研 究

反応性スパッタエッチングで生じる Si 表面の欠陥の研究*

三宅 正二郎** 桑 野 博 喜**

Studies on the Damage of Si Surface caused by
Reactive Sputter Etching

Shojiro MIYAKE and Hiroki KUWANO

In order to introduce reactive sputter etching instead of the conventional wet method to a final Si wafer process, an etched Si surface was characterized by means of OS check (oxidation Sirtl etching test) and electron diffraction. The results obtained are as follows: (1) At high power, because of saturation in the chemical reaction, Si surface damage caused by ion bombardment increases. The surface structure changes to an amorphous state, and damage in which OSF (oxidation induced

stacking fault) originates is generated. (2) OSF density increases rapidly over a certain ion incident energy. This limit condition is nearly equivalent to that where RHEED shows halo. (3) The relationship between OSF density and bias voltage, independent of gas pressure, was obtained. Damage is determined by maximum ion energy accelerated with bias voltage. (4) Damage of pre-processed Si surfaces can be removed with low energy reactive sputter etching.

Key words: reactive sputter etching, silicon wafer, fluoride carbon, oxidation induced stacking fault, oxidation Sirtl etching test, electron diffraction, worked surface.

1. 緒 言

反応性スパッタエッチング等のドライエッチングは、LSIの微細加工等において重要な役割を果たすことが期待されている¹⁾²⁾。また、半導体デバイスの高品質化に伴いSiウエハの湿式加工によって生じるダメージと残存する汚染の除去が課題となっている³⁾。著者らは反応性スパッタエッチングをSiウエハの加工工程に導入し、工程の短縮と表面汚染を減少させることをねらい検討を進めてきた⁴⁾⁵⁾。本報では反応性スパッタエッチングで生じるSi表面の加工欠陥に関し、OSF⁶⁾ (Oxidation induced stacking fault)を誘発する欠陥の生成条件とその欠陥の除去について電子回折の結果と対応させながら検討した結果を示す。

2. 実 験 方 法

使用したエッチング装置は平行平板電極形⁷⁾であり、下部電極にマッチング回路を通して高周波(13.56 MHz)電圧をかけ、アース電位との間で放電させる形式をとる。導入ガスは、CF₄、O₂混合ガスであり、エッチ速度の大きいCF₄/O₂=20/2の比率⁸⁾とした。また、CF₄、Arを比較のため用いた。試料は特に記述しない場合は、CZ-

P型、ドーパントBで抵抗率が1~10 Ω・cmのもので、Si(100)面を、メカニカルケミカルポリシ仕上したものを用いた。この試料はOSチェック(Oxidation Sirtl etching test)によってもOSFは発生しない。

実験は最初にスパッタエッチングによる加工欠陥を電子回折、偏光解析により定性的に把握し、次にSi半導体素子特性を劣化させるOSFを検討し、両者を比較した。最後に以上の評価方法で欠陥が発生しないと判断されたスパッタエッチング条件で、欠陥の多い各種試料をエッチしその変化を検討した。

3. 実験結果と考察

3.1 電子回折および偏光解析による評価

各加工法による加工面の電子回折像を図1に示す。メカニカルケミカルポリシ面(a)については(100)からの入射方位<100>の典型的なパターンが観察される。Arによるスパッタエッチ面(b)は、菊池線が不明りょうであり、結晶構造が乱れている。これに対し、CF₄によるスパッタエッチ面(c)では回折スポットの“のび”、菊池線が観察される。ここでスポットの“のび”は表面の平滑性を示し、菊池線は結晶の完全性を示す。Arに比べて化学作用の効果として表面のダメージが少ないことが明らかである。次に各加工法で加工した面について、極表層部のひずみや欠陥に関する情報を得るため、偏光解析を行った⁹⁾。偏光解析から複素屈折率 $n-ik$ の吸収係数 k を求めた。Siウエハへの加工の影響に対応する k の値

* 原稿受付 昭和55年12月6日。昭和54年度精機学会春季大会学術講演会(昭和54年3月29日)にて発表。

** 正 会 員 日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所(武蔵野市緑町3-9-11)

図1 各種加工面の電子回折像

図2 電子回折像電力依存性

図3 電子回折像ガス圧依存性

はメカニカルケミカルポリシ面が0.11, CF₄によるスパッタエッチ面が0.14, Arによるスパッタエッチ面0.26の順になり, 電子回折の結果とはほぼ一致する。これは, 極表層部のひずみや欠陥の増加に関連している。CF₄によるスパッタエッチ面の k の値がメカニカルケミカルポリシ面より, 相当大きな値を示しているが, CF₄にO₂を加えれば, 0.11と改善され同程度になる。

CF₄, O₂混合ガスについて, 加工面結晶性のスパッタエッチング条件依存性を検討した。一定圧力で電力を変化させた時の電子回折像を図2に示す。電力10~140 Wでは, 明りょうな菊池線と回折スポットの“のび”が観察される。しかし, これ以上になると菊池線, 回折スポットは少し不明りょうになり, 250 W以上ではハローを呈する。このようにガス圧一定の場合, 電力が大きい条件では物理的なスパッタ作用が大きくなり, 表面に損傷が残留する。電子回折像がハローを呈することから表

面の結晶構造がアモルファスに変化したものと考えられる。これは反応性スパッタエッチング速度の増加率が, 高電力条件下で下がること, および化学作用が飽和し, SiF₃⁺の増加率が減少した⁴⁾ことと対応している。電子回折像のガス圧依存性を図3に示す。 5×10^{-3} Torr (a)のようにガス圧が小さい場合には回折スポット, 菊池線は不明りょうである。この条件では, 平均自由行程が大きく, 高エネルギーでイオンが加工物に衝突していると推定され, 物理的なスパッタ効果が大きく, エッチ面に損傷が生じやすい。これに対して 2×10^{-2} Torr (b)の条件では回折スポット, 菊池線は明りょうである。また, 1×10^{-1} Torr (c)とガス圧が大きい条件では, 非常に明りょうなスポットが見られ, 結晶性が良い。しかし, その反面, スポットは丸みを帯びている。この条件における表面粗さは, タリスステップ表面形状測定機(縦倍率 $\times 10^6$)で測定したところ, 約300 Å R_{max}であり, 前加

工面の 10 Å R_{max} より劣化している。CF₄+O₂, CF₄, Ar でエッチし、ハロー像を示した面を HF 液, または HNO₃:HF 30:1 液で微量エッチすれば, 回折スポットが現れはじめる。HF 液によれば, Si はエッチされずに SiO₂ のみエッチされる。AES 分析による測定では酸化膜は 20 Å 程度である¹⁰⁾。また HNO₃:HF 30:1 液で 200 Å 程度エッチすれば, 比較的明りょうなスポットが得られる。これらの結果から, 欠陥の存在する層は, 数十~数百 Å と比較的薄い層であると考えられる。

3.2 酸化によって誘発される積層欠陥

半導体集積回路の製造工程における熱処理, 特にフィールド酸化膜形成工程は Si ウエハを高温酸素雰囲気中に置き形成する。この熱処理によって生じる OSF はデバイス特性に悪影響を及ぼし問題となる¹¹⁾。それゆえ半導体プロセスでは OSF の原因となる欠陥を生じさせないように加工することが重要である。

イオン衝撃による欠陥が原因となり熱酸化後に発生する OSF を評価するため, OS チェックを行った。ウエハを 95°C の水蒸気で飽和させた酸素雰囲気中 1100°C で 2 h 酸化し, HF 液で酸化膜除去後, 本研究では Sirtl 液の代わりに Wright¹²⁾ 液を用いてエッチした。

エッチ面の顕微鏡写真の一例を図 4 に示す。電力 220 W (a) では OSF が少し発生し始め, 260 W (b) の高電力では非常に多い。OSF は〈110〉方向のエッチ模様として検出される。OSF の構造は 1/3〈111〉Frank 転位に囲まれた Extrinsic 型積層欠陥であるといわれており⁶⁾, イオンのスパッタで生じた微小欠陥が誘因と考えられる。OSF 密度は微分干渉顕微鏡視野内における OSF の数の 8 点平均値から換算して求めた。図 5 に CF₄+O₂, CF₄, Ar について OSF 密度と電力の関係を示す。CF₄+O₂, CF₄ では, 200 W 以下で OSF がほとんど検出されないのに対し, Ar の場合には 80 W 程度から OSF が発生し始め, 100~200 cm⁻² 程度検出される。これは電子回折で低電力条件において, Ar でスパッタエッチした面がハロー像を呈し, CF₄ でスパッタエッチした面が菊池線を呈したことと対応している。また, スパッタエ

ッチングで OSF 密度が急増する電力条件があり, CF₄+O₂, CF₄, Ar についてほぼ等しい値である。すなわち 290 W 以上では OSF 密度は 10⁴ cm⁻² 以上になる。OSF が急激に増大する条件の高周波電力密度は約 0.4 W/cm² である。また, CF₄, O₂ 混合ガスによるスパッタエッチ面の偏光解析の結果を図 5 に併記した。加工面品位に対応する複素屈折率の吸収係数 k も OSF 密度と同様に電力によって増大し, これも極表層部のひずみや欠陥の増加に関連するものと考えられる。

CF₄, O₂ 混合ガスによる OSF 密度の電力, ガス圧に対する依存性を図 6 に示す。密度は一定臨界電力以上で急増し, 臨界電力以上で OSF の核が形成される。この臨界電力はガス圧の増加に伴い増大する。基板に入射するイオンは, 陰極暗部にかかる dc バイアスに依存するエネルギーを有する¹³⁾。各ガス圧, 電力条件で求めたバイアス電圧と OSF 密度の関係を図 7 に示す。ガス圧に独立なマスターカーブが得られた。この結果から, 臨界電力はバイアス電圧によって加速された最大イオンエネルギーによって決まると考えられる。この場合, OSF 密度が急増し始めるイオンエネルギーは 0.8 keV であり, この臨界エネルギーは電子回折像がハローを呈するのとほぼ

図7 OSF密度のバイアス電圧依存性

図8 各種試料面のOSF密度

等しい条件である。これらの結果は高電力で化学作用が飽和し、イオン衝撃によって引き起こされる表面の欠陥が増加することを示しており、表面の構造はアモルファス状となり、OSFの原因となる欠陥が発生する。従ってSiウエハの加工において、表面下に欠陥が生じるのを避けるため、入射イオンのエネルギーをコントロールする必要がある。

湿式加工では物理的に作用エネルギーをコントロールするのが難しいため、結晶方位、ドーパントの差に関して欠陥の生成の状況を比較するのは難しい。ここでは、スパッタエッチングでイオンの入射エネルギーを要因として欠陥の状態を変化させ、結晶方位、ドーパントの差によるOSFの発生状況を比較した。図8に種々のSi表面のOSF密度を示す。Si(100)NとSi(100)P面のOSF密度はバイアス電圧に対して最初、指数関数的に増加し、OSF密度 10^5 cm^{-2} で増加率が下がっている。これに対し、Si(111)P面はこの条件範囲内では一様に指

表1 前加工面欠陥の除去

a) 実験手順

b) 前加工条件(反応性スパッタエッチング)

記号	使用ガス	電力(W)	ガス圧(Torr)
RSE-A	CF ₄ , O ₂ 混合ガス	400	2×10 ⁻²
RSE-B		340	
RSE-C		260	

c) 前加工条件(メカニカルケミカルポリッシング)

記 号	砥 粒	ポ リ シ ャ	加工圧力 (kg/cm ²)	平均相対速度 (mm/min)
MCP-A	SiO ₂ 2 μm	発泡ポリウレタン 不織布ポリシヤ	120	30
MCP-B	SiO ₂ 0.24 μm			
MCP-C	SiO ₂ 0.04 μm	硬質高分子コーテ ィングポリシヤ		
MCP-D	SiO ₂ 0.24 μm			

d) 前加工条件(研削)

	記号	研削形式	砥石	研削液	切込み量(μm)	送り速度(mm/min)
化学的複合研削	MCG	立型研削	SD 1500 ポリオキシベンゾ イルボン ド砥石	KOH 10 wt%	2	45
研削	G			蒸留水		

e) 前加工条件(ラッピング)

記号	砥粒	加工液	加工圧力(kg/cm ²)	平均相対速度(mm/min)
L	Al ₂ O ₃ #1500	KOH 10 wt%	120	30

数関数的に増加している。また、Si(111)面のOSFの長さはSi(100)面の1/10の長さである。OSFはSi(100)P面よりSi(100)N面およびSi(111)P面に発生しやすい。このように、面方位、不純物等によってOSFの発生に差があるが、ある一定バイアス電圧以上で急増し、それ以上では、最初、バイアス電圧に対して指数関数的に増加する傾向は同じである。

3.3 前加工面欠陥の除去

種々の前加工による欠陥層をもつSiウエハについて、OSFが発生しない低エネルギー条件で反応性スパッタエッチングを行い、加工面欠陥層の変化を検討した。前加工として取り上げたのは、①高エネルギーの反応性スパッタエッチング、湿式加工として②メカニカルケミカルポリッシング、③研削、ラッピングである。表1b)~e)に前加工条件を示す。前加工後、表1a)に示す低エネルギー条件で反応性スパッタエッチングを行い、OSF密度の変化および電子回折像がハローから明りょうな菊池線および回折スポットに変化するまでのエッチング深さ

図9 スパッタエッチ面 OSF 密度の減少

図10 欠陥を除去するのに必要な深さ(反応性スパッタエッチング)

を検討した。

1) 反応性スパッタエッチング

前加工で行った反応性スパッタエッチングは比較的ダメージの大きい高電力条件を適用した。OSF チェックすれば RSE-A で 10^5 cm^{-2} , RSE-B で 10^5 cm^{-2} , RSE-C で 10^3 cm^{-2} 程度の OSF が発生する条件であるが、これを前加工として低エネルギー条件で加工すると図 9 に示すように OSF 密度はエッチング時間に対し、最初急速に減少し、その後徐々に減少する。低エネルギーの反応性スパッタエッチングによる OSF を誘発する欠陥の除去は明らかである。図 10 は前加工の各バイアス電圧について、OSF を誘発する欠陥を除去するのに必要なエッチング深さをプロットしたものである。OSF を誘発する欠陥を除去するのに必要な深さは、加速エネルギーに対して一様に増加する。また電子回折像がハローから明りょうな回折スポットに変化するまでのエッチング深さも併記した。OSF チェックにより求めた欠陥深さは、電子

図11 メカニカルケミカルポリシ面 OSF 密度の減少

回折により求めたものより大きい値となっている。

2) メカニカルケミカルポリシング

メカニカルケミカルポリシングを前加工とする場合には、表 1 に示すように発泡ポリウレタン不織布¹⁴⁾を用い、 SiO_2 の平均砥粒径を変化させた。また SiO_2 0.24 μm 砥粒の場合は硬質高分子コーティングポリシヤも用いた。不織布は柔軟であるため Si ウエハの平面度は 2~3 $\mu\text{m}/\phi 76$ となるが、硬質高分子ポリシヤでは平面度 0.3 $\mu\text{m}/\phi 76$ 以下の高精度加工が可能である。しかし砥粒を柔軟に支持しないので欠陥は大きくなると考えられる。したがって硬質高分子ポリシヤで加工し、その後、反応性スパッタエッチングで平面度を劣化させないで欠陥を除去できるとすれば高精度な無じょう乱ウエハが得られることになる。

図 11 に前加工をメカニカルケミカルポリシングとし、その後低電力条件でエッチした場合の OSF 密度の変化を示す。MCP-A で 10^5 cm^{-2} , MCP-B で 10^3 cm^{-2} , MCP-D で 10^5 cm^{-2} の OSF 密度である。MCP-C は最初から OSF は検出されなかった。前加工が反応性スパッタエッチングの場合と同様に OSF はエッチング時間とともに減少する。硬質高分子ポリシヤによる加工面もほぼ 60 min 程度で OSF が発生しなくなる。この時の除去量は 1.8 μm で、1 ウエハ当たりの加工量差は 5% 以下であり、平面度は劣化させず、欠陥が除去できた。図 12 に砥粒径を変化させた時の OSF を誘発する欠陥を除去するのに必要なエッチング深さ、および電子回折でハローが明りょうなスポットに変化するまでのエッチング深さを示す。電子回折像は、MCP-A 以外は最初から明りょうな菊池線および回折スポットを呈している。

図 13 は、前加工が反応性スパッタエッチングとメカニカルケミカルポリシングの場合について、OSF 密度の減少特性を比較したものである。OSF が 10^3 cm^{-2} 発生する状態の MCP-B, RSE-C, また 10^5 cm^{-2} 発生する

図12 欠陥を除去するのに必要な深さ(メカニカルケミカルポリッシング)

図13 OSF 密度の変化

MCP-A, RSE-B について OSF 密度の減少特性が異なる。これは加工法による欠陥の深さ方向分布の差異によると考えられ、メカニカルケミカルポリッシングの方が、反応性スパッタエッチ面に比べて、OSF を誘発する欠陥が深く存在していることを示している。また電子回折では、MCP-B は最初から明りょうな菊池線を呈するのに対し、OSF 密度がそれより大きいと同程度の RSE-A, RSE-B, RSE-C はハローを呈する。これらの結果からここで示した高エネルギーの反応性スパッタエッチングでは、比較的薄い層に欠陥が均一に存在しており、これに対しメカニカルケミカルポリッシング面では、機械的摩擦によるため欠陥が均一でなく良好な面の中に比較的深い欠陥が混在していると推察される。

3) 研削, ラッピング

次に前加工として、比較的加工変質層の大きい化学的

図14 化学的複合研削面 OSF 密度の変化

図15 OS チェック後の化学的複合研削面

複合研削, 研削, ラッピングを取り上げた。化学的複合研削面は、ほぼ塑性流動面から形成されている¹⁵⁾。これに対し、研削面は微細な破砕面、ラップ面は主に破砕面から形成されている。これらの前加工面の電子回折像は、最初ハローを呈するが、反応性スパッタエッチングによって、回折スポット、菊池線が検出されるようになる。ここで用いた条件では、その時のエッチング深さは、塑性流動面である化学的複合研削面では $0.5 \mu\text{m}$ であるが、ぜい性破砕面の研削面、ラップ面の深さは、それぞれ $1.1 \mu\text{m}$, $7 \mu\text{m}$ と大きかった。

また、研削面、ラップ面等の破砕面には、OS チェックによってもほとんど OSF は観察されないのに対し、塑性流動層からなる化学的複合研削面には OSF が観察される。図14に化学的複合研削面を前加工面として、低エネルギー条件で反応性スパッタエッチした時の OSF 密度の変化を示す。化学的複合面の OSF 密度は場所によってばらつきがあるが、図に示したように、OSF が増加し、その後減少するという傾向が見られた。図15に OS チェック後の化学的複合研削面の SEM 像を示す。化学的複合研削面 (a), (c) には、研削条痕に沿って $1 \sim 2$

μm 程度の微小欠陥が多数観察される。これに対し、化学的複合研削後、反応性スパッタエッチした面 (b), (d) にも同様な欠陥が観察されるが、その密度は小さく、そのほかに積層欠陥が観察される。(b) に示すように、微小な欠陥はクラック状の条痕が存在する所に多く、積層欠陥はクラック状の条痕があるところには発生していない。この微小欠陥およびクラックの存在が OSF の発生と関係し、これらの欠陥が存在する条件では OSF が発生しないと考えられる。例えば、OSF を誘発する試料を高荷重で引っかき、OS チェックを行うと、ぜい性破壊面より成る引っかき痕周辺部の OSF が減少しているのが観察される¹⁶⁾。このことから化学的複合研削面では、他の欠陥のために OSF の発生密度が小さいこと、および反応性スパッタエッチングによって一部欠陥が除去されると、OSF が発生する状態になり、OSF が増大したと推察される。

4. 結 言

反応性スパッタエッチした Si 表面特性とエッチング条件の関係を検討した。以下に要約する。

- (1) 化学反応効果のない Ar でスパッタエッチした面の電子回折像はハローを呈する。これに対し、 CF_4 、 O_2 混合ガス、 CF_4 ガスを用いた低電力条件では菊池線と回折スポットが明りょうに観察されるが、高電力条件では物理的なスパッタ作用が増大するためハローを呈し、一部アモルファス化している。ガス圧が増大すると化学作用が大きくなるので結晶性は改善される。
- (2) OSF 密度の電力およびガス圧依存性を明らかにした。Si 表面に入射するイオンは dc バイアス電圧に依存するエネルギーを有しており、表面の欠陥はバイアス電圧により定まる。
- (3) エネルギーの高い反応性スパッタエッチング、メカニカルケミカルポリッシング、化学的複合研削、研削、ラッピング等の前加工で形成される欠陥は低エネルギーの反応性スパッタエッチングで除去できる。

本研究を進めるに当たり御指導いただいた日本電信電

話公社茨城電気通信研究所、河西敏雄博士、また偏光解析に御協力いただいた日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所、大平文和氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) N. Hosokawa, R. Matsuzaki and T. Asamaki: RF Sputter Etching by Fluoro-chloro-hydrocarbon Gases, Proc. 6th Int. Vacuum Congr. 1974, Japan J. Appl. Phys., (1974) Suppl. 2, Pt. 1, 435.
- 2) 松尾誠太郎, 竹原由美子: スパッタ装置によるプラズマエッチング法, 第 23 回応用物理学会講演会, 28 a-E-5 (1976) 156.
- 3) 丸山光弘: LSI 生産技術, シリコン結晶技術, 電気化学, 47, 8 (1974) 390.
- 4) S. Miyake and T. Kasai: Reactive Sputter Etching Characteristics of Si Wafer, Bull. JSPE, 13, 2, (1979) 103.
- 5) S. Miyake: Reactive Sputter Etching of Si Wafer, Proc. Int. Conf. Prod. Engg., Tokyo, (1980) 844.
- 6) 杉田吉充: シリコンの酸化と格子欠陥, 応用物理, 46, 11 (1977) 1056.
- 7) 花沢国雄: ドライエッチング装置, 電子材料 (1977. 5) 46.
- 8) 三宅正二郎, 河西敏雄, 大平文和, 板倉正幸, 松尾誠太郎: Si ウエハの RF スパッタエッチング (第 2 報), 昭和 53 年度精機学会春季大会学術講演会前刷 (1978) 489.
- 9) 大平文和, 板倉正幸, 三宅正二郎: シリコン加工表面の偏光解析による評価 (II), 第 25 回応用物理学会関係連合講演会, 27 a-T-7 (1978) 445.
- 10) 三宅正二郎, 河西敏雄, 黒沢 賢: Si ウエハの RF スパッタエッチングの研究 (第 1 報), 昭和 52 年度精機学会秋季大会学術講演会前刷 (1977) 247.
- 11) S. M. Hu: Defects in Silicon Substrates, J. Vac. Sci. Technol., 14, 1, (1977) 17.
- 12) M. W. Jenkins: A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals, J. Electrochem. Soc., 124 (5), (1977) 757.
- 13) H. R. Koenig and L. I. Maissel: Application of RF Discharges to Sputtering, IBM J. Res. Develop., 14, (1970) 168.
- 14) 唐木俊郎, 三宅正二郎: Si 単結晶のメカノケミカルポリッシング (第 2 報), 昭和 52 年度精機学会秋季大会学術講演会前刷 (1977) 295.
- 15) 三宅正二郎, 鶴田兼吉, 中田 宏, 渡辺純二: シリコンの正面研削 (2), 精機学会昭和 52 年度関西地方定期学術講演会前刷 (1977) 81.
- 16) 三宅正二郎, 河西敏雄, 桑野博喜: Si ウエハの反応性 RF スパッタエッチング (II), 第 39 回応用物理学会学術講演会, 3 P-M-16 (1978) 257.