

放電フロー型ケミカルドライエッチング装置の試作

辻, 正治
九州大学機能物質科学研究所

西村, 幸雄
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7865>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (1), pp.17-21, 1997-07-25. 九州大学機能物質科学研
究所

バージョン :

権利関係 :

放電フロー型ケミカルドライエッチング装置の試作

辻 正 治・西 村 幸 雄

Development of Discharge-Flow Type of Chemical Dry Etching Apparatus

Masaharu Tsuji and Yukio Nishimura

A discharge-flow type of chemical dry etching apparatus was developed in order to study the etching processes of Si(1,0,0) and SiO₂ substrates at a room temperature. No etching of Si and SiO₂ substrates occurred in the Ar discharge flow, when such reactive species as CF₂, CF₃, and CF₃⁺ were produced from the Ar(²P_{0,2})/CF₄, Ar(²P_{1/2,3/2})/CF₄, and Ar⁺/CF₄ reactions 1 cm upstream from the substrates. When F atoms were produced from a microwave discharge of Ar/CF₄ mixtures about 10 cm upstream from the substrates, the selective etching of Si and SiO₂ occurred. The etching rates of Si and SiO₂ were about 700 and 70 Å/min, respectively.

1. 緒 言

低温プラズマを用いたドライエッチング技術は、Si および化合物半導体デバイス製作技術の中核となる基本加工技術である。半導体デバイスの製造工程において、エッチング工程では、転写工程でウエハ表面に形成された微細なホトレジスト皮膜パターンをマスク材として半導体材料を精度よくエッチングすることが基本であり、これまでに各種のドライエッチング法が開発されている¹⁻⁴⁾。最も一般的なドライエッチング法は、エッチトンネル内にウエハを設置するトンネル型プラズマエッチング法であるが、以下のような欠点を有している。(1) エッチングの均一性が容器内の温度分布に依存するために、大口径ウエハではバッチ間、ロット間の再現性が良くない。(2) エッチング速度が処理するウエハの枚数の増加と共に急激に減少する。(3) エッチングの終点検出が複雑である。

上記のような欠点は、エッチングされるウエハ材料が、光や熱源であるプラズマの近傍に存在することに起因すると考えられている¹⁾。このようにウエハ材料をプラズマ内や近傍に設置するとプラズマ中の原子、イオン、光子が関与する複雑な反応が併発するために、エッチング現象を支配するパラメータが多く、プロセスの制御は困難となる。この問題を解決する一つの方法として、エッチング領域をプラズマ発生部から分離した放電分離型ケミ

カルドライエッチング法が開発されている¹⁻⁴⁾。この方法では、一般に CF₄-O₂ 混合ガス系、1,000 L/min 以下の排気装置と 1 kW 以上の高出力マイクロ波放電が使用されている。

本研究では Ar/CF₄ 混合ガス系で従来の放電分離型ケミカルドライエッチング装置よりも高排気容量で、かつ低マイクロ波出力で作動する放電フロー型ケミカルドライエッチング装置を試作した。ポンプの排気速度を上昇させることにより石英放電管中で発生する活性化学種の放電管壁での消失を抑制した。試作装置の性能を検討するために放電下流に Si, SiO₂ 基板を設置し、表面のエッチングを試みた。ここでは第一報として Ar 放電フロー中の CF₄ の反応で生成する活性化学種を使用してエッチングを試みた結果と Ar/CF₄ 混合ガスのマイクロ波放電で F 原子を発生させてエッチングを試みた結果を報告する。

2. Ar 放電フロー法による Si, SiO₂ のエッチング

Fig. 1 に Ar 放電フロー法を使用したケミカルドライエッチング装置の概略図を示す。装置は外径 60 mm のステンレス製の主フロー管に外径 12 mm の石英ガラス製放電管を挿入した反応セルから成り、セル内は排気容量 10,000 L/min の日本真空技術社製 PMD-006C 型ブースターポンプと排気容量 1,600 L/min の日本真空技術社製 PKS 016 型ロータリーポンプを直列に結合して高速排気した。到達真空度は 3~5 mTorr (1 Torr=133.3 Pa) であった。Ar, CF₄ ガスは、マスフローコントローラーで流量を一定に保持した後、セル内に導入した。CF₄ ガスの導入は、

受理日 1997年5月6日

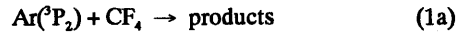
放電下流 9 cm において内径 0.4 mm のステンレス製ノズルから行った。実験時の Ar の分圧は 0.2~1.0 Torr、CF₄ の分圧は 1~10 mTorr であった。

Ar の活性種は放電フローの上流で 2.45GHz のマイクロ波放電 (コイケエンジニア社製 MR-301 型) により発生させた。放電の中心から下流約 10 cm にエッチング材料の基板ホルダーを設置した。基板にはフルウチ化学製の 10 mm 角の単結晶シリコン(1,0,0) または SiO₂ を用いた。エッチングの際は、基板のマスクとして 6 mm 角、または基板中心と四隅に合計 5 個の直径 2 mm の細孔を空けた厚さ 0.2 mm のステンレス板を使用した。活性化学種の照射部とマスク下の非照射部の基板の表面を表面粗さ計(アルファステップ 200)で測定し、エッチング速度を測定した。基板付近の励起種の紫外・可視発光スペクトルの測定には、Spex 社製 1250M 型分光器を用いた。発光は石英製の観測窓よりレンズで集光し、分光器に導いた。

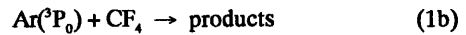
Ar をマイクロ波放電すると準安定アルゴン原子 [Ar(²P_{0,2})] や基底状態のアルゴンイオン [Ar(²P_{1,2,3,2})]、それに準安定状態のアルゴンイオン(Ar⁺) が活性化学種として放電下流に存在することが知られている^{5,6)}。中性活性種とイオン種のいずれが反応に寄与するかは、放電部と CF₄ 導入部の下流に設置したニッケルメッシュ製の二枚のイオン補集グリッドの片方に約 100 V の直流電場を印加することにより調べた。本研究では Ar(²P_{0,2}) の濃度が最大でイオン種が存在しない Ar 圧 0.16 Torr (以下条件 I) 及び Ar(²P_{1,2,3,2}), Ar⁺ イオン種の濃度が最大で Ar(²P_{0,2}) の寄与が小さい Ar 圧 0.5 Torr (条件 II) でエッチングを試みた。なお基板ホルダーを除去した条件で放電フローの下流に直径 2 mm のノズルを介して四重極質量分析計を取付け、実験条件 II における Ar 放電フロー中の CF₄ の反応で生成する活性イオン種を分析した結果⁷⁾、99% 以上が CF₃⁺ で、残りは CF⁺ であることが判

明した。すなわち、本研究条件下ではエッチングに寄与する活性イオン種は、すべて CF₃⁺ とみなせる。

まず Ar(²P_{0,2}) のみが Ar 放電フロー中の活性種である条件 I で、CF₄ 流量が 50~500 sccm、マイクロ波出力が 100 W でエッチングを試みた。その結果、明確なエッチングは Si, SiO₂ 基板ともに観測されなかった。これまでに Ar(²P_{0,2})/CF₄ 反応の全反応速度が測定され⁸⁾、発光が観測されないことから励起活性種は生成しないことが知られている⁹⁾。



$$k_{1a} = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$



$$k_{1b} = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

本研究で Ar の活性種として準安定種のみが存在する条件下でエッチングが観測されなかったのは、Ar(²P_{0,2})/CF₄ 反応では、最も有効なエッチャントである F 原子の生成速度が遅いためであろう。

一般に CF₄ を用いた反応性イオンエッチングでは CF₃⁺ が主なエッチャントといわれている¹⁻⁴⁾。そこで次に CF₃⁺ が主な活性種である条件 II で、CF₄ 流量が 50 sccm、マイクロ波出力が 100 W でエッチングを試みた。その結果、やはりエッチングは観測されなかった。本研究において放電フロー中で発生させた熱エネルギー (300 K = 0.039 eV) の CF₃⁺ を Si, SiO₂ 基板に照射してもエッチングが起こらなかったことは、低エネルギーの CF₃⁺ は有効なエッチャントではないことを示唆している。また基板付近の発光スペクトルの測定からは既報⁶⁾と同様の CF₂, CF₃ ラジカルが存在が確認された。それにもかかわらずエッチングが観測されなかったことは、熱エネルギーの CF₂, CF₃ ラジカルも有効なエッチャントではないことを示している。

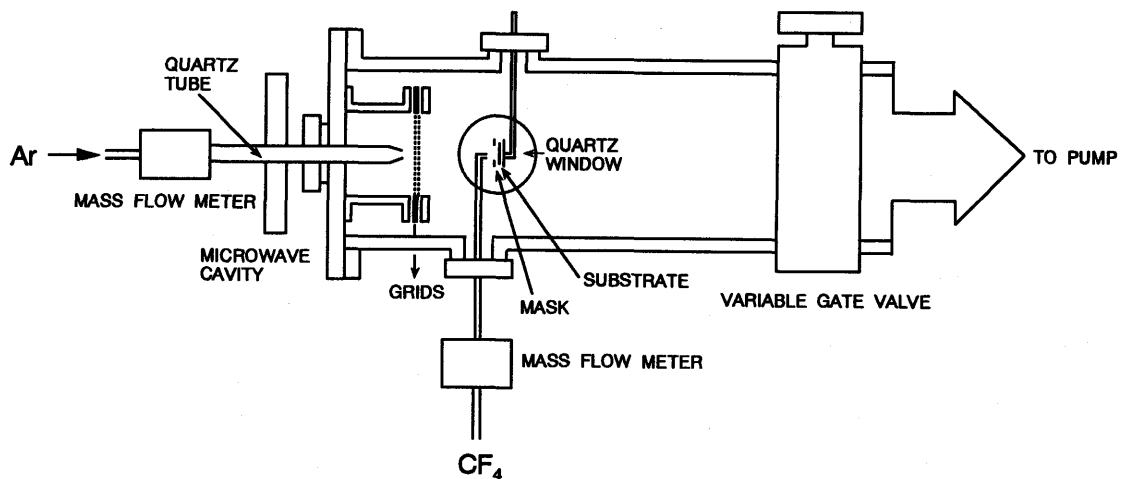


Fig. 1. A discharge-flow type of chemical dry etching apparatus

条件IIでF濃度を増加させるためにCF₄の流量を100~500 sccmと増やして活性種を1時間照射しても、やはりエッチングは起こらなかった。しかし膜厚が約2000 Åの白色薄膜が基板上に堆積した。この膜は最近C₄F₈を用いたプラズマエッチングにおいて高C₄F₈流量で生成することが知られているC₄F₈ポリマー膜と同様の膜であろう¹⁰⁾。絶縁性のポリマーにより基板表面が被膜されることにより、エッチングが抑制されたと考えられる。本研究よりAr⁺/CF₄、Ar²⁺/CF₄反応で生成するCF₂、CF₃、CF₃⁺は、エッチングよりポリマー生成に対して、より有効に作用することがわかった。

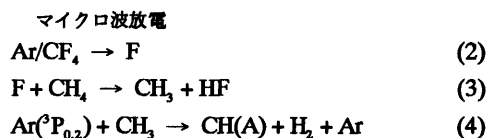
上記のようにAr放電フロー法では放電活性種の生成を決めるパラメータが少なく、高制御性のエッチングプロセスの開発が期待されたが、実用可能なエッチング条件は見い出せなかった。よって、Ar放電フロー中でのCF₄の反応で生成する活性種を用いたエッチング法の開発研究は断念し、以下に述べるハロゲン原子の放電フロー中の直接生成を用いる方法を検討した。

3. Ar/CF₄ 混合ガスのマイクロ波放電により生成したF原子によるSi, SiO₂のエッチング

放電フロー法は既にFやCl等のハロゲン原子の気相素反応過程の研究に使用されている¹¹⁾。F原子の放電フロー中での生成法としては、希ガスとF₂の混合ガスを放電分解する方法が最も効率良く、かつ不純物の少ないF原

子発生法であることが知られている。しかし、F₂は猛毒で取り扱いにくいこともあり、希ガスとCF₄またはSF₆との混合ガスの放電分解がF原子生成法として最近では多用されている¹¹⁾。本研究でも前述のAr放電フロー中でのCF₄の反応で生成する活性化学種を用いる方法と比較してエッチングを左右するパラメータは増加するが、Ar/CF₄混合ガスの低出力マイクロ波放電をF原子の生成法として使用した。

実験はFig. 1においてCF₄導入口を除去し、Ar導入口から高純度Arに少量のCF₄を混合して導入した。実際にエッチング領域にF原子が存在すること及びその濃度が最大となる実験条件を決定するために、Fig. 2に示した放電フロー装置を使用し、Ar(²P_{0,2})/CH₃反応により生成するCH(A-X)発光スペクトル¹²⁾を測定した。Fig. 2の装置では主放電フローに直交するもう一つのAr放電フローが設置され、これによりAr(²P_{0,2})を発生させた。また放電下流にCH₄を導入することによりCH₃ラジカルを生成させた。全体の反応を示すと以下ようになる。



CH₃ラジカルはH引き抜き反応(3)で生成するので、

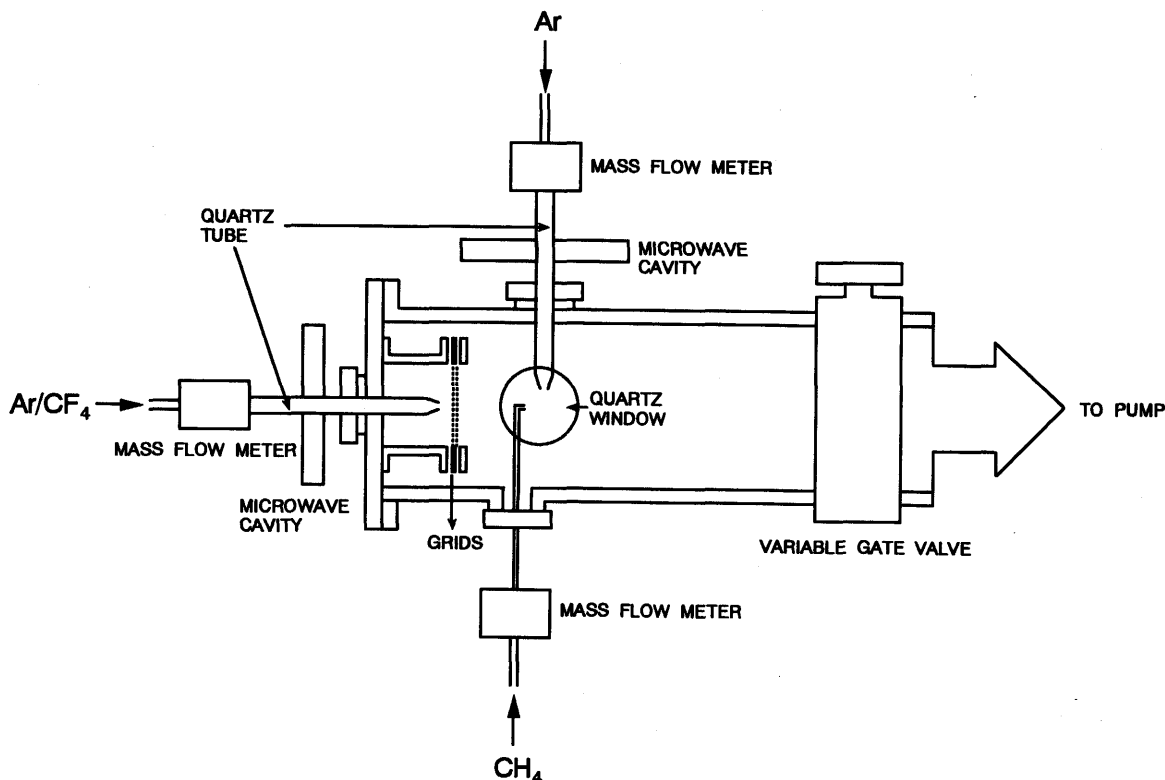
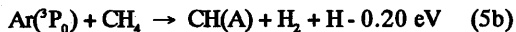
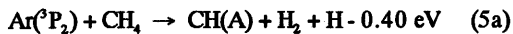


Fig. 2. A discharge-flow apparatus for studying the Ar(²P_{0,2})/CH₃ reaction

CH(A-X) 発光の強度は、F 原子濃度に比例する。なお $\text{Ar}(\text{P}_{0,2})/\text{CH}_4$ 反応による CH(A) の生成は吸熱となり、観測される CH(A-X) 発光は、 Ar^* が存在しない条件下⁶⁾では、すべて反応(4)で生成する。



F 原子の濃度が最大値となる条件を捜すために CH(A-X) 発光のマイクロ波出力、 CF_4 流量依存性を測定した。得られた結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。CH(A-X) 発光強度は、マイクロ波出力がゼロから 150 W に増加するにつれて、ほぼ直線的に増加する傾向が認められる。一方、 CF_4 流量に対して CH(A-X) 発光強度は 20 から 150 sccm 付近まで急激に増加し、150 から 250 sccm では増加が頭打ちになる傾向が認められる。

上記の F 濃度のマイクロ波出力と CF_4 流量依存性の結果から、実際のエッチング条件としてマイクロ波出力 100 W、 CF_4 流量 250 sccm を採用した。この条件下で F 原子を 20, 30, 40, 60 分間 Si 基板に照射すると、いずれも約 700 Å/min の速度で照射部分がほぼ均一にエッチングされた。一方 SiO_2 基板は、30, 60 分間の F 原子照射で約 70 Å/min のエッチング速度で、ほぼ均一にエッチングされた。 SiO_2 のエッチング速度は Si の 1/10 であり、実際の LSI の作製において SiO_2 上の Si をエッチングするのに適した選択性が認められた。

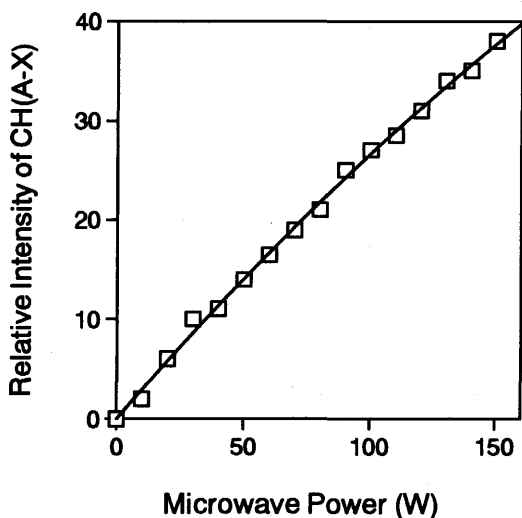


Fig. 3. Dependence of emission intensity of CH(A-X) produced from the $\text{Ar}(\text{P}_{0,2})/\text{CH}_4$ reaction on the microwave power at Ar and CF_4 flow rates of 3000 and 250 sccm in the Ar/ CF_4 mixture, respectively

4. 結 言

放電フロー型ケミカルドライエッチング装置を試作し、Si, SiO_2 基板のエッチングを試みた。本研究で試みた条件とその際の実験条件をエッチング結果とともに Table 1 にまとめた。Ar 放電フロー中での CF_4 の反応で生成する活性種をエッチャントとして照射しても、高 Ar 圧かつ高 CF_4 流量の条件下でのみ C_xF_y のポリマーの析出が認められたが、エッチングは観測されなかった。一方、Ar/ CF_4 混合物の低出力マイクロ波放電で F 原子を生成させ、基板に照射すると、Si が約 700 Å/min、 SiO_2 が約 70 Å/min の速度で、ほぼ均一にエッチングされた。この Si に対するエッチング速度は、高出力のマイクロ波プラズマエッチング法 ($10^3 \sim 10^4$ Å/min) と比較すると遅いが、トンネル型プラズマエッチング法 (200 Å/min) や反応性イオン (スパッタ) エッチング法 (< 500 Å/min) よりも速く⁹⁾、実用化可能なエッチング速度が達成できた。今後さらに各種の実験条件を変化させてエッチングを行い、装置の最適条件の詳細な検討を行う計画である。

本研究に際して、表面粗さ計の測定でお世話になった今石宣之教授に感謝致します。本研究で使用したメカニカルブースターポンプは、1995 年度の機能物質科学研究所 研究奨励費で購入したものであり、また石英基板は 1996 年度の三菱財団の助成金で購入したものである。これらの研究助成に感謝の意を表します。

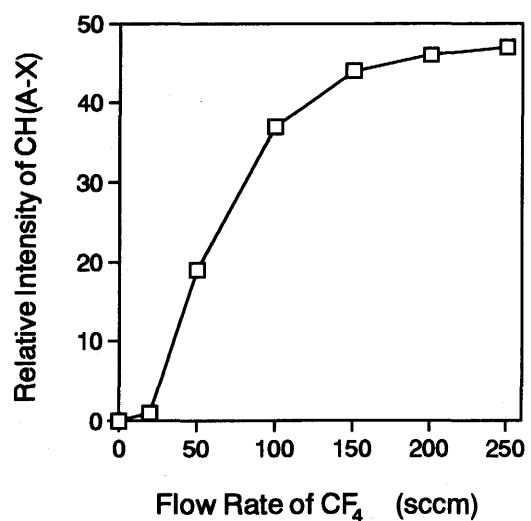


Fig. 4. Dependence of emission intensity of CH(A-X) produced from the $\text{Ar}(\text{P}_{0,2})/\text{CH}_4$ reaction on the flow rate of CF_4 at a microwave power of 100 W and a CF_4 flow rate of 250 sccm

Table 1. Summary of etching of Si and SiO₂ substrates by using a discharge-flow type chemical dry etching apparatus

Ar Pressure (Torr)	CF ₄ flow rate (sccm)	Reactive species	Etching rate (Å/min)
Ar flow			
0.16	50~500	CF ₂ , CF ₃	no etching
0.50	50	CF ₃ ⁺	no etching
0.50	100~500	CF ₃ ⁺	C _x F _y ^a
Ar/CF ₄ flow			
0.20	250	F	~700 (Si)
0.20	250	F	~70 (SiO ₂)

^apolymer deposition

文 献

- 1) 菅野卓雄, 半導体プラズマプロセス技術, 産業図書 (1980).
- 2) B. N. Chapman, Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching, Wiley, New York (1980).
- 3) 電子材料編集部編, 超 LSI 時代のプラズマ化学, 工業調査会 (1983).

- 4) 明石和夫, 服部秀三, 松本修編, 光・プラズマプロセスング, 日刊工業新聞社 (1986).
- 5) M. Tsuji, in: Techniques of Chemistry, Vol. 20, edited by J. M. Farrar, W. H. Saunders, Jr., John Wiley & Sons, New York (1988).
- 6) M. Tsuji, K. Kobayashi, H. Kouno, H. Obase, Y. Nishimura, J. Chem. Phys., **94**, 1127 (1991).
- 7) M. Tsuji, M. Aizawa, H. Ujita, Y. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., **68**, 2385 (1995).
- 8) L. G. Piper, J. E. Velazco, D. W. Setser, J. Chem. Phys., **59**, 3323 (1973).
- 9) M. Tsuji, M. Furusawa, T. Mizuguchi, T. Muraoka, Y. Nishimura, J. Chem. Phys., **97**, 245 (1992).
- 10) T. Ono, R. Hamasaki, T. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 2468 (1996).
- 11) J. H. Kolts, D. W. Setser, Reactive Intermediates in the Gas Phase, edited by D. W. Setser, Academic Press, New York (1979).
- 12) M. Tsuji, H. Kouno, Y. Nishimura, H. Obase, K. Kasatani, J. Chem. Phys., **95**, 7317 (1991).