プラズマナノ加工における表面ラフネスとリップル形成機構

斧 高一・津田博隆*・中崎暢也・鷹尾祥典・江利口浩二

京都大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻 ☎ 615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂

(2013 年 7 月 14 日受付; 2013 年 8 月 23 日掲載決定)

Plasma Etch Challenges for Nanoscale ULSI Device Fabrication : Modeling and Simulation of Surface Roughening and Rippling during Plasma Etching of Si

Kouichi ONO, Hirotaka TSUDA*, Nobuya NAKAZAKI, Yoshinori TAKAO and Koji ERIGUCHI

Kyoto University, Graduate School of Engineering, Department of Aeronautics and Astronautics,
Kyoto-daigaku Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540

(Received July 14, 2013; Accepted August 23, 2013)

Atomic- or nanometer-scale surface roughness has become an issue to be resolved in the fabrication of nanoscale ULSI devices, because the roughness at feature sidewalls and bottom surfaces is responsible for the variability in transistor performance. This paper presents a numerical and experimental study of surface roughening during plasma etching of Si in Cl_2 , with emphasis being placed on modeling, analysis, and control of plasma-surface interactions concerned. A three-dimensional atomic-scale cellular model (ASCEM-3D) based on Monte Carlo (MC) algorithm exhibited nanoscale surface roughening and rippling in response to ion incidence angle onto surfaces. Experiments were conducted to demonstrate the validity of our ASCEM-3D model, and to investigate how to suppress and/or control the formation of surface roughness and ripples during plasma etching, where a classical molecular dynamic (MD) simulation for Si/Cl and Si/SiCl systems was also invoked to further understand atomistic mechanisms concerned.

KEYWORDS : plasma etching, surface roughening and rippling, line edge roughness, line width roughness, ULSI

1. は じ め に

プラズマを用いた微細加工（プラズマエッチング）は今日、ULSI（ultra large scale integration）や MEMS（micro electro mechanical system）デバイス作製など先端技術分野で不可欠のトップダウン微細加工プロセスである¹⁾。ULSI デバイスの素子や回路パターンの寸法（溝幅、線幅、孔径、柱径など）は現在 30~20 nm のレベルにあるが、今後数年の間に 10 nm レベルとなり、10 年後には数 nm のデバイスも視野に入る²⁾。

トランジスタ形成にかかわるプロセスにおいて、たとえば 10 nm 幅のゲート加工において許容される電極形状の加工寸法精度は 1 nm 以下である。また、厚さ 2 nm 以下と薄い下地ゲート絶縁膜を削らない高い選択性も求

められ、さらに、ゲート絶縁膜の下に広がる半導体基板の変質（ダメージ）層も 1 nm 以下に抑える必要がある。このように、10 nm レベルのエッチングには、原子 1~数個の原子層レベルの高い加工精度が不可欠となる³⁾。

プラズマエッチングには今後も引き続き、①微細パターンの加工性（形状異方性と寸法精度、材料選択性）、②損傷性（ダメージ）とともに、それらの③チップ・セルサイズレベルでの微視的な均一性（パターン密度・寸法・アスペクト比依存性）、④ウエハスケールの巨視的な均一性、および⑤大口径基板に対する生産性（プロセス速度、制御性、再現性）、の観点から不断の技術開発・改善が求められ⁴⁾、最近では、フィン型トランジスタ（fin-type field effect transistor, FinFET : 3 次元立体構造の電界効果型トランジスタ, Tri ゲートトランジスタともいう）、高誘電率（high- k ）ゲート絶縁膜やキャパシタ絶縁膜、メタル電極、低誘電率（low- k ）層間絶縁膜

E-mail : ono@kuaero.kyoto-u.ac.jp

* 現在 : (株)東芝, Present address : Toshiba Corporation

など、新しいデバイス構造^{5,6)}や材料⁷⁾への対応も求められる。

今後のナノスケールのプラズマエッチング技術の高精度化において、プラズマと表面との相互作用（以下、プラズマ・表面相互作用とよぶ）に関するより詳細で高度な理解と高精度な制御が一層重要となる^{8,9)}。ナノスケールではプラズマから基板表面に入射する反応粒子の数が少ない。たとえば、表面 1 nm^2 を深さ 1 nm 加工するに際して表面に入射するイオンは <100 個程度であり（後述）、プラズマ・表面相互作用の揺らぎが加工精度に影響を及ぼすことも考えられる。

本稿では、 Cl_2 プラズマによる Si エッチングにおいて生じる表面ラフネスについて、形成メカニズムのモデリングとシミュレーション、ならびにその実験検証に関する筆者らの最近の研究を紹介する^{8~15)}。 Cl_2 や HBr プラズマは、ULSI の多結晶 (poly-) Si ゲート加工や、結晶 (c-) Si 基板のフィン加工、シャロートレンチ加工などにおいて用いられる¹⁾。

2. プラズマエッチングにおける表面ラフネス

プラズマエッチングによって基板表面のラフネスは増大する^{16~22)}。ナノスケールの微細トランジスタ形成では、パターン底面のラフネスは底面の不均一性を生じ、底面のラフネスが大きいと、基板リセスやダメージによってトランジスタ間の特性ばらつきを生じる²³⁾。一方パターン側壁のラフネスは、ゲート電極などのライン端ラフネス (line edge roughness, LER) を生じ、LER が大きいと、ライン幅ラフネス (line width roughness, LWR: ライン幅の奥行き方向の変動) が大きくなり、ライン幅すなわちゲート長に関してトランジスタ間の加工寸法がばらつき、しきい値電圧などについてトランジスタ間の特性ばらつきを生じる^{5,24)}。さらに、3次元立体構造の FinFET では、フィンの上面と側壁表面にトランジスタのチャンネル（導電層）を形成するため、ゲート電極のみならずフィンの LER, LWR も問題となる^{5,6)}。

パターン側壁の LER は、リソグラフィー工程におけるエッチングマスクの加工精度（マスク側壁端の凹凸が被エッチング薄膜や基板のパターン側壁に転写される）や^{5,6,24)}、被エッチング薄膜の結晶粒界（パターン側壁に露出した結晶粒界がエッチングされ、その凹凸がパターン側壁底部に転写される）に依存する。Poly-Si ゲート加工²⁵⁾や c-Si フィン加工⁶⁾において、堆積性ガス (CF_4) や反応生成物の堆積性が比較的強いエッチングガス (HBr) の添加により側壁保護効果を増大して側壁ラフネス減少に至る。一方、LER など表面ラフネスは、プラズマと被エッチング表面との直接的な相互作用にも

要因があると考えられるが、プラズマエッチングにおける表面ラフネス形成のメカニズムの理解は十分でない。パターン側壁では特にマスク起因のラフネスとの峻別が難しい。

3. モデリング・シミュレーション

プラズマエッチングによる微細加工形状進展について、筆者らは、モンテカルロ (Monte Carlo, MC) 法をベースとした原子スケールセルモデル (atomic-scale cellular model, ASCeM) を開発し、2次元モデル (ASCeM-2D; 位置空間2次元・速度空間3次元) により、トレンチ加工における種々の形状異常や、加工特性のパターン幅依存性の発現メカニズムに関する研究を行ってきた^{8~11)}。しかし、ASCeM-2D モデルでは、表面ラフネスやパターン側壁の LER, LWR を再現できず、3次元モデル (ASCeM-3D; 位置・速度空間3次元) を新たに開発した^{12~14)}。

3.1 ASCeM-3D モデル

Fig. 1 に、ASCeM-3D モデルの模式図を示す^{13,14)}。被エッチング基板表面を、基板 Si 原子 1 個を中心を含む微小立方体セルに分割し、基板の上部空間も同じ大きさの微小立方体セルに分割して解析領域を構成する。ここで、ASCeM モデルを特徴づける微小セルの 1 辺は原子スケール $L = \rho_{\text{Si}}^{-1/3} = 2.7 \text{ \AA}$ であり ($\rho_{\text{Si}} = 5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ は Si 基板の原子密度)、エッチングに際してセルの変形はないと仮定する。解析領域の断面は一辺 50 nm の正方形で、基板は計算開始時 (at $t=0$) に平坦な表面を有し深さ 630 nm である (基板セル数 $185 \times 185 \times 2333 \approx 8 \times 10^7$)。基板表面のイオン入射位置での局所表面垂線 (lo-

Fig. 1. (color online). Schematic of our Monte Carlo (MC) based, three-dimensional atomic-scale cellular model (ASCeM-3D) for simulating the feature profile evolution during plasma etching. The simulation domain is a square 50 nm on a side with an initial depth of 630 nm , consisting of a number of small cubic cells of atomic size $L = 2.7 \text{ \AA}$. In the figure, θ_i is the ion incident angle on substrate surfaces, while θ is the local ion incident angle on local feature surfaces thereon.

Fig. 2. (color online). Time evolution of surface features of Si etched in Cl_2 plasma, simulated with ASCeM-3D for different ion incident angles of $\theta_i =$ (a) 0° , (b) 45° , (c) 75° , and (d) 80° . Inset is a schematic of the situations of surface features corresponding to the respective θ_i . Input parameters for simulation were: an ion energy $E_i = 100$ eV, ion flux $\Gamma_i^0 = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, and neutral-to-ion flux ratio $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0 = 100$, which are typical in high-density plasma etching environments.

cal surface normal) は、当該表面セルに関して周囲 $5 \times 5 = 125$ 個のセルにおける Si 原子の有無によって決め (modified four-point technique), イオンによるエッチング収率などの算出に供される (後述)。なお、この基板モデルは Si 結晶構造を考慮しているものでなく、ASCeM は基板の結晶性に依存する現象を再現することはできない。

Cl_2 , Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチングにおける入射反応粒子として、イオン (Cl^+), 中性の反応種 (Cl 原子), 保護膜形成堆積種 (反応副生成物: SiCl_x , SiCl_xO_y), 保護膜形成反応種 (O 原子) の 4 種類を考え、また被エッチング表面からの反応生成物 (SiCl_x , SiCl_xO_y) の脱離を考慮する。ここで、基板原子や入射・脱離粒子はすべて質点として扱う。粒子輸送に関して、解析領域の上部空間 (微細構造空間, 真空) でほかの粒子との衝突はなく、個々の粒子は微小時間 Δt ごとに一定の微小距離 L 動くとする。そして、粒子が存在する位置のセルが基板表面セルに隣接したところで、当該粒子は表面に到達し入射と判断する。また、水平方向には周期境界条件を課す。

ASCeM モデルでは、中性反応種の吸着と反射 (再放出), 化学的エッチング, イオン誘起エッチング, 物理的スパッタリング, 反応生成物・副生成物の表面への付着と堆積など種々の表面反応過程が考慮され、粒子輸送とともに、MC 法を用いて解析される。ここで、中性反応種の基板表面への吸着・再放出では、反応種の吸着は、表面セルあたり Cl 原子 4 個までとし、再放出は表面温度のもと等方的 (拡散反射) と仮定する。保護膜形成反応種の表面への吸着も同様であり、表面セルあたり O 原子は 2 個まで入る。反応生成物・副生成物の表面への付着・堆積では、Si 原子を中央に含む新たなセルを基板表面セルに隣接して加えることにより表面 (真空と基板との界面) の移動を表す。

さらに、イオンの基板表面での反射 (散乱) や内部への侵入を考慮する。入射イオンと基板原子との間の 2 体ポテンシャル (ZBL [Ziegler-Biersack-Littmark] 型) にもとづき、入射イオンの基板原子による古典的な弾性衝突過程を連続的に計算し、表面での反射や内部への侵入を表す。このイオンの表面散乱過程の取り扱いが ASCeM モデルのもう一つの特徴であり、表面への入射

エネルギー E_i (表面散乱する場合は、入射と反射のエネルギー差 $\Delta E = E_i - E_r$) と、局所表面垂線に対する局所入射角 (local angle of incidence) θ に基づき、表面からの反応生成物の脱離の確率、すなわちイオンアシスト反応によるエッチング収率とスパッタリング収率を算出し、基板表面セルを取り除くことにより表面の移動を表す。ここで、反応生成物の脱離も、表面温度のもと等方的と仮定する。

3.2 ASCeM-3D シミュレーション

Fig. 2 に、 Cl_2 プラズマによる Si エッチングにおいて、イオンの基板表面への入射角度が $\theta_i = 0^\circ, 45^\circ, 75^\circ, 80^\circ$ の場合について、表面形状の時間発展をシミュレーションした結果を示す^{13, 14)}。ここで、 $\theta_i = 0^\circ$ はパターン底面や上面の状況、 $\theta_i = 45^\circ, 75^\circ, 80^\circ$ はパターン側壁の状況に対応する。これらの計算では、イオン入射エネルギー $E_i = eV_{sh} = 100 \text{ eV}$ 、イオンの入射エネルギーと熱運動エネルギーとの比 $R = eV_{sh}/kT_i = 200$ ($kT_i = 0.5 \text{ eV}$)、イオンの入射フラックス $\Gamma_i^0 = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、中性反応種とイオンの入射フラックス比 $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0 = 100$ (圧力 10 mTorr 程度の高密度プラズマに相当)、中性粒子温度 $T_n = 500 \text{ K}$ 、基板表面温度 $T_s = 320 \text{ K}$ 、基板中の不純物 (ドーパント) 密度 $N_c = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (ほぼ non-doped Si) を仮定している。また、微細構造表面から脱離した反応生成物 (SiCl_x) がその側壁や底面へ再入射して付着・堆積する過程は付着確率 $S_q = 0.05$ として考慮しているが、プラズマから基板表面への酸素や反応副生成物の流入はないとしている ($\Gamma_o^0 = 0, \Gamma_p^0 = 0$)。

図において、(1) エッチング開始直後の微小な表面ラフネスは、いずれの入射角度 θ_i においてもランダムな凹凸である。時間の経過とともに、(2) $\theta_i = 0^\circ$ (垂直入射) ではランダムな凹凸が発達する、(3) $\theta_i = 45^\circ$ では、 $t > 5 \text{ s}$ あたりからイオン入射に直交する方向に伸長する凸構造が表れ、時間とともにリップル状 (波状) の周期構造が顕著になる (リップルの波長は $\sim 10 \text{ nm}$)、(4) $\theta_i \geq 75^\circ$ (斜入射) では、比較的早い時間から ($t > 1 \text{ s}$) イオン入射に平行な方向に伸長する細かいリップルが現れ時間とともに顕著になる、ことがわかる。さらに、(5) 表面ラフネスの大きさや形状ならびに周期構造は、イオン入射角度 θ_i とエッチング時間 t のみならず、入射エネルギー E_i 、中性反応種、反応副生成物 (SiCl_x)、酸素とイオンの入射フラックス比 $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0, \Gamma_p^0/\Gamma_i^0, \Gamma_o^0/\Gamma_i^0$ 、基板表面温度 T_s 、イオン入射角度分布 $\Delta\theta_i$ 、イオン表面散乱、などに依存する、こともわかった¹⁴⁾。

このようなイオン入射角度に依存する表面ラフネスの発現は、希ガスイオンビーム ($E_i = \text{数 } 100 \text{ eV} \sim \text{数 keV}$) と Si との相互作用において知られ、実験・理論両面か

Fig. 3. (color online). Time evolution of the (a) etch rate and (b) root-mean-square (RMS) surface roughness for different ion incident angles θ_i , derived from the simulations of Fig. 2.

ら機構解明にかかわる活発な研究が行われている^{26~28)}。また、応用的にも、イオンビームによるナノ構造形成法として関心が高い²⁸⁾。

一方、プラズマエッチングでは、パターン側壁におけるイオン入射が斜入射であり、イオン入射角度に依存するラフネスは LER, LWR とも深くかかわると考えられるが、実際のプラズマエッチングでは、マスク側壁端ラフネスに起因するパターン側壁ラフネスと、プラズマ起因の側壁ラフネスとの区別が難しいこと、また、平坦基板では、表面シースの存在のため基板表面へのイオン斜入射の実験が難しいことから、イオン入射角度に依存するラフネス形成に関する実験的・理論的研究は極わずかである^{19, 21, 22)}。

Fig. 3 に、Fig. 2 のシミュレーション結果から算出したエッチング速度と、表面の二乗平均 (root-mean-square roughness, RMS) ラフネスの時間発展を示す。図において、(i) ER はエッチング開始後すぐに定常値を示すが、RMS は、少しの誘導時間 (induction time, $t < 5$) の後、時間とともに発達することがわかる (RMS は、 $\theta_i = 0^\circ$ では $t < 20 \text{ s}$ 、 $\theta_i = 45^\circ$ では $t < 60 \text{ s}$ でほぼ定常、斜入射 $\theta_i \geq 75^\circ$ では $t > 120 \text{ s}$ 以降もまだ増大¹³⁾)。さらに、(ii) 斜入射 $\theta_i \geq 75^\circ$ においてイオン入射方向と平行に形成される深い溝 (たとえば、Fig. 2 (d), $\theta_i = 80^\circ$, $t = 20 \text{ s}$) は計算の再現性に乏しいこともわかった¹⁴⁾。深い溝形成の有無は、ASCeM における乱数 (確率過程) に起因すると考えられるが、実際のプラズマエッチングのパターン側壁でも同様な現象が生じていると推測される。

ASCeM は MC 法をベースとしたシミュレーションモデルであり、基板表面に入射する反応粒子のパラメータ (イオンや中性粒子の入射位置、角度、エネルギー) や反応粒子と基板表面との相互作用 (表面反応やイオン表面散乱過程) の決定に用いる乱数を通して、プラズマ・表面相互作用の揺らぎの効果が考慮されていることになる。先に述べたように、ナノスケールの表面に入射する

Fig. 4. (color online). Experimental setup for plasma etching using an inductively coupled plasma (ICP) reactor, including several plasma and surface diagnostics employed.

反応粒子の数は少ない (Fig. 2 において, 基板表面 $A = 1 \text{ nm}^2$ に入射するイオンの数は $\Gamma_i^0 A = 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, $ER = 100 \text{ nm/min}$ とすると, 深さ 1 nm 加工する時間 ΔT の間の入射イオンは $\Gamma_i^0 A \Delta T = 60$ 個)。したがって, エッチング開始直後の誘導時間の間のランダムな微小表面ラフネス形成は, ナノスケールでの入射反応粒子パラメータやその表面との相互作用の空間不均一性に依るもの (stochastic roughening) であろう。

しかし, その後のラフネスの発達や, イオン入射角度に依存するリップル形成に関するメカニズムの理解は, 揺らぎの効果も含めて未だ十分でない。前者に関しては^{16–21)}, 微小ラフネス表面でのイオン散乱, 中性反応種の再放出, 保護膜形成の効果, 一方後者に関しては^{19, 21, 22)}, エッチング・スパッタリング収率のイオン入射角度依存性, 中性反応種の表面拡散 (マイグレーション), イオンチャネリングの効果, などが議論されている。

4. 実験

Fig. 4 に, 誘導結合型高周波プラズマ (inductively coupled plasma, ICP) 装置 (チェンバー直径 25 cm , 高さ 25 cm . 基板ステージ直径 10 cm) を用いた Cl_2 プラズマによる Si エッチング実験の概要を示す¹⁴⁾。ここで, プラズマ生成の高周波 (radio frequency, rf) 電力 $P_{\text{ICP}} = 450 \text{ W}$ (13.56 MHz), 基板ステージの rf バイアス電力 $P_{\text{rf}} = 0 - 200 \text{ W}$ (13.56 MHz), Cl_2 ガス流量 $F_0 = 20 \text{ sccm}$, ガス圧力 $P_0 = 20 \text{ mTorr}$ であり, エッチングサンプルとして $\text{Si}(100)$ 基板を用いた (n 型, 比抵抗 $\rho \approx 10, 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$, 希フッ酸洗浄, $\text{RMS} \approx 0.11 \text{ nm}$)。エッチング時間 2 min (最初 10 s は $P_{\text{rf}} = 30 \text{ W}$ のブレイクスルーステップ) の後, 段差計 (stylus gauge) を用いてエッチング

Fig. 5. (color online). (a) Etch rates (ER s) of Si and SiO_2 and etch selectivity of Si over SiO_2 , and (b) root-mean-square roughness (RMS) of Si as a function of ion incident energy $E_i = V_p - V_{dc}$, experimentally obtained in ICP Cl_2 plasma etching of Si , where V_p is the plasma potential and V_{dc} is the dc self-bias voltage at the wafer stage. Also shown are the ER s and RMS s of Si at $t = 120 \text{ s}$, obtained through ASCEM-3D simulation of etching for different $E_i = 20 - 500 \text{ eV}$ with $\theta_i = 0^\circ$ (normal ion incidence) as shown in Fig. 2.

深さを測定し, エッチング速度 ER ($= \text{深さ} \div \text{時間}$) を算出した。また, 原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy, AFM) を用いて表面の二乗平均ラフネス RMS を測定した。実験では, 熱酸化膜基板 (SiO_2 厚さ 100 nm) も使い, Si/SiO_2 エッチング選択比も求めた。さらに, エッチング中のプラズマ状態を, 発光分光 (optical emission spectroscopy, OES), フーリエ変換赤外透過吸収分光 (Fourier transform infrared-transmission absorption spectroscopy, FTIR-TAS), 四重極質量分析 (quadrupole mass spectrometry, QMS) を用いて, また, 基板表面状態を, FTIR 高感度反射吸収分光 (FTIR-reflection absorption spectroscopy, FTIR-RAS) を用いてモニターし, 静電プローブを用いてプラズマの電子密度・温度, イオン密度, およびプラズマ電位 (V_p) を, 電圧プローブを用いて基板ステージの直流自己バイアス電圧 (V_{dc}) を測定した。

Fig. 5 に, ICP- Cl_2 プラズマエッチング実験により得られたエッチング速度 ER , 選択比, および表面ラフネス RMS のイオン入射エネルギー E_i 依存性を示す¹⁴⁾。図中, エラーバーは, 種々のエッチングサンプル (基板比抵抗, 洗浄プロセス) に対する実験データ点のばらつき

Fig. 6. (color online). Side views of the Si(100) surface after 2000 impacts of Cl and SiCl beams, together with the depth profile of Cl and Si atoms therein, obtained through classical molecular dynamics (MD) simulation of etching for Si/Cl and Si/SiCl systems with different beam energies of $E_i = 20 - 500$ eV and $\theta_i = 0^\circ$ (normal beam incidence). The simulation cell has a square $32.58 \text{ \AA}$ on a side with an initial depth of $26 \text{ \AA}$. Inset is the total coverage or areal density of Cl atoms therein.

を表す。ここで、基板表面へのイオン入射エネルギーは $E_i = V_p - V_{dc}$ として算定した。図において、 E_i の増大とともに、(1) エッチング速度 $ER(\text{Si})$, $ER(\text{SiO}_2)$ は増大し、選択比 $ER(\text{Si})/ER(\text{SO}_2)$ は低下する ($\infty \rightarrow 2.8$)、一方、(2) Si 表面ラフネス RMS は、 $E_i \approx 250$ eV あたりまで増加するが、 $E_i > 250$ eV では減少する、ことがわかる。

さらに、Fig. 5 に、ASCeM-3D シミュレーションにより求めた $ER(\text{Si})$, RMS (at $t = 120$ s) を示す。計算は、イオン入射角度を $\theta_i = 0^\circ$ (垂直入射)、イオン入射エネルギーを $E_i = 20 - 500$ eV としたものであり、そのほかの計算条件は Fig. 2、と同じである。実験と ASCeM-3D を比較すると、(3) ASCeM-3D は、 $ER(\text{Si})$ vs E_i ($E_i < 500$ eV) および RMS vs E_i ($E_i < 250$ eV) の関係を再現するが (ER , RMS は E_i とともに増大)、 RMS vs E_i ($E_i > 250$ eV) の関係は再現しないことがわかる。 $E_i > 250$ eV における RMS は、実験では E_i の増大とともに減少に転じるが、ASCeM-3D では増加し続ける。この比較により、(i) ASCeM-3D モデルはプラズマエッチングにおける低いイオン入射エネルギー条件下 ($E_i < 250$ eV) の 3 次元微細表面形状進展を再現できる、といえる。一方、(ii) 高いイオン入射エネルギー ($E_i > 250$ eV) において ASCeM-3D は実験を再現できない。図のシミュレーションに考慮されていない基板表面温度上昇の効果、中性反応種の表面マイグレーション、基板表面原子の再配置、プラズマから基板表面に入射する短波長光や反応副

生成物、などの影響が考えられる。

プラズマ中のエッチング反応副生成物の密度は、 E_i が増大すると ER とともに増大する¹⁴⁾。実際、Fig. 5 の実験条件下の FTIR-TAS 測定によると、反応副生成物とエッチングガス分子の密度比は、 $E_i > 300$ eV において $[\text{SiCl}_4]/[\text{Cl}_2] > 0.1$ に達する。しかし、ASCeM-3D において、副生成物 SiCl_x の入射フラックス Γ_p^0 を増大させると、 ER は減少し RMS は増大するが、実験における RMS vs E_i ($E_i > 250$ eV) の関係は再現できなかった。一方、QMS 測定 (ionizer switched off) によると、反応副生成物イオンとガス分子イオンの密度比は、 $E_i > 250 - 300$ eV において $[\text{SiCl}^+]/[\text{Cl}_2^+]$, $[\text{SiCl}_3^+]/[\text{Cl}_2^+] > 1$ であり、基板表面への入射イオンは SiCl^+ , SiCl_3^+ の方が多い状況になる。しかし、ASCeM において副生成物イオン SiCl_x^+ の入射を考慮することは、モデルの基本仮定 (基板セルが含む Si 原子は 1 個、セルは変形しない) を損なうことになり、現在のモデルでは不可能である。

Fig. 6 に、 Cl^+ , SiCl^+ イオンを Si(100) 基板表面に垂直入射した場合の古典的分子動力学 (molecular dynamics, MD) シミュレーション結果を示す ($E_i = 20 - 500$ eV, $\theta_i = 0^\circ$, after 2000 impacts)¹⁵⁾。シミュレーションセルの断面は一辺 $32.58 \text{ \AA}$ の正方形であり、基板表面の 1 層 (monolayer, ML) は 72 個の Si 原子を含み (6.7×10^{14} atoms/cm²)、基板は計算開始時に深さ $26 \text{ \AA}$ として 20 ML (1440 個) の Si 原子を含む。ここで、イオンは電荷のない高速中性粒子ビームとして扱い、Cl と Si との相互作用には、改良型 SW (Stillinger-Weber) ポテンシャルを用いる^{29,30)}。また、セル底部の Si 原子は固定、水平方向には周期境界条件が課されるが、エッチングの進展に応じて、セル底部から Si 原子層を継ぎ足し、Si 原子層 ~ 20 ML 程度を維持する。図において、Cl ビーム入射の場合、 E_i の増大とともに、表面反応層 (SiCl_x) 層の厚さが増大し、Si エッチング収量も増大する。一方、 SiCl^+ ビーム入射の場合、 $E_i < 300$ eV では SiCl_x 層の堆積が生じ、 $E_i > 300$ eV においてエッチングに転じる。上の Fig. 5 (b) に示した実験における Si 表面粗さ RMS vs E_i ($E_i > 250$ eV) の挙動 (E_i の増大とともに RMS 減少) は、イオン入射エネルギー E_i の増大に伴う入射イオン種の変化 ($[\text{SiCl}^+]$, $[\text{SiCl}_3^+] > [\text{Cl}_2^+]$) に起因すると考えているが、メカニズムの理解にはあと少しの解析が必要である。

5. ま と め

プラズマエッチングにおける表面ラフネスは、ナノスケールの微細デバイス作製プロセスにおいて、加工寸法のばらつきを生じ、素子間の特性ばらつきに至るため、

その形成機構の理解と制御法の構築が強く求められる。本稿では、 Cl_2 プラズマによる Si エッチングにおける表面ラフネス形成について、プラズマ・表面相互作用のモデリングとシミュレーション、ならびにその実験検証に関する筆者らの最近の研究を紹介した。ASCeM-3D シミュレーションから明らかになった基板表面へのイオン入射角度に依存して変化する表面ラフネスの様子（入射角の増大とともに、ランダムな凹凸→イオン入射に直行方向に伸長するリップル→イオン入射に平行方向に伸長するリップル）は、パターン側壁の LER, LWR の再現という実用的観点のみならず、ナノスケールでのプラズマ・表面相互作用の特徴（入射反応粒子の数が少ないことに基づく相互作用の揺らぎなどの影響）にかかわる機構解明という学術的観点からも興味深い。

ASCeM-3D により示された諸現象の実験検証と発現メカニズム理解に関する研究が、MD シミュレーションの支援の下現在進行中である。ASCeM-3D と実験とのラフネスの矛盾解明（高エネルギーイオン垂直入射の場合）、プラズマシースの制御による周期的リップル構造発現の実験実証（イオン斜め入射の場合）、ラフネスやリップルの時間発展のメカニズムに関する総合的理解、などである。さらに、これらの理解に基づき、従来の側壁保護効果に依らない表面ラフネスやリップルの制御法、ひいてはプラズマエッチングにおけるナノ加工精度向上のプロセス指針の構築を進めていきたいと考えている。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」の下で行われたものであり、津田博隆は日本学術振興会特別研究員（2011～12年度 DC2）であった。

文 献

- 1) H. Abe, M. Yoneda and N. Fujiwara : Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 1435 (2008).
- 2) International Technology Roadmaps for Semiconductors (ITRS) 2011 Edition [http://www.itrs.net]
- 3) K.J. Kanarik, G. Kamath and R.A. Gottscho : Solid State Technol. **55**, 3, 15 (2012).
- 4) 斧 高一 他 : プラズマ・核融合学会誌 **85**, 163 (2009).
- 5) K. Patel, T.-J. King Liu and C.J. Spanos : IEEE Trans. Electron Devices **56**, 3055 (2009).
- 6) E. Altamirano-Sánchez, V. Paraschiv, M. Demand and W. Boullart : Microelectron. Eng. **88**, 2871 (2011).
- 7) 岩井 洋 他 : “ナノエレクトロニクスにおける絶縁超薄膜技術—成膜技術と膜・界面の物性科学—” (エヌ・ティー・エス社, 2012).
- 8) K. Ono, H. Ohta and K. Eriguchi : Thin Solid Films **518**, 3461 (2010).
- 9) 斧 高一 : 化学工業 **61**, 457 (2010).
- 10) Y. Osano and K. Ono : J. Vac. Sci. Technol., B **26**, 1425 (2008).
- 11) H. Tsuda, M. Mori, Y. Takao, K. Eriguchi and K. Ono : Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 08JE01 (2010).
- 12) H. Tsuda, H. Miyata, Y. Takao, K. Eriguchi and K. Ono : Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08JE06 (2011).
- 13) H. Tsuda, Y. Takao, K. Eriguchi and K. Ono : Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 08HC01 (2012).
- 14) H. Tsuda, N. Nakazaki, Y. Takao, K. Eriguchi and K. Ono : Jpn. J. Appl. Phys. **53**, (2014), submitted.
- 15) 中崎暢也, 鷹尾祥典, 江利口浩二, 斧 高一 : 2013 年秋季第 74 回応用物理学学術講演会, 18a-C2-7.
- 16) R. Pétri, P. Brault, O. Vatel, D. Henry, E. André, P. Dumas and F. Salvan : J. Appl. Phys. **75**, 7498 (1994).
- 17) J.T. Drotar, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu and G.-C. Wang : Phys. Rev. B **62**, 2118 (2000).
- 18) G. Kokkoris, V. Constantoudis, P. Angelikopoulos, G. Boulousis and E. Gogolides : Phys. Rev. B **76**, 193405 (2007).
- 19) Y. Yin and H.H. Sawin : J. Vac. Sci. Technol., A **26**, 151 (2008).
- 20) M. Martina and G. Cunge : J. Vac. Sci. Technol., B **26**, 1281 (2008).
- 21) W. Guo and H.H. Sawin : J. Phys. D : Appl. Phys. **42**, 194014 (2009).
- 22) J.J. Végé and D.B. Graves : Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 045005 (2010).
- 23) K. Eriguchi, Y. Takao and K. Ono : J. Vac. Sci. Technol., A **29**, 041303 (2011).
- 24) X. Sun and T.-J. King Liu : IEEE Trans. Semicond. Manuf. **23**, 311 (2010).
- 25) J. Thiault, J. Foucher, J.H. Tortai, O. Joubert, S. Ladis and S. Pauliac : J. Vac. Sci. Technol., B **23**, 3075 (2005).
- 26) W.L. Chan and E. Chason : J. Appl. Phys. **101**, 121301 (2007).
- 27) T.K. Chini, D.P. Datta and S.R. Bhattacharyya : J. Phys. : Condens. Matter **21**, 224004 (2009).
- 28) S.A. Pahlovy, S.F. Mahmud, K. Yanagimoto and I. Miyamoto : J. Vac. Sci. Technol., A **29**, 021015 (2011).
- 29) H. Ohta, T. Nagaoka, K. Eriguchi and K. Ono : Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 020225 (2009).
- 30) T. Nagaoka, H. Ohta, K. Eriguchi and K. Ono : Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 070219 (2009).