *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 1562.
- [5] M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1282.
- [6] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, M. Sekine: *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 1897.
- [7] M. Sekine: *Appl. Surf. Sci.* 270 (2002) 192.
- [8] N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert, and G. S. Oehrlein: *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1881.
- [9] C. Steinbruchel: *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 1960.
- [10] M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg: "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", 2nd edition, (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005).
- [11] J. A. Levinson, E. S. G. Shaqfeh, M. Balooch, and A. V. Hamza: *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1902.

第 6 章 結論

6.1 本論文のまとめ

最新の半導体エッチング製造装置を用いたエッチングプロセスの表面反応において、未知の部分の解明に取り組んできた。最新の VLSI 製造工程における SiO_2 のプラズマエッチングは、二周波容量結合プラズマを基本にして、上部 DC 印加、 C_4F_6 ガス、高イオンエネルギーバイアス、パルス動作などの新しい機能を搭載した半導体製造装置が使用されている。現在、このような製造装置の中でのプラズマ特性や表面反応メカニズムは十分に解析されていない状況であり、トライアンドエラーに基づく装置開発やエッチング条件の探索が行われているのが実情である。そのため、科学的なアプローチでプラズマエッチング装置の開発に取り組み、研究を進めてきた (図 6.1.1)。

科学的にエッチング現象を理解するには、気相反応と表面反応の二つに大きく分けて考える必要がある。気相反応とは、主にプラズマ中の電子がガス分子を電離や解離させて、エッチングに必要なイオンや中性ラジカルを生成した上で、それらが基板に輸送される過程である。また表面反応とは、基板に到達したイオンや中性ラジカルが、吸着・反応・脱離と段階を経てエッチングされる過程である。このような気相反応と表面反応は、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ ガスを用いた二周波容量結合プラズマで体系的に研究された例が報告されている。

本論文は、最先端の半導体プロセスを具現化する DC 重畳印加によるフルオロカーボンプラズマエッチング装置を対象とし、将来の定量的な予測/制御を目指すため、プラズマ特性と表面反応メカニズムを解明することを目的とした。具体的には、課題 (1) 上部電極への負の直流電圧印加による電子の生成/消滅機構、(2) パルスプラズマ中での電子の時間的发展の振る舞い (3) $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ ガスを用いた高エネルギーイオン照射下でのエッチング表面反応を解明することを目的として研究に取り組んできた。

第 2 章では、本論文で用いたエッチング装置、プラズマ測定手法、表面分析手法について述べた。具体的には、最先端の DC 重畳印加の容量結合型プラズマ (CCP: Capacitively Coupled

Plasma) エッチング装置、フルオロカーボンガスプラズマの計測に優れた電子密度計測法である表面波プローブ法、エッチング反応表面の組成を高精度で組成分析できる X 線光電子分光法 (XPS)、 $< 1 \text{ nm}$ の深さ分解能で化学状態を分析できる飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) について説明した。

第 3 章では、上部電極 DC 電圧印加型 CCP 中の電子密度の時空間的な振る舞いについて述べた。印加 DC 電圧が電子密度の増減に与える影響を調べ、DC 電圧を増加させた時の電子密度は、下部電極の RF 電圧が高い時にのみ増加することを明らかにした。また同時に、この時の電子密度の空間分布を調べることにより、上部電極の DC 電圧と下部電極の RF 電圧が高ければ、電子をプラズマ内部へ押し返す電界がプラズマの上層と下層で発生し、電子はプラズマ内部に捕捉され続け、プラズマバルク中での電離反応が促進され電子密度が高くなることを解明できた。一方、下部電極の RF 電圧が非常に低いときには、上部の DC 電圧を増加させると電子密度が減少する。これは上部電極の DC 電圧によって加速された電子が下部電極でたやすく消滅してすることが原因であると解明できた。これらの知見を用いれば、今後、上部 DC 印加型プラズマエッチング装置における電子密度の予測と、それを利用したラジカル解離の予測に繋がれると期待できる。

第 4 章では、最新の商用 CCP エッチャーにおけるフルオロカーボンガスリッチなパルスプラズマ動作条件において、 $0.1 \mu\text{s}$ オーダーでの電子密度の高速時間分解計測に初めて成功した。その結果、RF オフ後、電子密度は $10 \mu\text{s}$ 以下で急激に減衰するが、その後はイオンイオンプラズマの状態でプラズマが維持され続けていることを明らかにした。これにより、放電オフ後の負イオンがどのような条件でエッチングに利用できるかというプロセス改善の指針が示された。また、この電子密度の急激な減衰挙動は $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ や $\text{c-C}_4\text{F}_8$ ガスの影響であり、 CF_4 や CHF_3 ガス中では電子密度は急激には減衰しない。そのため、パルス動作による負イオンの活用のためには、これらのガス種の違いに応じて、パルス動作の周波数を制御しなければならないことも明らかになった。また、本研究で用いた $1,3\text{-C}_4\text{F}_6$ や $\text{c-C}_4\text{F}_8$ が多く添加されているガス条件においては、実際のエッチングに使用されているパルス周波数条件の 5 kHz が最適であることを証明できた。プラズ

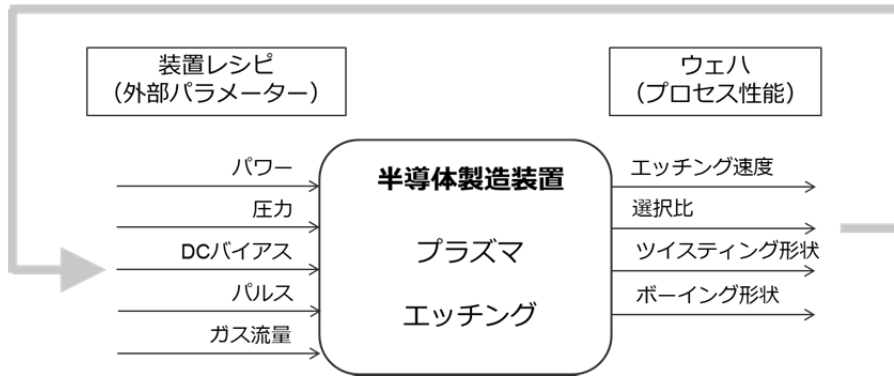
マの定量的なモデリングに向けては、1,3-C₄F₆/Ar/O₂ 2Pa の条件におけるプラズマオン時間が約 100 μs 以上に遅いパルス動作では、電子密度の振る舞いを定常値の矩形波で近似すれば、密度値が 10%以内の誤差範囲内で見積もれることを明らかにした。これにより、パルスプラズマ装置中のラジカル密度を定量的に見積もることを可能にした。

第 5 章では、マスク材料に対して SiO₂ エッチングが高選択比である 1,3-C₄F₆/Ar/O₂ ガスプラズマでの SiO₂ エッチングにおいて、実際に反応が起きている、非常に薄い (< 2 nm) SiOF 表面反応層の存在を捉えることに初めて成功した。これまで、SiO₂ エッチングにおいては反応層の上にあるフルオロカーボン膜の情報だけでエッチングモデルが組み立てられていたため、幅広いエッチング条件の全てのエッチング速度の結果に対して、定量的な十分な説明と高精度の予測が行えなかった。本論文では、十分なモデル化できるパラメータとしてエッチング反応層厚さを新たに見いだすことができた。エッチング反応層は被エッチング体の SiO₂ がエッチング反応生成物の SiF₄ に反応する前の中間体である SiOF 元素組成からなり、その反応層厚さとエッチング速度との間に相関関係があることを明らかにした。その結果、反応層に伝わる実効的なイオンエネルギーがエッチング速度を支配していると考えられていた一つのエッチング速度抑制領域は、実は二つの領域として捉えるべきであることがわかった。新たに見つかった領域では、イオンエネルギーだけでなく、エッチャントや反応生成物の輸送にも支配されることが示唆された。これらの反応メカニズムをエッチング速度予測モデルに組み込めば、量産プロセスで非常に重要な高選択比プロセスでの高精度な予測モデルを構築できる。

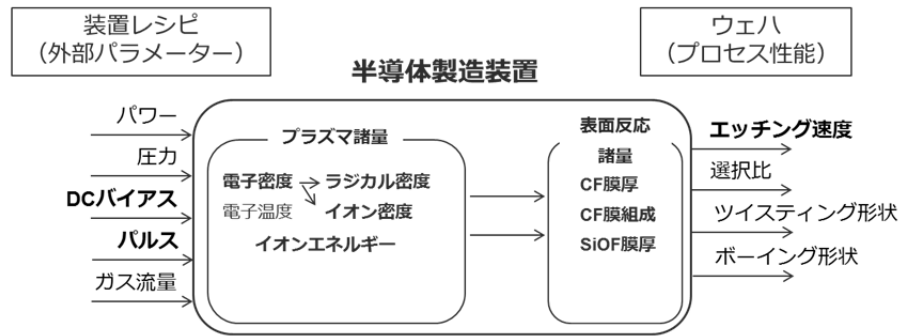
以上の結果を用いて、最新のプラズマエッチング装置に搭載されている新機能（上部電極への DC 印加、シンクロパルス、1,3-C₄F₆ 高イオンエネルギーエッチング）を含んだプラズマ特性や表面反応メカニズムを明らかにした。

(a) 従来

トライ&エラー



(b) 本研究



本研究で明らかにした事項

第3章： DCバイアス → 電子密度

第4章： Pulse → 電子密度

第5章： SiOF膜厚 → エッチング速度

図 6.1.1 半導体製造装置の二つの開発アプローチ

6.2 今後の課題と展望

本研究において、表面波プローブや TOF-SIMS 分析を用いて、DC 印加プラズマエッチング装置の電子密度の振る舞いとエッチング表面反応に関する重要な知見を得た。しかし、装置開発やプロセス開発に必要な十分なエッチングプロセスの理解は著しく遅れており、今後解明しなければならない課題も山積している。これまでのプラズマ半導体製造装置の装置開発／プロセス開発においては、プロセスプラズマの定性的理解とそれに基づく経験的な開発／条件出しを行ってきた。つまり、開発の多くはトライアンドエラーが担ってきた（図 6.1.1(a)）。本研究は、プロセスプラズマと表面反応の内部現象を理解して、それを定量的に予測／制御していくことを目指して行ってきた（図 6.1.1(b)）。しかし、これを目指していくには、まだ多くの課題が残っている。以下に、特に重要な点を列挙する。

本研究では、パルスプラズマ中の電子密度の時間変化に関する知見を得たが、

- (1) プラズマ特性の重要なパラメーターとしては、電子温度と負イオン密度の時間変化に関する知見も求められる、
- (2) 電子密度と電子温度の時間変化が把握できれば、ラジカル密度の時間変化の予測も大まかには可能であるが、電極などでの表面反応の影響を確認するためにも、ラジカル密度の時間分解計測も望まれる。

また、表面反応に関する重要な知見も得たが、

- (3) これを用いて実際に表面反応を定量的にモデル化し、幅広い装置パラメーターの範囲内での表面反応確率を経験的に決定することが必要不可欠である。

これらの課題を克服していくことにより、トライアンドエラーによる装置開発／プロセス開発の効率化、エッチング速度モデリング機能を取り込んだ半導体製造装置のインテリジェンス化などが達成されていき、図 6.2.1 に模式的に示すように、装置レシピからプロセス性能を得る半導体

製造装置の開発が、プラズマパラメーターの時空間分布の把握や表面反応機構の解明に基づき、プラズマ諸量を調整するための気相反応制御、表面反応諸量を調整するための表面反応制御、それらをエッチング加工場所に応じて変化させる時間制御という機能が盛り込まれ、さらにエッチング装置の性能が向上していくことを願っている。この実現により、プラズマエッチングプロセスが、今後の半導体産業の発展にますます大きく貢献し続けていくことが期待できる。

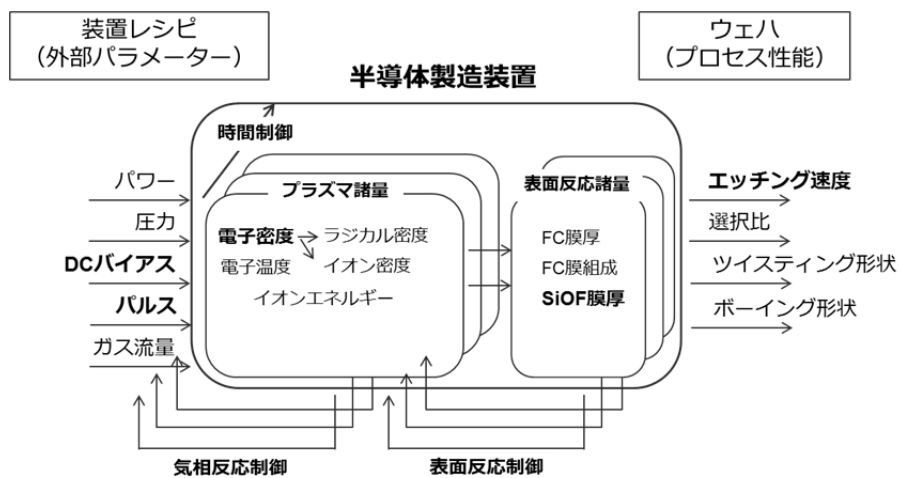


図 6.2.1 半導体製造装置の開発の今後の展望

謝辞

本研究は、名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻ナノプロセス講座 堀勝教授の懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りながら行われたものであり、終始有益なご助言をいただきましたことを心より大変感謝いたします。ならびに、副査を務めて頂きました名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 豊田浩孝教授、名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 関根誠特任教授、名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 石川健治特任教授、名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻 秦誠一教授には、論文内容に関するご検討、ご教授をいただきましたことを心より感謝いたします。

表面波プローブの測定について、名古屋大学 菅井秀郎名誉教授には懇切丁寧な指導を頂きまして心より感謝いたします。博士前期課程の指導においては、名古屋大学 後藤俊夫名誉教授、名古屋大学 河野明廣名誉教授に、研究のあり方を教えていただきましたこと、心より感謝いたします。

本研究を始めるに当たり、貴重な研究の機会を与えていただきました、東京エレクトロン株式会社 取締役 鄭基市博士、同PSP戦略企画プロジェクトリーダー 稲垣直樹氏、東京エレクトロン宮城株式会社 宮城技術開発センター長 永関一也博士に心より感謝いたします。また、本研究を進めるに当たり、研究のサポートをいただきました東京エレクトロン宮城株式会社 副社長 児島雅之氏、同宮城技術開発センター長代理 松島圭一氏に感謝いたします。実験データ取得をサポートいただいた、Kプロジェクト 岩田学氏、戸村幕樹氏に御礼申し上げます。

名古屋大学 山口剛博士、古室達也氏、堤隆嘉博士、福永祐介氏、植山稔正氏にはプラズマエッチング装置の実験データ取得をサポートいただき感謝いたします。

名古屋大学 近藤博基准教授、竹田圭吾助教をはじめ、名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻堀・関根研究室一同には様々なサポートいただき感謝いたします。

最後に、本研究を遂行するにあたり、常に筆者を理解し、惜しみない協力をいただいた妻に感謝いたします。

平成 28 年 6 月

大矢欣伸

研究業績

主著論文

1. Yoshinobu Ohya, Maju Tomura, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, and Masaru Hori, “Formation of a SiOF reaction intermixing layer on SiO₂ etching using C₄F₆/O₂/Ar plasmas,” Journal of Vacuum Science & Technology A Letters 34 (4), 040602 (2016).
2. Yoshinobu Ohya, Manabu Iwata, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori, and Hideo Sugai, “Rapid electron density decay observed by surface-wave probe in afterglow of pulsed fluorocarbon-based plasma,” Japanese Journal of Applied Physics Rapid communication 55 (8), 080309 (2016).
3. Yoshinobu Ohya, Kenji Ishikawa, Tatsuya Komuro, Tsuyoshi Yamaguchi, Keigo Takeda, Hiroki Kondo, Makoto Sekine, and Masaru Hori, “Spatial profiles of interelectrode electron density in direct current superposed dual-frequency capacitively coupled plasmas,” (in reviewing process).

共著論文

1. A. Kono and Y. Ohya, Photodetachment study of capacitively-coupled RF C₄F₈ plasma,” Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) p.1365.

国際学会発表（筆頭報告のみ）

1. Y. Ohya, M. Tomura, K. Ishikawa, M. Sekine and M. Hori, “Clarification of a SiOF layer formed on SiO₂ under fluorocarbon plasma etching,” 37th International Symposium on Dry Process, pp.9-10 (2015).

国内学会発表（筆頭報告のみ）

1. 大矢欣伸, 広瀬敏, 河野明廣, 後藤俊夫: 「低密度 rf C_4F_8 プラズマ中の電子付着速度 (電気学会論文発表賞)」 電気関係学会東海支部連合大会、(愛知工業大学, 1997年9月)
2. 大矢欣伸, 広瀬敏, 河野明廣, 後藤俊夫: 「 C_4F_8 プラズマ中の電子付着速度」、第58回応用物理学会学術講演会、(秋田大学, 1997年10月)
3. 大矢欣伸, 広瀬敏, 河野明廣, 後藤俊夫: 「RF C_4F_8 プラズマ中の荷電粒子の振る舞い」、第15回 プラズマプロセッシング研究会、(アクトシティ浜松コンgresセンター, 1998年1月)
4. 大矢欣伸, 広瀬敏, 河野明廣, 後藤俊夫: 「開放型マイクロ波共振器を用いたプラズマ中の電子密度計測」、第45回応用物理学関係連合講演会、(東京工科大学, 1998年3月)
5. 大矢欣伸, 河野明廣: 「 C_4F_8 プラズマ中の負イオン密度計測」 第59回応用物理学会学術講演会、(広島大学, 1998年9月)
6. 大矢欣伸, 河野明廣: 「低密度 RF C_4F_8 プラズマ中の負イオン密度計測」、電気関係学会東海支部連合大会、(三重大学, 1998年9月)
7. 大矢欣伸, 河野明廣: 「レーザー光脱離法によるプロセスプラズマ中の負イオン密度計測」 レーザー学会学術講演会第19回年次大会、(名古屋国際会議場, 1999年1月)
8. 大矢欣伸, 丸山幸児, 樋口公博, 斉藤昌司, 永関一也: 「二周波平行平板エッチング装置を用いた C_5F_8 プラズマ中での電子とラジカルに与える希ガスの影響」、プラズマ科学シンポジウム 2001/第18回 プラズマプロセッシング研究会、(京都テルサ, 2001年1月)
9. 大矢欣伸, 岩田学, 菅井秀郎: 「パルス変調プラズマエッチング装置における表面波プローブでの電子密度計測」、第76回応用物理学会秋季学術講演会、(名古屋国際会議場, 2015年9月)