研 究

フレオンガスプラズマエッチングによる微細パターン形成

三 村 義 昭*

FINE PATTERN FABRICATION USING FREON GAS PLASMA ETCHING

By Yoshiaki Mimura

The etching characteristics such as etch rates of various materials, discharge conditions, resistivities of photoresists to plasma and etching profiles are investigated experimentally. Also etching of fine pattern is performed. The results obtained are as follows;

- 1) The etch rate is dependent on the pressure in a chamber. The pressure which gives maximum etch rate is affected by etching gas, RF power and exciting method of plasma. The etch rate is ruled by supply of excited atoms contributed to etching.
- 2) The surface area A of sample effects on etch rate V . The relation between V and A in most materials is written as $V \cdot A^{1/3} = \text{constant}$.
- 3) The etching profile obtained in experiments is similar to the profile obtained analytically.
- 4) The feature of profile is dependent on mask coefficients k (shrinking rate of etching mask/etch rate of etched materials). High etch-factor is performed in the case of $k \leq 1$ (Ti, Ta, Si, Mo), while SiO_2 ($k > 1$) can be etched only to taper etching pattern.

1. 緒 言

集積回路をはじめとする各種超小型電子部品の製作においては、化学または電気化学的なウェットエッチング法に加え、イオンまたは逆スパッタ等のドライエッチング法によるパターン加工法が使用されている。

近年、これらの加工法とは原理的に相違するプラズマエッチング法が考案され¹⁾、かつまた、この加工法が Si 化合物^{2),3)}、Mo、W 膜⁴⁾、および Cr 膜⁵⁾のエッチングに適用されるに及んで、ホトレジスト膜の乾式除去法とともに、集積回路のドライプロセス化技術の一環として、注目されつつある。

プラズマエッチングでは、 CF_4 等のフレオンガスをプラズマ化することによって発生する中性のフッ素励起原子(以下 F^* と略記)を Si 等の被加工物と直接化学反応させることによって、エッチングが行なわれるものと考えられているが²⁾、その基本的な加工特性やパターン形成特性についてはほとんど明らかにされていない。

本報では、プラズマエッチングの基本的な加工特性を明らかにするため、放電条件や管内圧力等の加工条件とエッチ特性の関係、エッチングガス、ホトレジスト膜の耐食性等について検討した。また、パターン形成特性について検討し、エッチングマスクとして使用するホトレジストパターンの端部の後退速度と被加工物のエッチ速度差の大小によって、エッチングプロファイルが異なるこ

とを明らかにした。

2. 実 験 条 件

本実験に使用したプラズマリアクタの構成の概略を図 1 に示す。反応管には内径 125 mm、長さ 250 mm の石英ガラス製二重管構造のものを使用した。プラズマの励起は反応管の外壁に設けた電極またはコイルに高周波 ($f = 13.56 \text{ MHz}$, 最大出力 600 W) を印加して行なった。また、本装置は高周波電源、ガス制御系および排気系を共通とし、電極励起式反応管とコイル励起式反応管をカセット式に交換可能な構造になっている。なお、本実験では、とくにことわらない限り電極式反応管を用いた。排気には油回転ポンプ(排気容量 600 l/min)を使用した。

管内圧力の測定は、排気側にとりつけたピラニ真空計とマクレオード真空計によったが、ピラニ真空計はガス成分によって指示値が大幅に相違するので⁶⁾、マクレオード真空計の指示値を基準にした。

エッチングガスには主としてフレオン 14 (CF_4) を使用したが、その他のフレオン系ガスも用いた。また、ホトレジストにはネガ型の Waycoat IC (Hunt Chem. Co.) とポジ型の AZ-1350 J (Shipley Co.) を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 管内圧力および放電条件とエッチ速度の関係

プラズマエッチングでは、エッチ時間とエッチ深さは比例し、エッチ速度はエッチ時間に依存しない⁶⁾。したがって、エッチ速度をおもな評価量としてエッチ特性を

* 正会員 日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所(東京都武蔵野市緑町3-9-11)

図1 プラズマエッチング装置の構成

図2 管内圧力と種々の材料のエッチ速度

検討した。

高周波出力 P を 200 W ($\sim 6.5 \text{ mW/cm}^2$) 一定とし、放電開始前の管内圧力 p_0 と CF_4 ガスでエッチング可能な材料のエッチ速度 V との関係を図2に示す。この場合、 p_0 の調節は排気速度を一定とし、 CF_4 ガスの流入量 Q を変えて行なった。 p_0 に対応する Q ($20^\circ\text{C} \cdot 1$ 気圧換算値) は図中に示すとおりである。なおこの場合、被加工物の表面積 A は材料の種類によって異なる。

この結果、低沸点のフッ素化合物を生成しやすい Ta (TaF_5 の沸点: 229.5°C), Ta_2N , W (WF_6 : 19.5°C), Mo (MoF_6 : 35°C), Ti (TiF_4 : 284°C) および Si (111) (SiF_4 : -95.7°C) はいずれも能率よくエッチングできる。また、 V は p_0 に大きく依存し、 V が最大になる圧力 p_{max} は被加工材の種類に依存せず、約 0.5 Torr にある

図3 管内圧力と熱電対の飽和指示温度

ことがわかる。

一方、 $P = 200 \text{ W}$ における管内温度と p_0 の関係を図3に示す。温度の測定は反応管中心部に熱電対を直接そう入して行なった。熱電対の指示温度は放電開始後約 20 min で飽和する。図3は飽和温度を示してある。この結果、 $P = 200 \text{ W}$ における管内温度は p_0 に依存し、 $p_0 = 1 \text{ Torr}$ で最高値 180°C を示した。

他方、放電を開始すると、 p_0 が急激に増大する現象が観測された。この管内圧力の増加量 Δp の p_0 依存性は図4に示すように、図2のエッチング特性に類似した傾向を示し、 $p_0 = 0.5 \text{ Torr}$ に最大値がある。 Δp はプラズマ内で CF_4 ガスが分解して、 F^* が生成される過程で生ずるものの CF_n 化合物によるガス分圧の増加によって発生するものであり、 Δp が大きいほど F^* 密度が大きくなるものと考えられる。 Δp の p_0 依存性と V の p_0 依存性とが類似していることは、エッチ速度が F^* 密度に依存するものと解釈される。したがって、以上の結果は F^* の供給が律速段階にあることを示唆するものである。

図4 管内圧力と放電前後の圧力差

図5 エッチング特性の高周波出力依存性

つぎに、 P をパラメータとし、 p_0 と Ti および ホトレジスト膜 (Waycoat IC) の V との関係を図 5 に示す。 P が大きくなるに従って、 p_{max} が高圧側に移動し、 V も増大する。

本実験で使用した電極励起式反応管では、200, 300, 400 W の各出力に対し、電極間の印加電圧の実測値は、700, 950, 1100 V であり、 P によって印加電圧、すなわち電界の強さが変化する。このため、 F^* 密度が最大になる圧力、すなわち p_{max} は P に依存する。

また、 Ti では P を 2 倍にしても V は 2 倍にならない。それに対し、ホトレジストでは、 P を 200 W から 400 W にすると、 V が約 3.5 倍に増大する。一方、 P を 200 W から 400 W にすると、管内温度が 150°C から 230°C に上昇することから⁶⁾、レジスト膜では熱による分解反応が寄与しているものと推定される。したがって、ホトレジスト膜をマス

図6 電極励起方式とコイル励起方式によるエッチ特性の比較

クとしてエッチングする場合、低出力ほどレジスト膜の耐食性が良くなる。

つぎに、電極励起方式とコイル励起方式によるエッチ特性の比較結果を図 6 に示す。 $P = 200 \text{ W}$ における p_{max} は前者が 0.5 Torr であるのに対し、後者は約 1 Torr であり、前者の $P = 400 \text{ W}$ の場合 (図 5 参照) とはほぼ同じである。これは、電極方式では電子が電界の方向に加速される結果、管壁に衝突して消耗されやすいのに対し、コイル方式では電子が磁界の方向にらせん運動をしているので、管壁での電子の消耗が少ないためである。したがって、コイル励起方式のほうがプラズマの励起効率が高いものと考えられる。

3.2 種々のフロンガスによるエッチ特性

種々のフロンガスを使用し、 $\text{Si}(111)$, SiO_2 , Ti および Mo をエッチングした場合に得られる結果をまとめて表 1 に示す。この場合、コイル励起式反応管を使用し、 $P = 200 \text{ W}$ 一定とした。検討したガスはフロン 14 を除いて、いずれも Cl を含んでいる。

この結果、 CF_4 以外の p_{max} はいずれも $0.35 \sim 0.6 \text{ Torr}$ であり、 CF_4 より低圧側にある。ガス分子の平均自由行程は、分子直径の 2 乗に反比例するので、 CF_4 より分子直径の大きい Cl を含むガスでは、 p_{max} が低圧側に存在することになる。 Cl^* ではほとんどエッチングされない Si および SiO_2 では、 CF_4 のエッチ速度が他のガスより 2.5 倍以上大きい。これは $\text{C}-\text{F}$ の結合エネルギーが 105.4 kcal/mol に対し、 $\text{C}-\text{Cl}$ の結合エネルギーが 78.5 kcal/mol と、 $\text{C}-\text{Cl}$ のほうが結合エネルギーが小さい。このため、 Cl を含むガスでは Cl^* のほうが生成されやすいので、 F^* の

表1 各種ガスプラズマによるエッチング特性

エッチングガス	分子式	分子量	沸点(°C)	Pmax(Torr)	エッチ速度 (Å/min)			
					Si(111)	SiO ₂	Ti	Mo
フロン11	CCl ₃ F	137.4	23.77	~0.4	700	~100	2200	4800
" 12	CCl ₂ F	120.9	-29.79	0.4~0.5	630	~0	2300	4100
" 13	CClF ₃	104.5	-81.4	0.35~0.5	1050	~0	4500	4100
" 14	CF ₄	88.0	-128.0	1.0~1.2	3600	250	4800	2300
" 21	CHCl ₂ F	102.9	-8.92	~0.45	550	60	1200	2100
" 22	CHClF ₂	86.5	-40.75	0.35~0.5	450	50	1700	550
" 113	CCl ₂ F -CCl ₂ F	187.4	47.57	0.4~0.55	400	40	10000	3500
" 114	CCl ₂ F ₂ -CClF ₂	170.9	3.77	0.35~0.5	400	~0	950	1100
塩化メチレン	CH ₂ Cl ₂	84.9	40	0.4~0.6				6500

注) 放電条件: コイル励起方式, 出力 200 W 一定。

* エッチ面積: Ti, Mo は 8.0 cm², Si は 16.2 cm², SiO₂ は 50 cm² 一定。

図7 被加工物の表面積とエッチ速度の関係

生成効率が低下するものと考えられる。それに対し, Ti および Mo では CF₄ よりエッチ速度が 2~3 倍速いガスがある。また, Mo では F を含まない塩化メチレンで CF₄ の場合より約 3 倍のエッチ速度が得られている。これは Ti や Mo ではフッ化物の他, Cl* と反応して塩化物を生成して (TiCl₄ の沸点: 136.4°C, MoCl₅ の沸点 268°C) エッチングが進行するためと考えられる。

3.3 被加工物の表面積とエッチ速度

反応管内に装てんする被加工物の量とエッチ速度の関係について検討した。図 7 に被加工物の全表面積 A と V の関係を示す。この場合, P = 400 W, p₀ = 0.5 Torr 一定で行なった。SiO₂ のみ異なった傾向を示すが, その他の被加工物では, いずれも V は A^{-1/3} にほぼ比例して低下する。これは, F* の供給がエッチ速度を律速していることを裏付けるものである。

図8 ポストベーキング温度とホトレジスト膜のエッチ速度

また, CF₄ ガスの流入量 Q = 2.1 × 10⁻² mol/min (0.5 l/min) に対し, 全反応量は V の大きい Ta の場合で約 7 × 10⁻⁵ mol/min で飽和する。TaF₅ が生成されるとした場合, Ta と反応した F 原子数は CF₄ の全 F 原子数の 0.4 % にも相当する。このように希薄ガス体と固体の反応では, A によって V が変化することは避けられないものといえる。実際には, 多数枚の試料を同時に加工する必要があり, V の低下は実用上の問題点の一つである。

また, この図からエッチ速度の速い順に並べると, Ti > Ta > Si(111) > レジスト膜 > Mo > W となる。ホトレジスト膜のエッチ速度は, 前述したように, P を低下させれば, Mo 以下に低減させることができる。

一方, SiO₂ は, 面積が増しても, エッチ速度の低下はわずかである。CF₄ ガスに O₂ ガスを数% 混入させることにより, エッチ速度が大幅に増加することから^{21,31}, この

図9 プラズマエッチングのエッチングプロファイルモデル

場合も、 SiO_2 の分解によって生ずる O_2 ガスの効果であると考えられる。

エッチングマスクとして使用するホトレジスト膜のエッチ特性については、概略前述したが、図8にベーク温度とエッチ速度の関係を示す。環化ゴム系のWaycoat ICレジストでは、 V はポストベーク温度に依存せず一定であるので、とくにポストベーク処理を必要としない。それに対し、ノボラック樹脂系のAZ-1350 Jでは、 V はポストベーク温度に大きく依存し、Waycoat ICと同程度まで V を低減させるには約 160°C 以上のポストベーク処理が必要である。

ポジ型のAZ系レジストは、ネガ型レジストに比べ、一般に解像度が優れ、シャープなパターンが得られる。しかし、レジストの軟化点(AZ-1350 Jは約 120°C)以上に加熱すると、AZ系レジストでは、レジストパターンの断面形状が熱変形し、傾斜角のゆるやかなパターン形状に変化する⁷⁾。プラズマエッチングで良好なパターンを得るためには、次節で述べるように、マスクパターン端部の後退速度を小さくする必要がある。このためには、エッチ速度が遅く、端面の傾斜角の大きいレジストパターンを必要とする。ところが、AZ系レジストでは、上記2条件を同時に満足させることは困難である。

3.4 パターン形成特性

プラズマエッチングは中性の F^* と固体表面の化学反応であるから、得られるエッチングプロファイルは、多結晶や非晶質等の等方性材料に対しては、基本的にisotropic etching であると考えられる。通常の化学エッチングと異なる点は、エッチングマスク自体もエッチングされることと、ウェットエッチングで問題となる被加工物表面とレジスト膜の境界へのエッチ液のしみ込みによるサイドエッチングが発生しないことである。前者に関しては、

イオンエッチングの場合に類似している。

そこで、イオンエッチングにおいて、エッチ速度のイオン入射角依存性がないとした場合のパターン形成特性の解析結果⁸⁾とisotropic etchingのモデル⁹⁾から、プラズマエッチングで得られるエッチングプロファイルを解析的に求めた。

基板上に厚さ d の被加工層を堆積した試料表面にレジスト膜をマスクとしてエッチングした場合、図9に示すように、二つのモデルが考えられる。すなわち、マスクの傾斜角を ϕ 、マスクのエッチ速度を V_m 、被加工物のエッチ速度を V とすると、マスク端部の後退速度 V_x は $V_m \cdot \text{cosec } \phi$ となる。 V_x/V をマスク係数と定義すると、エッチングプロファイルは、 $k \leq 1$ と $k > 1$ の場合で大きく相違する。

$k \leq 1$ の場合、図9(A)に示すように、通常のisotropic etching となるから、エッチングパターンの傾斜部は円弧となり、傾斜部の任意の点の座標は、

$$x^2 + y^2 = V^2 t^2 \quad (1)$$

で表わされる⁹⁾。ここで、 d までエッチングするに要する時間を t_0 とすると、 $d = V t_0$ が成り立つ。オーバーエッチングした場合($t/t_0 > 1$)のエッチングパターンの傾斜部の平均的傾斜角 θ は、図9(A)から、次式で表わされる。

$$\theta = \tan^{-1} [d / (x_1 - x_2)] \quad (2)$$

式(1)から x_1, x_2 を求め、式(2)に代入し、 θ を算出すると次式のようにになる。

$$\theta = \tan^{-1} [(t + \sqrt{t^2 - t_0^2}) / t_0] \quad (3)$$

他方、 $k > 1$ の場合は、図9(B)に示すように、マスクと被加工層の接触面上のP点において、両者の境界が一致していなければならない。この場合に得られるエッチングプロファイルは、P点を通る円弧への接線と、その円弧をつなぎ合せた曲線になる⁸⁾。

図10 オーバエッチングの割合 t/t_0 とエッチングパターンの傾斜角 θ の関係

(A) Ti 膜 (膜厚 2 μm) (B) Mo 膜 (膜厚 0.8 μm)

図11 Ti 膜およびMo膜のエッチングパターンの走査型電顕写真

それゆえ、式(3)を算出したと同様の方法により、エッチ時間 t 後のエッチングパターンの平均的傾斜角 θ を算出するとつぎのようになる。

(t/t_0) - ($\sqrt{k^2 - 1/k}$) ≤ 0 のとき、

$$\theta = \tan^{-1} [t_0 / (kt - \sqrt{t^2 - t_0^2})] \quad (4)$$

(t/t_0) - ($\sqrt{k^2 - 1/k}$) > 0 のとき、

$$\theta = \tan^{-1} (1 / \sqrt{k^2 - 1}) \quad (5)$$

そこで、式(3)~式(5)を k をパラメータとして、オーバエッチングの割合 (t/t_0) と θ の関係としてプロットしたものが図10である。 $k \leq 1$ の場合は、わずかにオーバエッチングしただけで、 θ は $60 \sim 70^\circ$ となり、エッチファクタ ($\tan \theta$) の大きなシャープなプロファイルが得

図12 Si 熱酸化膜のエッチングパターンの走査型電顕写真(エッチ深さ 0.34 μm)

られる。また、この場合のサイドエッチ量は図9(A)から $d(t/t_0)$ となるから、被加工層の厚さと同程度である。

一方、 $k > 1$ の場合は、エッチング時間による θ の変化はわずかであり、 $t/t_0 = 1.2 \sim 1.3$ で一定となる。また、 θ は k の値で決定され、 k が大きいほど θ は小さくなり、傾斜面のなだらかなプロファイルしか得られない。また、この場合のサイドエッチ量は図9(B)から $kd(t/t_0)$ となり、 $k \leq 1$ の場合より k 倍大きくなる。

つぎに、プラズマエッチングによって微細パターンを形成した場合のパターン形状について述べる。

図11(A)は膜厚 2 μm の Ti スパッタ膜に形成したエッチングパターンの走査型電顕写真である。AZ-1350 J レジストパターンの幅 5.5 μm に対し、得られた Ti パターンは、上面で 1.6 μm、下面で 3.0 μm、サイドエッチ量 1.9 μm、傾斜角約 70° であり、通常の化学エッチングでは形成が困難なシャープなパターンが得られる。図11(B)は膜厚 0.8 μm、パターン幅 1 μm の Mo パターンの一例で、エッチファクタのきわめて高い微細パターンが得られる。なおこの場合、ホトレジストパターンの後退速度を小さくして、 $k < 1$ とするため、出力を 200 W に下げ、Waycoat IC を使用した。

つづいて、Si 熱酸化膜をエッチングした場合について述べる。図12に示す走査型電顕写真は、膜厚 0.6 μm、パターン幅 2.5 μm の Waycoat IC レジストパターンをマスクとし、約 0.34 μm の深さまでエッチングした場合の一例で、得られたエッチングパターンの形状は、上面での幅 1.3 μm、サイドエッチ量 0.6 μm、傾斜角約 30° であり、これは図10の $k = 1.75$ の場合に相当している。図13の顕微鏡写真は、膜厚 0.6 μm の Waycoat IC および AZ-

図 13 Si 熱酸化膜のエッチングパターンの顕微鏡写真(エッチ深さ 0.22 μm)

1350J(ポストベーキング温度 180°C)をマスクとして、同一条件下で 0.22 μm の深さまでエッチングした SiO₂ パターンである。Waycoat IC に比べマスク端部の後退速度が速い AZ-1350 J レジストを用いた場合は、エッチングパターンの傾斜角は約 15° となり、Waycoat IC の場合より、傾斜角はさらになだらかなことがわかる。

以上の結果、プラズマエッチングによって得られるパターン形状は、前述の解析結果とおおむね一致しており、エッチ速度が速く、 $k \leq 1$ が成り立つ、Ti, Ta, Si, Mo 等では θ の大きな微細パターンを形成することが可能であるが、エッチ速度が遅く、 $k > 1$ の SiO₂ では、 θ が小さいパターンしか得られないことがわかった。

4. 結 言

フロンガスプラズマエッチングのエッチ特性とパターン形成特性を検討し、以下に要約する結果を得た。

1) エッチ速度は管内圧力に大きく依存する。エッチ速度が最大になる圧力は、被加工物の種類に依存せず、エッチングガスの種類と高周波出力、プラズマの励起方式等の放電条件によって定まる。また、プラズマエッチングでは、エッチングに寄与する励起原子の供給がエッチ速度を律速している。

2) CF₄ ガスプラズマ中でのエッチ速度は、Ti > Ta > Si (111) > レジスト > Mo > W > SiO₂ である。ただし、レジスト膜のエッチ速度は、高周波出力を低下させることにより、Mo 以下に低減させることができる。また、Si または SiO₂ のエッチングでは CF₄ ガスがもっともエッチ

速度が速いが、Ti ではフロン 113, Mo ではフロン 11 ~ 13 等により、CF₄ ガス以上のエッチ速度が得られる。

3) エッチ速度 V は被加工物の表面積 A に依存し、SiO₂ を除いて、 $V \cdot A^{1/3} = \text{constant}$ の関係にある。

4) ホトレジスト膜のエッチ速度は、Waycoat IC ではベーキング温度に依存しないが、AZ-1350 J では大きく依存し、Waycoat IC と同等のエッチ速度まで低減させるには約 160°C 以上のベーキング処理が必要である。

5) プラズマエッチングによって得られるエッチングプロファイルは、エッチングマスクの端部の後退速度を考慮した isotropic etching モデルからの解析結果と一致する。マスク係数(エッチングマスク端部の後退速度/被加工層のエッチ速度)が 1 より小さい Ti, Ta, Si, Mo 等では、エッチファクタの高い微細パターンが得られるのに対し、マスク係数が 1 以上の SiO₂ では、傾斜角のなだらかなエッチングパターンしか得られない。

本研究を進めるにあたり、終始ご指導いただいた当所精密加工研究室・木鉛馨室長、ならびに中山了調査役に、また、実験の一部を担当していただいた藤野幸男社員に感謝の意を表します。(原稿受付: 昭和 51 年 2 月 5 日)

参 考 文 献

- 1) S.M.Irving et al.: Gas Plasma Vapor Etching Process, U. S. Patent No. 3615956, Oct. 26, 1971.
- 2) 阿部 他: 半導体集積回路製造工程へのガスプラズマの応用, 電気化学, Vol. 41, No. 7, (1973), 544.
- 3) D. Manderson: Effects on Negative Photoresists and

- Semiconductor Materials of Plasma Etching Silicon Compounds, Proc. Kodak Microelectronics Seminar, (1973), 43.
- 4) K. Maeda et al.: Patterning of Metal Films by Gas Plasma Technique, 電気化学, Vol. 43, No. 1, (1975), 22.
 - 5) 西岡 他: ガスプラズマによるマスク製作, 第8回半導体・集積回路技術シンポジウム, May, 1975.
 - 6) 三村: CF_4 ガスによるプラズマエッチング, 第7回同上シンポジウム, Nov., 1974.
 - 7) 三村: リフトオフ法を応用した微細パターン形成技術, 第5回同上シンポジウム, Nov., 1973.
 - 8) 松尾 他: マスキングによる形状加工の機構, RFスパッタリングによる除去加工(4), 昭49年度精機学会春季大会前刷, (1974), 155.
 - 9) K. Kawase et al.; Tapered Etching Technology, Proc. Kodak Microelectronics Seminar, (1973), 24.
-