高密度プラズマによるエッチングプロセス*

堀池靖浩**

Etching Process Employing High Density Plasmas / Yasuhiro HORIIKE

Key words etching, high density plasma, helicon wave, inductively coupled plasma (ICP) high selectivity, microloading, wave propagation, RF bias, exhaust rate, high rate, charging up

1. はじめに

ディープサブミクロン ULSI エッチングプロセスでは、大口径ウエハ上に微細パターンの高アスペクト比構造を高速に加工するために方向のそろった高イオン電流が必要であるが、その生成に低圧/高密度プラズマが要求されている。それに対し、マグネトロン、電子サイクロトロン共鳴 (ECR)、ヘリコン波、誘導結合プラズマ (ICP) 等のプラズマが研究・開発されている。しかし、磁場の存在、反応性ガスの高度な解離、高密度イオン束、そして本質的には生成機構に基づく種々の問題が続出し、その早急な解決が求められている。そこで本稿では、まず高密度プラズマの生成機構を解説し、次に種々の問題点を最近の我々の研究を基に述べ、その対策例として SiO_2 エッチングの高選択比化研究を示す。

2. 高密度プラズマの生成機構

図1は、通常の平行平板型 (a)、マグネトロン (b)、ECR (c)、ヘリコン波 (d)、誘導結合プラズマ (ICP) (e) の生成機構を示す。(a) はウエハを載置した電極 (陰極) にブロッキングコンデンサを介して高周波電力 (RF) を結合させる。RF の電界で加速された電子と気体との衝突電離でプラズマが生じると、イオンより移動度が数千倍大きい電子が RF の数周期間でコンデンサにたまり、陰極を

負にバイアスし、イオン濃度が高いシースが生じる。その結果、イオンをバイアス電位 V_{dc} で加速してウエハに衝撃する。その際、反応性プラズマの場合、生じたハロゲン原子等を含むラジカルが表面に吸着し、イオン衝撃により揮発性のガスを生成し、イオン支援エッチング反応が生じる。このプラズマでは 10^9 cm^{-3} 程度の電子 (イオン) 密度である。電極を狭く (1~数 cm)、高圧力 (0.1~1 Torr) にすると、密度が上がり、現在も主流であるが、平均自由工程が短いため限界に近づきつつある。

マグネトロンは、まず V_{dc} による電界 E と陰極に平行に印加した磁場 B の $E \times B$ 場によりシース内で電子をドリフト運動させる。エネルギーを得た電子は気体と衝突し、シース近傍にプラズマを生成する。そこから多量のイオンが E で加速されてウエハに衝撃し、効率良くエッチングが行われる。しかし、 $E \times B$ 方向に電子がドリフトするため、(1) 電界の無い電極外では電子が磁場軸を回るだけで電子がとどまり、また (2) 陰極へのイオン衝撃による二次電子も電離に寄与する。従ってウエハ端ではプラズマ密度が変わり、均一なプラズマは得にくい。これは酸化膜の静電破壊の原因ともなる。

さて、ECR やヘリコン波プラズマを説明する場合、磁場の存在下での外部から導入した電磁波の伝播を理解しなければならない。詳しくは成書¹⁾にゆずるが、マクスウェルの方程式と、プラズマ中の電子とイオンに関する運動方程式から、図2に示す分散関係が導出される。縦軸は (波の位相速度 V_ϕ / 光速 c) の2乗であり、横軸は角周波数 ω である。一般に電子は磁場中では磁場軸を角速度 $\omega_e = eB/m_e$ (m_e は電子の質量) で右周りに回転 (サイクロトロン運動) し、右周りに伝播する波 (R 波) と強く結合する。図2は磁場に平行に伝播する R 波のみ分散を示した¹⁾。ここで ω_{ce} と ω_R は、電子サイクロン周波数と遮断周波数である。 ω_R は衝突が無ければプラズマ振動数 ω_{pe}

* 原稿受付 平成6年8月21日
** 東洋大学工学部 (川越市鯉井2100)
1968年早稲田大学理工学部修士課程卒、工学博士。専門: LSI プロセス、特にプラズマを用いた微細加工技術。著書: 「プラズマ材料科学ハンドブック」(オーム社) 編著, 「VLSI プロセスの基礎技術」(丸善) 分担執筆, はか多数

図1 通常の平行平板型 (a), マグネトロン (b), ECR (c), ヘリコン波 (d), 誘導結合プラズマ (ICP) (e) の生成機構

図2 B_z 方向に右回り偏波の分散関係

に等しく、 ω_R 近傍ではプラズマの屈折率が大きくなり、 $\omega < \omega_R$ なら波は反射され、これを遮断（カットオフ）という。 ω_R を境に2つのブランチがある。ブランチ (1) では、周波数が高くなると共にいったん V_ϕ が頂点に達し ω_{ce} で0になる。875 G の磁場では電子は $\omega_{ce} = 2\pi \times 2.45$ GHz で回転している。また周波数を固定した場合、説明は省くが、図2の横軸は磁場の逆数で示される。そこで例えば2.45 GHz のマイクロ波が875 G より高磁場側から導入されるとする。2.45 GHz はブランチ (1) の高い位相速度で伝播し始めるが、磁場が低くなると共に電子にサイクロトロン運動を与えながら波のエネルギーは徐々に減衰して行く（サイクロトロン減衰と呼び無衝突で起こる）。最

終的には875 Gでマイクロ波の全エネルギーが電子の回転に与えられる。この点がECR点、 ω_{ce} であり、図1(c)に示すように電子は同じ周波数で伝播しているマイクロ波電場の θ 成分により加速され(共鳴)、高エネルギーを得て気体を電離する。従って、875 Gが存在する空間にプラズマが生じるため、壁との相互作用が低い。しかし大口径化と共にコイル磁場が巨大になり、また強磁場下で電子とイオンの荷電分離が起こる。従って現在、共鳴領域より磁場が充分低い領域でエッチングが行われている。

さて、プラズマ中には種々の波が存在する。そのうち磁場と平行に右周りに伝播し、図2において、ブランチ(1)で ω_{ce} よりはるかに低い ω の波は、ホイッスラー波またはヘリコン波と呼ばれる。これをより励起するには外部から1巻きや2巻きのループアンテナでRF電力を導入する。周波数 ω が低く、すなわち位相速度 V_ϕ が小さくなると、電子の熱速度 V_{th} に接近してくる。その場合、図1(d)に示すように、 V_ϕ よりも少し遅い電子はヘリコン波に押されるようにエネルギーを得、 V_ϕ よりも少し速い電子はヘリコン波にエネルギーを与える。しかし、通常の熱平衡条件では V_ϕ よりも遅い電子の数が速い電子よりも多いので、結局電子はどんどん加速され、ヘリコン波は衝突無しで減衰(ランダウ減衰²⁾)する。これは磁場を用いるが、50~100 Gと低く、 10^{12} cm^{-3} の密度が容易に得られる。しかし、磁場を用いるとプラズマが中心部に集中し、またヘリコン波は伝播していることは確かだが、高密度化に寄与しているのかは疑問であり、後述の近接場(near-field)や誘導電流電界による電子加速も考えられる。

図1(b)~(d)は磁場を用いるが、最近は無磁場での高密度プラズマの発生が盛んに研究されている。その一つに誘導結合プラズマ(ICP)がある³⁾。図1(e)は平板型と呼ばれ、石英板上にスパイラル状のアンテナを置き、これに例えば13.56 MHzのRF電流を印加すると磁場の時間変化($-dB/dt$)に変わり、電磁誘導の法則で電界($\text{rot } E$)が生じ、この電界で電子が加速される。RFが正弦波なら加速と減速を繰り返すだけである。しかし、加速から減速電界が変わる時、電子が衝突により方向が加速電界に向くと、より加速され、高エネルギーを得る。これは衝突頻度 ν (回/s)が周波数 ω とはほぼ等しいときに効果は大きい。つまり、衝突によりプラズマに抵抗が生じ、そこにRF交番磁場が生じると渦電流が流れてジュール加熱を起こす。その領域は表皮深さ(c/ω_{pe})程度で、高密度程薄く、電極間でシート状のプラズマを生じ、下流へは電子とイオンが連れ立つ両極性拡散をするだけで、位置を適当に選べば均一な 10^{12} cm^{-3} 以上の高密度プラズマが得られる。しかし、衝突が介在するので低圧では放電し難くなる。

プラズマ振動数 ω_{pe} は密度の1/2乗に比例するので、この密度からカットオフの ω_R から見積もるとGHzをはるかに越えている。この現象を図2のブランチ(2)で見ると、なぜ13.56 MHzの低い周波数の電磁波がカットオフ

されずに高密度プラズマに侵入できるのかが大きな興味になる。 $\nu \approx \omega$ のときは前述の衝突による電子加速の機構が働いていると考えられる。低圧の無衝突の場合も、Turner⁴⁾によると、高エネルギーを得た電子は、加速電界の高い方から加速されるとよりエネルギーを得ると考えられている。今後は、このカットオフ突破機構の研究から新しい無磁場/高密度プラズマが得られると期待される。

3. 高密度プラズマの種々の問題と対策

3.1 RF バイアス印加

図1(c)~(e)はイオンを引き込むためにRF自己バイアス電圧 V_{dc} が必要である。そのためにはRF電流が陰極と容器の間で流れなければならない。高磁場を用いる図1(c)のECRでは、磁場に電子が捕獲されるため、磁場と垂直な方向はプラズマ抵抗が大きくなる。そこで、真空容器が石英の場合、RF電流が周辺の金属部分に向かって流れるため大きなプラズマ電位が不均一に発生して、酸化膜破壊を生じた⁵⁾。これは、RFの周波数を低周波にして、陰極に抵抗性のバイアスを印加したり、マイクロ波導入窓以外は金属にすることで対策された。しかし、金属汚染の出現が再び懸念される。

ICPでは高周波バイアス(100 kHz)の印加が非常に難しいことが判明した⁶⁾。すなわち、図3に示すように、高 V_{dc} を得るには、電子密度 N_e の上昇に伴い高周波電力を多く投入する必要がある。この原因は、高密度プラズマの本質の問題である。すなわち、プラズマが高密度化すると、デバイ長に比例するシース幅が N_e の1/2乗に反比例して狭くなるため、シース容量が極めて大きくなり、ブロッキングコンデンサの容量を越えると、シースに V_{dc} が掛からなくなるからである。これはブロッキングコンデンサの容量をより大きくすることで改善されたが、 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ のプラズマで8インチウエハをエッチングするには、約10万pFの容量が必要になると計算される。

3.2 排気速度の増加

小型ECRの開発をめざし、2個の永久磁石を対向させ、中心に875 Gを生成し、マイクロ波は一方の磁石の直下からスロットアンテナで導入することを試み、 10^{12} cm^{-3} の高密度が得られた。そこで NF_3 でSiをエッチングしようとしたが、意に反して堆積が起こった⁷⁾。これは、発光分析から反応生成物の SiF が高密度プラズマで分解してSiを堆積させたと分かった。そこで、反応生成物を速やかに外部へ放出するため、排気速度を増して行ったところ、急激にエッチング速度が改善された。その後、排気速度の効果は詳細に調べられ⁸⁾、マイクロローディングも改善することが分かり、今後は必然の方向と考えられる。

3.3 n^+ poly-Si のノッチ発生

図3 ICPで100 kHz バイアスを印加した時の V_{dc} と N_e の関係

MOS トランジスタのゲート材として重要な n^+ poly-Si は、下地の薄い酸化膜に対して高選択比でエッチングする必要から浮遊電位（約 20 V）程度の低エネルギーイオンが用いられる。しかし、微細化が進むにつれ、図 4 に示すように電気的に結合した微細 L & S パターンの外部に面したラインの内側にノッチが侵入することが分かった。この原因は以下のように推察される。まず電子の場合、負の浮遊電位により電子は減速され、レジスト付近に捕獲される。しかし、イオンは加速され、酸化膜まで達し、正に荷電する。パターンの外周囲では電子もイオンも等量入ってくるので中和されるので、パターンの外と内で電位差が発生する。そのためイオンの軌道は曲がり、底面の側壁膜を破り、エッチングが進行する⁹⁾。これは側壁膜を厚くしたり、プラズマ密度を下げれば防げる。しかし、今後微細化の進行と共にパターンによる荷電分離は必然的に起こり、また深い溝の中には側壁膜も生成し難く、今後に大きな問題を残している。本プロセスだけでも中性ビームエッチングが必要となるときに來たと考えられる。

3.4 近接場によるスパッタ

ヘリコン波や ICP のように RF 電流をアンテナに流す方式でプラズマを生成する場合、アンテナから距離 R に作る θ 方向の電界は 3 つの項から成る。その 1 項は電磁波は $1/R$ で放射され、その他に、アンテナ近傍で主要となる近接場（near-field）項が 2 つある。その 1 項はアンテナ上の電荷が $1/R^3$ に依存して作る電界であり、2 項目はアンテナ電流が作る準静磁界が変化して生じる電磁誘導による電界であり、これは $1/R^2$ に依存する。近接場としては特に $1/R$ の項が問題である。これはヘリコン波プラズマで Al をエッチングしたときに顕著に現れた¹⁰⁾。Cl₂ のみでは Al は一切エッチングされないが、BCl₃ を 10% 添加すると急激にエッチングは起こる。この Cl₂ のみではエッチングされない原因は、ヘリコン波や ICP では、アンテナから RF 電流を真空内に導入する時石英板を通すこともある。すなわち、アンテナの近傍場により加速された

図4 n^+ poly-Si のノッチ発生とその推定機構

イオンが石英管をスパッタし、放出した酸素が Al 表面を酸化したのである。BCl₃ の添加は Al 酸化膜を還元する役割を果たした。この近傍電場を防止するため、ファラデーシールドと称し、アンテナの回りを網で覆い、これを接地したり、アンテナと直角方向にスリットを切った金属板で石英管を覆うなどが行われているが、際だった効果はない。近傍場の低下のためアンテナを石英管から浮かすと、今度は RF 電力の投入が減少し、エッチング速度が低下する。現在最も有効な方法は石英管を冷却を兼ねて水冷することとされているが、今後の大きな課題となるであろう。

4. 高速・高選択比 SiO₂ エッチング

4.1 誘導結合プラズマ (ICP)¹¹⁾

ULSI では今後多層化、高アスペクト比化が進み、ますます表面凹凸が激しくなり、その平坦化のため CMP（化学的機械研磨）が現在盛んに研究されている。そのため、コンタクトやビア孔の深くなると共に、その深さが異なる。その結果、高速で高選択比の SiO₂ エッチングが要求され、ICP の適用を研究した。装置の概略は図 1 (e) に示したが、RF アンテナがスパイラルでは均一性が得られず、1 巻き状にしたところ均一・高密度プラズマが得られた。1 巻きの利点は L 成分による RF 電力の損失の低減にある。ウェハを載置した陰極への RF バイアス用には 100 kHz 電源を用いた。

当初、アンテナと陰極との間隔 Z_R を 50 mm と固定し、CHF₃ に水素を添加してエッチングを試みたが、選択性はほとんど得られなかった。そこで、ICP はシート状プラズマを生成することに着目し、その下流方向の拡散プラズマ特性を調べた。その結果、アンテナから離れるに従い、C₂ (炭素, 516.5 nm)/F (685.6 nm) の発光強度比が増すことが分かった。そこでまず C/F 比が高い C₄F₈ を用い、更に Si をエッチングして選択比を下げるふっ素 (F) 原子をふっ化水素 (HF) として取り除くために H₂ を添加

図5 高選択比エッチングの反応モデル

した。水素添加が多いとアンテナから離れるとFピークはほとんど検出され、Cが優勢になることが判明した。

この拡散領域における興味深い振舞いに基づいて、 C_4F_8 に対する H_2 の流量比及び Z_R を変化させて SiO_2 と Si のエッチングを行った結果、 $Z_R=50$ mm では、選択比は高々8であった。しかし、 Z_R を 50 mm から 75~100 mm と広げると様相は激変した。すなわち、 SiO_2 のエッチング速度は H_2 流量を増しても緩やかに減少するだけだが、Si はエッチング速度の減少が激しく、40% 以上では表面上に重合膜の堆積が起こった。従ってその直前には非常に高い選択比 (SiO_2/Si) が得られた。

この高選択比の起源について電子温度や密度を調べた結果を基にして反応モデルを図5に示す。 $Z_R=50$ mm の時、ウェハ近傍でもプラズマ密度が高く、反応生成物である HF が再分解され、生じた F 原子により Si はエッチングされ、選択比は向上しない。しかし Z_R が大きくなると、拡散プラズマ領域が広がる。この拡散領域で生成された HF は再分解され難く、外部へ排気される。その結果、F 原子を減少させると同時に、C の豊富な重合膜が Si 表面に堆積し、これがイオン衝撃から守る。

次に C_4F_8 のみの場合と 30% H_2 添加の場合のマイクロローディング効果を図6に示す。水素0%の時には、1.0 μm 以下のホールにおいては、ホール径が小さくなると共に SiO_2 、Si 共にエッチング速度が増加する。しかし、水素を添加すると SiO_2 のエッチング速度は低下し、Si は重合膜が常に覆われている。この対照的な現象を解明するため、ジャストエッチング後のホール形成試料に、浮遊電位でプラズマに曝した。その結果、 C_4F_8 のみの時は、開口部付近に堆積が集中し、30% H_2 添加の場合は、ホールの側壁、及び底部に均一に堆積が生じる形状が観察された。

このマイクロローディングとホール中への堆積の水素添加の有無における対照的な効果を調べるため、模擬の実験

図6 C_4F_8 のみの場合と 30% H_2 添加の場合のマイクロローディング効果

を行った。これは、図7の右上に示すように、10 μm 径で厚さ 0.4 mm (アスペクト比が 40) の鉛ガラス製キャピラリープレートを Si ウェハ上に置き、水素添加の有無でプラズマに 300 V の V_{dc} で曝し、その後キャピラリープレートを除去し、XPS (X 線光電子分光) で Si 表面を調べるのである。図7は、 C_{1s} 、 F_{1s} の各スペクトルを水素添加の有無で Si 表面状態を示している。この結果から以下のことが考えられた。 C_4F_8 のみの場合は、Si 上に CF_x を多く含んだ重合膜が被覆し、イオン衝撃で分解し Si エッチングが進む。しかし、30% 水素添加の場合は、Si 上には F 含有の少ない炭素リッチな固い膜が覆い、Si はエッチングされずに高選択比が得られた。また、 H_2 を 30% 添加の時のマイクロローディングは、斜めに入射して来たイオンが狭い間口でカットされたため起こった。このように 40 のアスペクト比でもイオンが低部に到達することに驚かされると共に、微細なホールの化学を調べる有効な手段であることが分かる。また最近の出現電圧質量分析によるラジカル測定結果では、 CF_2 や CF_3 ラジカルは水素が存在すると壁に付着し難く¹²⁾、そのため水素添加を行うとホール内部に均一に堆積すると考えられる。しかし、なぜ付着し難いかの原因はまだ不明である。今後 表面吸着したラジカルへのイオン照射で起こる表面反応を更に研究しなければならない。

5. 終わりに

ナノ領域に突入を目前にし、エッチングは依然としてプラズマに頼らなければならないのが現状である。平板型 ICP は有望だが、わが国の発明ではなく、また欠点もある。プラズマ中の波動の研究を促進し、無衝突でカットオフを突破する機構を解明し、壁との相互作用が無い均一・大面積プラズマの新ソースを開発しなければならない。しかし、高アスペクト比の孔の化学、高選択性、低損傷等の

図7 右上に示すキャピラリープレートをマスクとして C_4F_8 のみと 30% 水素添加の場合に Si をエッチング後の Si_{2p} , C_{1s} , F_{1s} の各スペクトル

プロセスへの要求事項、及び表面反応過程研究を根本に踏まえないと「使える」プラズマにはならないのは言うまでもない。

参考文献

- 1) 林 泉：プラズマ工学，朝倉書店，(1987) 121.
- 2) F. F. Chen：Plasma Ionization by Helicon Wave, Plasma Phys. and Control Fusion, **31**, 4, (1991) 339.
- 3) J. Hopwood, C. R. Guarnieri, S. J. Whitehair and J. J. Cuomo：Electromagnetic Fields in a Radio-Frequency Induction Plasma, J. Appl. Phys., A **11** (1), Jan/Feb (1993) 152.
- 4) M. M. Turner：Collisionless Electron Heating in an Inductively Coupled Discharge, Phys. Rev. Lett., **71**, (1993) 1844.
- 5) T. Namura, H. Okada, Y. Naitoh, Y. Todokoro and M. Inoue：Experimental and Theoretical Study of the Charge Built-up in an ECR Etcher, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, (1990) 2251.
- 6) T. Fukasawa, T. Nouda, A. Nakamura, H. Sindo and Y. Horiike：RF Self-bias Characteristics in Inductively Coupled Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, (1993) 6076.
- 7) A. Narai, T. Hashimoto, H. Ichihashi, H. Shindo and Y. Horiike：Compact Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching Reactor Employing Permanent Magnet, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, (1991) 3159.
- 8) K. Tsujimoto, T. Kumihashi, N. Kofuji and S. Tachi：Short-gas-residence-time Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching, J. Vac. Sci. Technol., A **12** (4), Jul/Aug (1994) 1209.
- 9) T. Nozawa, T. Kinoshita, T. Nishizuka, K. Suzuki and A. Nakaue：ECR Plasma Etching of N^+ Polysilicon Gate, Proc. Symp. on Highly Selective Dry Etching and Damage Control, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, (1993) 134.
- 10) N. Jiwari, H. Iwasawa, A. Narai, H. Sakaue, H. Shindo, T. Shoji and Y. Horiike：Al Etching Characteristics Employing Helicon Wave Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., (1993) 3019.
- 11) T. Fukasawa, A. Nakamura, H. Shindo and Y. Horiike：High Rate and Highly Selective SiO_2 Etching Employing Inductively Coupled Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, (1994) 2139.
- 12) Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai：Drastic Change in CF_2 and CF_3 Kinetic Induced by Hydrogen Addition into CF_4 Etching Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, (1993) L 690.