質量分離フルオロカーボンイオンビームによる シリコン酸化膜エッチング表面反応

唐 橋 一 浩

大阪大学大学院工学研究科原子分子イオン制御理工学センター ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2006 年 11 月 28 日受理)

Study of the Etching Reactions on SiO₂ Caused by CF_x⁺ (x=1, 2, 3) Ion Irradiation

Kazuhiro KARAHASHI

Center for Atomic and Molecular Technologies, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received November 28, 2006)

Plasma etching has been widely used to etch the materials in the fabrication of semiconductor devices. For further development of integrated semiconductor devices, more precise control of the etching process is required. Thus, we have developed a mass-analyzed ion beam apparatus; energy controlled single species ions are irradiated onto the surface under an ultra-high vacuum condition, and thus we can study the roles of individual reactive ion irradiation without gas phase reactions or neutral radicals irradiation. We have investigated the desorption products and etching yields for silicon and silicon dioxide by CF_x⁺ (x=1, 2, 3) ion bombardments. Desorbed products could be detected with a quadrupole mass spectrometer by the pulse ion beam method, and we estimate the kinetic energy of desorbed products from the time delay of waveform of incident ion pulse. Etching yields of CF_x⁺ increased with increasing ion energy and with increasing number of fluorine atoms in the ions. Above 1000 eV, etching yields is gradually saturated. Below 500 eV, etching yields abruptly dropped with decreasing ion energy, and fluorocarbon films grew on the surfaces. These results suggest that the etching reactions are affected by chemical reactivity of the incident ions.

1. は じ め に

プラズマを用いたエッチング反応は半導体微細加工技術として応用され、半導体素子の微細化・高集積化に大きく寄与してきた。現在、ナノテクノロジーの隆盛にともない MEMS 等の応用分野が拡大しており、多様な材料に対するエッチング技術の開発が求められている。したがって、エッチング反応を理解し制御することが不可欠となってきた。従来、実際のエッチング装置のプラズマの状態をモニタリングすることでエッチング反応を把握しようとしてきた。特に、シリコン酸化膜エッチングにおいて、種々のモニタリング技術を駆使してプラズマの状態を把握し装置パラメータ (RF 電力, ガス流量など) をプラズマパラメータ (プラズマ密度, 電子温度など) に還元することで、プロセスの安定性やプロセ

スウインドの拡大といったことに大きく貢献してきた^{1, 2)}。しかし、実際にエッチング表面に入射する活性種 (イオン・ラジカル) の組成比, フラックスといった量を把握し制御することは可能となったが、主な反応種は何か? 反応確率はどの程度か? 反応生成物として何が脱離するのか? といった基礎データが未知であることにより、エッチング反応の理解というところまで踏み込めていない。したがって、より微細な加工技術および新規材料に対する加工技術の開発に活かすことのできる知見が蓄積されてきたとはいえない。また、これらの基礎データの不足はプロセスシミュレーションとしてエッチングプロセスを取り扱うことができないことの原因の 1 つとなっている。

前述したようなプラズマ中に含まれる活性種の分析といった実験手法では、反応活性種を独立に制御することは難しく、プラズマ容器内の気相反応のため脱離した生成物は変化してしまうためエッチング生成物を決定する

ことができず、イオンやラジカルのような活性種を独立に制御して表面に照射するビーム装置と超高真空環境における表面分析装置を組み合わせた実験装置が、活性種の反応性や反応生成物を決定するためには必要となる。つまり、ビームを用いて擬似的に実際のプラズマエッチング反応と同等な条件を超高真空の環境下の試料表面に再現することで、脱離したエッチング生成物を直接検出することができ、さらに各種の表面分析手法を用いることが可能となる。エッチングのシミュレーション実験を超高真空中で行うことにより、個々の活性種の反応性や反応生成物を決定することができ、エッチング反応を明らかにしていくことができる。

ビーム実験を用いたエッチング反応の研究は、1977年 Coburn の実験が最初である^{3, 4)}。彼らは XeF_2 と Ar^+ イオンを同時照射することで、Si エッチング反応が増速することを明確に示し、プラズマエッチングにおけるイオンアシスト反応モデルを提示した。しかし、多くは不活性ガスイオンを用いており実際のプラズマエッチングで用いられるイオン種に関する研究は限られている^{5, 6)}。さらに、脱離生成物に関してはほとんど研究されておらず、従来のビーム実験から得られたデータを基に実際のエッチング反応を評価することはできていない。したがって、実際にエッチングプロセスで使用される反応性イオンの定量的評価が求められている。そのため、多様な反応ガスの使用が可能な装置の開発が必要となってきた。

実際のエッチングに使用するプラズマで生成される個々のイオン種ごとのエッチング反応を評価するためにビーム実験装置を開発した⁷⁻⁹⁾。本装置では、偏向マグネットによって分離された単一イオン種と反応性分子を独立に制御して超高真空中に維持された環境で試料表面に照射し、脱離した分子および照射後の試料表面を質量分析器およびX線光電子分光で測定することが可能となっている。したがって、イオンやラジカルごとの反応性（エッチングイールド、吸着確率）や脱離するエッチング生成物を精密に決定することができる。本報告では、 SiO_2 エッチングに用いられるフルオロカーボンプラズマに含まれる CF_x イオンのエッチング反応に関して得られた結果を例としてプラズマエッチング表面反応の研究におけるイオンビーム実験の有効性について述べる。

2. 実 験 装 置

Fig. 1 に質量分離イオンビーム装置の全体図を示す。本装置はイオン源部、質量分離部、イオン輸送部および照射部からなる。イオン源はフリーマン型であり、タングステンフィラメントに通電することで熱電子を発生さ

Fig. 1. Schematic view of the mass analyzed ion beam apparatus.

Fig. 2. Schematic diagram of the scattering chamber.

せプラズマ容器との間のアーク放電によりイオンを発生する。イオン源より引き出されたイオンから 90° セクタ型電磁石によりイオンビームを偏向することで所望の質量のイオンを分離する。イオンビームはイオン源の引出し部から減速電極までは空間電荷効果による発散を抑制するため 25 keV で輸送され、減速電極で所望のエネルギーにまで減速されて試料に照射される。イオン源で生成される中性ラジカルは照射室への浸みだしは、照射室のバックグラウンドの上昇および試料表面への吸着を引き起こすためイオン照射実験の精度を損ねる要因となる。この装置ではイオン源と照射室の間に3段の差動排気ステージを設け、ラジカルはの浸みだしを抑制している。各ステージ間はオリフィスで隔てられており、イオンビーム照射時においても照射室を超高真空環境下に保持できる構造となっている。イオン源で生成されたラジカルは基板表面に対するフラックスは 10^9 molecules/cm²/s 程度となる。イオンビームフラックスが 10^{13} ions/cm²/s (約 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 以上であるから、ラジカルの影響を排除したイオン照射実験が可能となっている。

Fig. 2 は照射室における試料周囲の配置図である。入射イオンビーム、イオン照射中の試料表面の変化および

表面からの脱離物（イオン，ラジカル）を測定する機器が付帯してある。試料は回転機構を備えたマニピレータによって保持され，イオンの入射角を変えて試料表面に照射することができる。試料ホルダー下部はファラデーカップとなっており，試料ホルダーを移動することでイオン照射位置におけるイオン電流を正確に測定することができる。円筒鏡エネルギーアナライザ（CMA）を前段に接続した四重極質量分析器（QMS）をイオンビームに対して試料後方に配置してある。このQMSにより試料に入射するイオンの質量およびエネルギー分布を正確に評価することができる。試料表面より脱離するエッチング生成物である中性分子は試料周囲を回転可能なQMSで測定する。試料周囲を回転することでエッチング生成物の空間分布を測定する。このQMSは照射室に対して差動排気されており高感度な測定を可能にしている。また，入射するイオンをパルス化し，反応生成物の飛行時間分布を測定することで，エッチング反応後の分子の運動エネルギーを測定することができる。イオン照射後の試料表面における化学結合状態や組成の変化はX線光電子分光装置（XPS）で測定する。

3. CF_x^+ ($x=1, 2, 3$) イオンによる SiO_2 エッチング

SiO_2 をエッチングする場合，通常 CF_4 ， C_2F_6 ， C_4F_8 といったガスを用いたフルオロカーボンプラズマによって行われる。 F^+ および CF_x^+ ($x=1, 2, 3$) イオンと F および CF_x ラジカルがプラズマにより生成され，これらの活性種の照射に表面が曝されエッチングが進行する^{10, 11)}。プラズマ条件によりこれら活性種の組成やイオンエネルギーを最適化することでエッチングを行っている。しかし，個々の活性種の反応性などに関して調べられていないため，実際にエッチング反応を制御している活性種に関してはわかっていない。 CF_4/Ar 混合ガスから生成した CF_x^+ イオンを質量分析器で選別し SiO_2 表面に照射することでイオン種ごとのエッチングイールドおよび脱離物を調べた。実験ではシリコン表面に熱酸化膜（1000 nm）を成長させたウエハーから約 1.5 cm 角に切りだした試料を洗浄した上で真空中に導入しイオン照射を行った。イオン照射量は，照射前後に試料位置でファラデーカップを用いて測定したイオン電流と照射時間から換算した。イオン照射中のイオンフラックスの変動は，照射中にモニタリングしている基板電流の変化を用いて補正した。試料の酸化膜厚の変化は光学式膜厚計により測定した。実験で使用したイオンは Ne^+ ， Ar^+ ， Kr^+ ， Xe^+ ， F^+ ， CF^+ ， CF_2^+ ， CF_3^+ であり，イオンエネルギーは 250～2000 eV，イオン照射量は 1×10^{17} ions/cm² 以

下の範囲で実験を行った。照射中の真空度は 1×10^{-8} Pa 以下で，残留ガスの影響およびイオン源からの照射室へのラジカルの浸入はない。

3.1 エッチングイールド

エッチングイールド (molecules/ion) は，イオンによって除去された SiO_2 の量を算出することで求めた。**Fig. 3** に 1000 eV のイオン照射によるエッチングイールドのイオン種依存性を示す。 Ne^+ ， Ar^+ ， Kr^+ ， Xe^+ イオン照射の場合は物理的スパッタによるものであり，報告されている値に近い¹²⁾。 F^+ イオンに関しては 0.3 molecules/ion と低く，質量数の近い Ne^+ イオン照射と同程度である。したがって物理的スパッタによるエッチングと考えられる。 CF_x^+ ($x=1, 2, 3$) イオンに関しては，含まれるフッ素原子の数が増えるにしたがいエッチングイールドが増加しており， CF_3^+ イオンの場合エッチングイールドの値が 1.5 molecules/ion となる。フッ素単独ではエッチングイールドが低い，入射イオンの構成原子に炭素が含まれることでフッ素のエッチング反応における化学的増幅効果が生じ，その効果はフッ素原子の増加とともに大きくなる。次に，エッチングイールドのイオンエネルギーに対する依存性を **Fig. 4** に示す。 CF_x^+ イオンに対するエッチングイールドはエネルギーの増加とともに増え，1000 eV 以上で飽和傾向を示す。500 eV 以下ではそれぞれのイオンごとに異なる閾値が存在する。閾値以下ではエッチングは停止し，照射後の膜厚測定では酸化膜が減少ではなく増加したように観測される。また，イオンに含まれるフッ素原子の数が減少するにしたがい閾値は減少している。**Fig. 5** は 300 eV の CF^+ イオンを照射した場合の XPS 分析における C1s ピークである。照射量の増加にともない炭素が蓄積し，a-C:F (amorphous fluorinated carbon) 膜の成長が確認できる⁸⁾。したがって，a-C:F 膜の成長がエッチングを停止させると考えられる。 F^+ イオンに関しては CF_x^+ イオ

Fig. 3. Etching yield of SiO_2 for F^+ and CF_x^+ ($x=1, 2, 3$) ion at 1000 eV.⁷⁾

Fig. 4. Etching yield of SiO₂ for F⁺ and CF_x⁺ (x=1, 2, 3) ion as a function of ion energy.⁷⁾

Fig. 6. Incident angular dependence of the SiO₂ etching yields for CF_x⁺ (x=1, 2, 3) ion.⁹⁾

Fig. 5. Series of XPS spectra of SiO₂ surfaces after each dose of CF⁺ ion irradiation with energy of 300 eV.⁸⁾

Fig. 7. Etching yield of SiO₂ for F atom in CF_x⁺ (x=1, 2, 3) ion as a function of kinetic energy.

ンに見られるような比較的高いイオンエネルギーにおける閾値は存在しない。イオンの C/F 比が高いと低エネルギーでは表面に炭素が蓄積され易く、エッチングが停止すると考えられる。

次に、CF_x⁺イオンの入射角を変えて照射した場合のエッチングイールドを Fig. 6 に示す。入射角の増加とともに、各イオンのエッチングイールドは増加し 60° 付近で最大となる。さらに入射角が増加すると、試料表面で入射イオンが反射されることによる影響でエッチングイールドは急激に減少する。入射角 60° 以下では、エッチングイールドの入射角依存性は照射するイオン種により大きく異なっている。物理的なスパッタリングによりエッチングが進行する Ar⁺イオンでは、入射角とともにエッチングイールドが最も大きな変化を示す。これは、表面近傍で引き起こされる衝突連鎖の深さがイオン入射角によって変化することによる効果である。CF_x⁺イオンの場合は、各イオンに含まれるフッ素原子の量が増加するにしたがいエッチングイールドの入射角依存性は減少し等方的になっている。入射角 60° のエッチングイールドは、CF⁺イオンでは入射角 0° の場合の約 2 倍となっているのに対して、CF₃⁺イオンでは 1.3 倍程度ある。ま

た、エッチングイールドがイオン入射角に対して等方的になるにしたがい、垂直入射のエッチングイールドが増加している。この結果は、化学的效果によるエッチング増幅作用が等方的な入射角度依存性を保持していることを示唆している。

次に、フッ素原子当たりのエッチングイールドを考えてみる。CF_x⁺イオンは表面に衝突すると個々の原子に分裂し、それぞれ固体内部に衝突連鎖を引き起こしていくと考えられる。イオンの分裂の際には、質量に応じて運動エネルギーが個々の原子に分配される。Fig. 7 は F⁺ および CF_x⁺イオンに含まれるフッ素原子に分配される運動エネルギーの 0.5 乗に対して、イオンを垂直に入射した場合のエッチングイールド (Fig. 4) からフッ素原子 1 個当たりのエッチングイールドを換算しプロットしたグラフである。CF_xイオンのエッチングイールドはすべて同じ傾向を示しており、フッ素原子に分配されるエネルギーによってエッチング反応が促進されていることがわかる。一般的に、低エネルギーのスパッタリングイールドはイオンエネルギーの 0.5 乗に比例し Steinbrüchel による Sigmund のモデルの拡張で表現される場合が多い¹³⁾。Fig. 7 中の実線は測定データを最小自乗法

でフィッティングした結果である。フッ素原子に対しては良く測定値と一致しており、エッチングイールドがイオンエネルギーの0.5乗に比例している。このことは、フッ素原子の引き起こす衝突連鎖内の運動量移動がエッチング反応を律速していることを示している。

3.2 エッチング反応による脱離物

イオンエネルギーが500 eVの CF_3^+ イオンを SiO_2 表面に入射角 30° および 60° で照射したときに、QMSによって脱離物に起因する信号として質量数28, 47, 66, 85が測定される。シリコン原子を含む脱離物として SiF , SiF_2 , SiF_4 を仮定して、QMSによる測定の際のフラグメンテーションを考慮して補正した結果をFig. 8に示す。主な脱離物はイオンの入射角にかかわらず SiF_2 であり、酸素を含む脱離物としては CO の脱離が測定されている¹⁴⁾。 SiF_2 の脱離角度分布は概ねコサイン則にしたがっているが、生成されるシリコンフッ化物の組成比は入射角が大きくなると SiF の脱離量が増加し SiF_4 の脱離量は減少する。この結果から入射イオンに引き起こされる衝突連鎖が表面近傍である場合 SiF の脱離反応が増加することがわかる。

次に脱離物の時間分布に関して述べる。脱離物の時間分布は反応過程に依存しており、表面反応を検討する上で重要である。パルス状のイオンビームを照射し、脱離する生成物の時間分布を評価した。Fig. 9はパルス (半

値幅100 μs) 変調した1000 eVの CF_3^+ イオンビームを入射角 30° で SiO_2 表面に照射した場合の脱離物の時間分布である。 SiF にくらべて SiF_2 および SiF_4 の脱離物の時間遅れは大きく、それぞれ異なる反応過程を経ていることを示している。各脱離物の入射パルスに対する時間遅れが脱離した際の運動エネルギーを反映していると仮定すると、入射したイオンに対する脱離物の時間遅れは、衝突連鎖に起因する脱離過程(CC: Collision Cascade 分布)と衝突連鎖によって生成された脱離前駆体が熱的に励起されて脱離する過程(MB: Maxwell-Boltzmann 分布)で表現できる^{15, 16)}。Fig. 9中に前述の2つの成分でプロファイルフィッティングした結果も示す。主な脱離物である SiF_2 は熱的に励起されている成分が多く、 SiF は速度が大きく衝突連鎖の過程で脱離する成分が多い。

Fig. 8. Angular dependence of desorbed products for CF_3^+ ion at 500 eV. (a) incident angle 30° (b) 60° .

Fig. 9. Time of flight distribution of desorbed products for CF_3^+ ion at 1000 eV.

Fig. 10. Incident energy dependence of SiF, SiF₂ and SiF₄ for CF₃⁺ ion.

この結果は SiF₂ の脱離前駆体が SiF の脱離前駆体に比べて熱的に励起されて脱離し易い状態であることを示す。したがって、SiF は衝突連鎖内の物理的なスパッタリングによって弾き飛ばされることで脱離していることを示唆する。したがって、SiF の脱離量は Fig. 8 に示すようにイオン入射角に依存し、入射角が大きく衝突連鎖が表面近傍で発生するときに脱離量が増加する。一方、SiF₄ の時間分布の場合、熱的に励起された成分に比べて 0.5 ms 程度遅れたピークが現れる。したがって、SiF₄ の時間分布が速度分布を直接観測しているのではなく表面反応による時間遅れを含んでいることを示唆している。つまり、イオン入射により生成された反応前駆体の拡散過程を経た後、脱離反応が進行していると考えられる。

また、脱離種は入射イオンエネルギーに依存する。Fig. 10 は脱離するシリコンフッ化物に占める SiF, SiF₂ および SiF₄ の比である。入射エネルギーが増加するにしたがい脱離物に占める SiF の存在比が増加し、SiF₂ および SiF₄ の存在比が減少していく。つまり、入射エネルギーが増加するにつれて、衝突連鎖の過程で脱離する SiF が増加すること示している。また、SiF₂ および SiF₄ の脱離量が減少しており、SiF₂ および SiF₄ の反応過程で SiF が反応前駆体となっていることが示唆される。

以上の実験結果から、CF₃⁺イオンによる SiO₂ エッチング反応を概観してみる。主なエッチング生成物は SiF₂ であり、エッチング反応はフッ素原子のみでは進行せず CO として脱離する炭素の存在が必要である。エッチング反応を律速しているのはフッ素による SiF₂ の生成であり、入射イオンに含まれるフッ素原子に分配される運動エネルギーによって促進される。SiF₂ の脱離過程は衝突連鎖による脱離過程と衝突連鎖内で生成された前駆体の熱励起の 2 つの経路が存在し、1000 eV 以下では後者の脱離過程が主であるためエッチングイールドのイオン入射角に対する依存性は小さくなる。一方、SiF の脱離

過程は衝突連鎖による脱離が主となる。したがって、物理的スパッタと同様に表面近傍での衝突連鎖の発展に強く依存し、イオン入射角およびイオンエネルギーによって SiF の脱離量が変化する。また、SiF₄ の脱離過程は単純な熱励起による脱離ではなく、衝突連鎖で生成された反応前駆体が拡散過程を経た上で脱離反応が進行している。そのため、SiF₄ の脱離反応はイオン入射時から数百 μs 程度の時間遅れが生じる。この時間遅れは入射エネルギーに依存しており、拡散長がイオンによる衝突連鎖の深さ等に依存していると考えられる¹⁴⁾。500 eV 以下の低エネルギーの場合、表面における炭素の蓄積による a-C:F 膜の成長がエッチング反応を停止させてしまう。a-C:F 膜の成長はイオンに含まれるフッ素原子が増えるにともない抑制されるため、CF⁺イオンに比べて CF₂⁺ および CF₃⁺イオンによるエッチング反応が停止するエネルギーは低くなる。しかし、このフッ素による炭素の除去効果が、エッチング生成物であるシリコンフッ化物のようにフッ素の運動エネルギーに依存するかどうかに関しては明らかではない。

4. ま と め

プラズマエッチングの応用分野は拡大しており、様々な材料に対するイオンのイールド、エッチング生成物といった知見が必要となってきた。このような反応性イオンの基礎データの取得にはイオンビーム実験が有効である。単一種の反応性イオンビームを超高真空環境で被エッチング材料表面に照射することの可能な装置を開発した。本報告では、プラズマエッチングにおける反応性イオンの役割を SiO₂ エッチングにおける CF_x (x=1, 2, 3) イオンを例に紹介し、イオン種ごとのイールド、脱離物を明らかにした。このようなデータは質量分離イオンビーム装置を用いることで初めて取得することが可能となった。今後、このような基礎データを利用することで精密なエッチング形状予測も可能になると期待される。

また、エッチング反応を理解するために、エッチング生成物の角度分布および時間分布の測定が重要であることを示した。イオンのエッチング反応が、入射するイオンのエネルギーや角度に大きく依存し、エッチングイールドや脱離する生成物の組成および空間分布が変化することを初めて明らかにすることができた。エッチング反応に関するこのような詳細な知見により、反応を制御しプラズマエッチングの原理的な限界点を明らかにしていくことが可能となる。このことは微細化する半導体デバイスの加工技術開発およびナノテクノロジー技術としてプラズマエッチングの応用分野を広げるという観点から

みて重要であると考えられる。今後、広範な反応イオンの研究が求められる。

文 献

- 1) M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg: "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing" (Wiley-Interscience, New York, 2005).
- 2) M. Sekine: Appl. Surf. Sci. **192**, 270 (2002).
- 3) J.W. Coburn, H.F. Winters and T.J. Chuang: J. Appl. Phys. **48**, 3532 (1977).
- 4) J.W. Coburn and H.F. Winters: J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979).
- 5) K. Miyake, S. Tachi, K. Yagi and T. Tokuyama: J. Appl. Phys. **53**, 3214 (1982).
- 6) J.W. Butterbaugh, D.C. Gray and H.H. Sawin: J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1461 (1991).
- 7) K. Karahashi, K. Yanai, K. Ishikawa, H. Tsuboi, K. Kurihara and M. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1166 (2004).
- 8) K. Ishikawa, K. Karahashi, H. Tsuboi and M. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol. A **21**, L 1 (2003).
- 9) K. Yanai, K. Karahashi, K. Ishikawa and M. Nakamura: J. Appl. Phys. **97**, 053302 (2005).
- 10) Y.Y. Tu, T.J. Chuang and H.F. Winters: Phys. Rev. B **27**, 823 (1981).
- 11) R.A. Gottscho, C.W. Jurgensen and D.J. Vitkavage: J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2133 (1992).
- 12) X. Li, X. Hua, L. Ling, G.S. Oehrlein, M. Barela and H. M. Anderson: J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 2052 (2002).
- 13) C. Steinbrüchel: Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).
- 14) K. Karahashi: to be published.
- 15) R.A. Haring, R. Pedrys, D.J. Oostra, A. Haring and A.E. de Vries: Nucl. Instrum. Methods. B **5**, 476 (1984).
- 16) D.J. Oostra, A. Haring, R.P. van Ingen and A.E. de Vries: J. Appl. Phys. **64**, 315 (1988).