ドライエッチング表面反応シミュレーション

浜 口 智 志^{*1}

Numerical Simulation of Dry Etching Surface Reactions

Satoshi HAMAGUCHI

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

(Received April 5, 2006, Accepted September 2, 2006)

1. はじめに

半導体デバイスは近年極めて高度化・微細化している。現在の半導体デバイスの製造工程では、半導体チップ上に、線幅100 nm以下の回路パターンを、数ナノメートルの精度で加工しなければならない。しかも、300 mm ウエハ全体に、この超微細加工を一樣に施す必要がある。これは、例えば、北海道の面積に相当する広さの平らな土地全体に、幅10 cm程の線を用いて、あらかじめ決められた複雑な模様を、位置や線幅に数ミリメートルのくずれもなく描くことを要求されているようなものである。この超微細加工技術は現在も急速に進歩しており、数年以内に、現在の量産技術で用いられている線幅の約1/3に相当する、32 nm 微細加工技術が実用化される。

当然のことながら、微細化がこのレベルに達すると、加工する基板や薄膜は、もはや、滑らかな表面をもつ「連続体」としての材料とは必ずしも見ることができない。このような微細な世界では、有限の大きさをもつ原子の集まりとしての物質構造が問題になる。特に、製造過程の精度を数ナノメートルの大きさに制御するということは、原子数個分の精度で加工を制御するということの意味し、既存の技術の延長で行う微細化には、そろそろ限界が見え始めている。更に、チップ上のトランジスタ等の電子素子（デバイス）の大きさ自体が非常に小さいため、その性能も、原子レベルの加工精度のばらつきに大きな影響を受けるようになっている。

プラズマプロセスに代表されるドライプロセス技術¹⁾は、半導体製造工程において極めて幅広く用いられている。プラズマプロセスは、リソグラフィーと同様、最先端の技術革新が常に要求される技術であるため、超微細加工技術全体の発展を牽引する極めて重要な基盤技術である。上述のように、原子レベルの加工精度が問題になるようになると、プラズマプロセスにおいても、プラズマから照射されるイオンや紫外線などによる加工表面に対するダメージが無視できなくなっている。そのため、エッチングに用いられるイオン照射のエネルギーは、微細化にともない低下する傾向にある。更に、プロセス効率を上げる目的で、プラズマの高密度が求められる一方、不要な反応性ラジカルを減少させるため、プラ

ズマの直接照射よりは、プラズマダウフローやパルス放電等、ラジカル（活性種）がある程度再結合した状態におけるプラズマが多用されるようになってきている。また、プラズマから照射される紫外線も、表面反応の効率化に寄与している可能性がある反面、プロセス上望ましくない放射ダメージを表面物質に与えている可能性もあり^{2,3)}、プラズマからの放射光の制御も、これからのプラズマプロセスでは、極めて大きな問題になると考えられる。

プラズマプロセスとは、プラズマから供給される化学反応性の高いラジカルと高い運動エネルギーをもつ照射イオンの相乗効果により、加工される物質表面近傍の厚さ数ナノメートルの領域で、熱平衡から極めて離れた非平衡状態で化学反応をおこす反応プロセスである⁴⁻⁶⁾。この数ナノメートルの厚さをもつ表面反応層は、見方によっては、プロセスによって物質表面に加えられたダメージ層でもある。かつて、半導体チップの微細化が現在ほど進んでいなかった頃には、製造プロセスの過程で生成されるダメージがデバイスの材料中に残っていても、ダメージ層の厚さがデバイス全体の大きさに比べて無視できるほど小さかったため、デバイスの性能にはほとんど影響がなかった。しかしながら、原子レベルの製造加工精度が必要とされる現在、プラズマプロセスにおいてかならず生成される表面反応層がダメージ層としてデバイスに悪影響を与えないようにするための工夫が極めて重要となっている。

本稿では、原子レベルでの制御が求められているプラズマプロセスにおける表面反応の性質について、その解析手法と最近得られた知見の概要を述べる。ここでは、プロセスプラズマに関するマクロな物理パラメータによる表面反応の解析ではなく、むしろ、プラズマ表面相互作用を原子レベルで理解するために、表面における非平衡化学反応を、数値シミュレーションとビーム照射実験を用いて解析する手法に着目する。

2. プラズマ表面相互作用

化学反応性の高いラジカル種を多く含むプラズマ（反応性プラズマ）の接する物質表面では、先にも述べたように、その最表面から数ナノメートルの深さにわたる物質の表層領域において、通常の熱平衡系では得られない特殊な化学反応がおこる。これは、高い運動エネルギーのイオンがプラズマから物質表面に照射され、イオンが侵入できる表層領域を中心

^{*1} 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)

に、物質を構成する原子が極めて高いエネルギー状態に励起されるからである。この方法によると、基板全体を高温に保つことなく、高い表面反応性が実現されるため、プラズマプロセスは、典型的な高効率「低温プロセス」である。

プラズマプロセスの表面反応機構は、熱平衡系における通常の化学反応とは大きく異なるため、その解析にも、新しい方法が必要である。そのような手法のひとつとして、原子・分子の運動を、数値シミュレーションを用いて調べることが有益である⁴⁻⁶⁾。通常のプラズマプロセスでは、多種多様なラジカルやイオンが物質表面に同時に供給されるため、実験的には、それらの複雑な相互作用の結果としての表面反応しか観測することができない。しかしながら、質量分離型のイオンビーム装置等⁷⁻⁹⁾を用いれば、特定のイオンやラジカルと基板表面の相互作用、すなわち、「反応の素過程」が解析可能となる。一方、数値シミュレーションでは、特定のイオンやラジカルが表面に入射された際の表面近傍の原子のダイナミクスが解析できるため、数値シミュレーションとビーム実験の結果を比較検討することにより、表面反応の素過程としてのプラズマ表面相互作用のより深い理解が可能となる。現実のプラズマプロセスでは、多種のイオンやラジカルが表面に同時照射されるため、その表面反応は、上述の反応の素過程の組み合わせとして理解される。

3. 分子動力学 (MD) およびモンテカルロ (MC) シミュレーション

プラズマ表面相互作用の数値解析には、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) シミュレーションおよび、それと組み合わせたモンテカルロ (Monte Carlo: MC) シミュレーションが適している。まず、MD シミュレーションについて述べる。

MD シミュレーション¹⁰⁾とは、ニュートンの運動方程式を解くことによって、原子の運動を解析する数値シミュレーションのことである。MD シミュレーションは、大きく分けて二種類あり、ひとつは第一原理 MD シミュレーション、もうひとつは古典的 MD シミュレーションとよばれる。第一原理 MD シミュレーションとは、その名の通り、第一原理、つまり、量子力学に基づいて電子状態を計算することによって原子間の力を求める MD シミュレーションを指す。一方、古典的 MD シミュレーションとは、原子間の力は原子間の相対位置のモデル関数としてあらかじめ指定されているシミュレーションである。このため、第一原理 MD シミュレーションでは、原則として、計算に経験的パラメータなどが入らず、原子間に働く力を、どのような原子種や原子配位においても評価できるという利点があるが、その分、古典的 MD シミュレーションに比べると、膨大な計算時間を必要とするという欠点がある。また、多数の電子を含むシュレーディンガー方程式の数値解は、一般には、様々な近似を用いずには得ることができないため、実際には、第一原理計算による原子間相互作用の計算精度にも限界がある。一方、古典的 MD シミュレーションでは、原子間の力を表すモデル関数の精度が常に問題となり、そのため、シミュレーションで得られた結果がどこまで信用できるか明確でない場合も

あるという欠点はあるが、その反面、力の計算負荷が小さく、多数の粒子を用いた計算結果の統計解析が可能となり、多くの場合、系のマクロな性質を比較的良い精度で評価できるという大きな利点がある。

MD 法を用いたエッチングや堆積のシミュレーションでは、適当な数（通常数千個程度）のシミュレーション粒子（原子）を適当な形状にならべて基板材料を構成する。図 1 は、室温で熱平衡状態にある、二酸化シリコン (SiO_2) 結晶膜の表面部分、約 2 nm 四方、深さ約 5 nm の直方体を切り出した部分のモデルである¹¹⁾。ここで大きな粒子が Si 原子、小さな粒子が酸素原子を表しており、図中の球の大きさは対応する原子の大きさに比例している。無限に広い表面の一部であることを近似的に表すため、境界条件として、水平方向に周期境界条件を課す。この直方体の「基板」の上部から、ある指定した運動エネルギーと入射角をもつ原子やラジカル等を衝突させる。入射粒子が表面と衝突する位置は乱数を用いてランダムに決める。入射原子と基板原子の衝突により、表面から飛び出す粒子の数、種類、エネルギー、角度などの情報に関して、数多くの衝突を繰り返して平均をとることにより、観測可能な物理量を得ることができる。平均として、入射した粒子より多くの粒子が「基板」から放出されればエッチングとなり、少なければ堆積となる。なお、入射粒子の衝突により、シミュレーション中に「基板」全体が動いてしまわないように、通常は、「基板」の最下層の原子の位置は固定する。また、入射粒子が「基板」を突き抜けるようなことがないように、「基板」を構成する粒子数は十分に大

図 1 エッチングシミュレーションのターゲットとして用いた SiO_2 基板。現実の SiO_2 基板表面から、一辺約 2.2 nm の矩形部分を、ある程度の深さ切り出したものと解釈する。シミュレーションに際しては、水平方向に周期境界条件を課し、また、最下層の原子層は固定する。大きな白い球が Si 原子、小さな黒い球が酸素原子を表す¹¹⁾。

きくなくてはならない。更に、入射と「基板」との衝突によって生じる音波は、水平方向の周期境界条件による伝播や、「基板」最下層の固定境界条件による反射により、粒子の入射地点に戻ってくるが、この音波による「基板」表面の擾乱が、スパッタリングイールドなどに影響しないように、「基板」の大きさを十分に大きく保つことも重要である。

MDシミュレーションで原子の運動を追跡するためには、1フェムト秒 (fs) より十分に小さな時間分解能で運動方程式を積分する必要がある。このため、例えば、図1のすべての原子の運動を、物理的な時間にして数マイクロ秒 (μs) 以上の間、MDシミュレーションで直接追跡するのは極めて困難である。一方、実際のプラズマプロセスでは、図1のような、数ナノメートル四方の小さな領域には、平均してミリ秒に一入射程度の割合でしかイオンが入ってこない。したがって、数千回のイオン入射プロセスを直接MDシミュレーションで解析することは、現実的な計算時間内では、不可能である。そのため、通常のイオン入射MDシミュレーションでは、イオンが一回入射した後、ピコ秒程度の時間内にそのイオン入射による表面原子の擾乱はおさまリ、その後は、次のイオン入射まで基本的に何もおこらないと仮定する。すなわち、イオンが一回入射した後、ピコ秒程度の時間だけ、MDシミュレーションを通常通り (具体的には、全エネルギー、体積、粒子数一定の条件下で) 行い、そこで必要なデータを記録した後、次にイオン入射を行う。当然、イオンの入射ごとに「基板」の温度が上昇するので、次のイオン入射前に、系の温度を指定の温度 (通常室温) に強制的に下げ、系を熱平衡状態に戻す操作が必要である。この一連の作業を繰り返すことによって、図1で与えられた程度の大きさの「基板」に、例えば、1000発 (入射量にして、約 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) 程度の入射を行い、系が十分なイオン入射により「定常状態」になったことを確認した後、蓄積したデータの平均をとることによって、実験的に観測可能な物理量を数値シミュレーションから評価する。入射エネルギーが高いと、 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 程度の入射量では、定常状態に到達しない場合もあり、その場合は、より多くの入射が必要である。また、後の具体例で述べるように、ビーム入射の最中に、表面に原子等が堆積して表面状態が変化していく過程に興味がある場合は、その移行過程における各種物理量を、入射量 (イオン注入量) の関数として評価することもある¹²⁾。

さて、上述のシミュレーション手法では、それぞれのイオン入射の直前に、系を急速冷却して所定の基板温度に戻し、次のイオン入射に備えるが、これにより、表面原子の配位が不安定な形状になっていても、その運動はそのまま「凍りついた」状態になってしまい、本来、次のイオン入射までの、ミリ秒程度の時間で「ゆっくり」とおこる熱緩和運動が省略されてしまっている。熱緩和によって緩やかに進行する系の安定化プロセスは、上述したように、MD法による直接計算では、計算時間がかかりすぎて現実的なシミュレーションを行うことができないが、何らかの別の方法で、ある程度の近似計算を行う必要がある場合も多い。例えば、イオン入射の衝撃により、衝突直後に表面から脱離する原子もあるだろうが、不安定な配位で物質表面近傍に残る原子もあるかもしれ

ない。このような原子は、基板表面の他の原子と弱く結合しており、ある一定の確率で、ミリ秒程度の時間の間に表面を熱脱離する可能性がある。一方、イオン衝突によって荒れた物質表面が、表面拡散により、ある程度平坦化する可能性もある。このような、熱緩和過程に起因する表面の原子構造の変化により、次のイオン入射時におけるスパッタリングイールドが変る可能性もある。

熱緩和の過程を、簡単に模擬する方法として、筆者らは、モンテカルロ (MC) シミュレーションを採用した^{13,14)}。Metropolis¹⁵⁾らによって考案されたこの方法は、与えられた温度の熱平衡状態における原子の位置座標の分布を導くもので、具体的には以下のような操作を行う。まず系の原子をひとつずつ順番に選び、選ばれた原子の位置を、ある乱数の組によって選ばれた方向に、一定距離移動する。このとき、系全体の位置エネルギーが低下すれば、この原子の新しい位置は、系をより安定化するものとして、採用する。もし、系全体のエネルギーが低下しなければ、上昇したエネルギーを ΔE とおき、更に、0 から 1 の間の一様乱数 $x (0 \leq x \leq 1)$ を発生させ、 $x < \exp(-\Delta E/k_B T)$ であれば、この原子の移動を採用し、そうでなければ、原子の位置をもとに戻す。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は系の温度である。その作業が終わった後、次の順番の原子を選んで、同様の操作を行う。MCシミュレーションを効率化するために、大体、二回に一回の割合で原子の移動が採択されるように、原子の移動距離などのパラメータを経験的に選択する。系の原子すべてに対して、一通り、上述の操作を行うことを、MCの一サイクルとよぶことにすると、筆者らの経験では、多くの場合、百から数百サイクルのMC操作で、系全体のエネルギーが十分に下がってほぼ一定値に近づく。したがって、熱緩和過程が重要と考えられるプロセスに対しては、MDシミュレーションの各イオン入射の前に、MCシミュレーションを十分なサイクル数だけ行い、系の熱緩和過程を実効的に模擬する。

ここまで述べたのは、イオンビームが入射され、物質表面の原子と衝突するシミュレーション手法だが、実際のプラズマプロセスでは、イオンで入射される粒子数よりもはるかに多くの、電氣的に中性で (気体温度に相当する) 低い運動エネルギーをもつ各種のラジカルが、物質表面に常時到達している。表面に到達する中性ラジカルフラックスとイオンフラックスの比は、当然、プロセスに用いるプラズマのパラメータに依存するが、典型的には、数百から数千に達し、基板表面は、通常、そのようなラジカル種で埋め尽くされる。MDシミュレーションでは、イオン入射にさきだって、多数の遅いラジカル種を表面に入射することで、このような状況を模擬的に作り出すことができる。

4. 古典的原子間ポテンシャル関数

さて、前節に述べたMDおよびMCシミュレーションを行うためには、対象とする系を構成する原子間ポテンシャルを準備しなければならない。ここでは、紙面の都合で、後述するシミュレーションに用いられている原子間ポテンシャルモデルについて、詳しく述べることはできないが、一般に、古典的原子間力モデルの例は、様々な文献に与えられてい

る¹⁶⁾。ただし、現状では、半導体プロセスで用いられる材料や化学反応に関与する原子に対する古典的原子間ポテンシャルモデルが存在しない場合も多い。したがって、MD/MCシミュレーションを行うためには、原子間ポテンシャルモデルから構築する必要のある場合も多い。

なお、一般に、同じ元素であっても、イオンと中性原子では、当然、その相互作用も異なる。したがって、入射ビームがイオンであるか、中性種であるかで、MDシミュレーションにおいては、それぞれ対応する原子間力モデルを用いるべきであるが、本稿で紹介するシミュレーション例においては、計算や解析を単純化するため、イオンに対しても、中性種の原子間相互作用ポテンシャルを用いている。言い換えると、本稿では、イオンビーム-物質表面相互作用は、中性原子ビーム-物質表面相互作用で近似できると仮定する。例えば、シリコンのように電気伝導性がよい物質表面にイオンが入射する場合は、その衝突直前に物質表面と入射種との間で電子の急速な移動がおこって、入射種は中性種として表面に衝突するので、この仮定でも無理がないと考えられている。しかし、物質表面の電気伝導度が低く、また、表面が帯電していれば、この限りではない。

一般的に、反応性プラズマにおける表面反応を解析するためには、原子間力のモデルとして、三体以上の多体相互作用を必要とする。よく知られている二体相互作用の例としては、クーロン力やレナード・ジョーンズ力などがあるが、これらの力はいずれも二つの粒子の相対位置座標のみの関数で与えられる。これに対して、N体の多体相互作用とは、N個の粒子が集まってはじめて現れる力であり、それらの相対位置の関数として与えられる。例えば、Si原子は通常4本の共有結合手をもつが、その二つの結合手の間の角度は、最も安定な状態で約 109° である。Siが他のふたつの原子と2本の共有結合を作る場合、系のエネルギーはこの共有結合間の角度にも依存する。つまり、Siを含む系の現実的な原子間力をモデル化するためには、この角度依存する力も考慮に入れる必要があるが、角度はそれを構成する三つの原子の相対位置で決まるため、少なくとも三体以上の相互作用を考慮する必要がある。

また、上述の多体ポテンシャルを用いた共有結合モデルに加えて、表面における物理吸着を表す、弱い到達距離の長いVan der Waals力を、原子間の二体力と近似してシミュレーションに導入する場合もある。特に、有機ポリマーの堆積プロセスには、Van der Waalsを導入することが必要不可欠である^{12,17)}。

古典的MDシミュレーションに用いられる原子間力モデルは、通常、安定な原子配位近傍に対して原子間の力を精度良く表すように構成される。しかし、あらゆる可能な原子配位に関して正しい力を表すような原子間力モデルを構成するのは、特殊な原子を除けば、一般にはほぼ不可能である。通常の原子間の相互作用エネルギーは数eVであるため、室温から数千度程度の熱平衡系における化学反応の性質は、原子間相互作用ポテンシャル関数に極めて敏感に依存すると考えられる。そのため、本質的に誤差を小さくすることが難しい古典的原子間力ポテンシャルモデルを使う限り、MDシミュ

レーションでは通常の温度における熱平衡系の化学反応を正確に表現することは極めて難しいと予想される。一方、我々が興味の対象としているプラズマ表面相互作用の非平衡表面化学反応では、数十から数百eVで入射する粒子が、基板原子と衝突することによって、基板表面で原子間の共有結合のつなぎかえがおこる。このようなつなぎかえは、低温プロセスでは、通常、衝突のインパクトの瞬間とっていいほど短い時間（数十から数百フェムト秒程度）で、その大部分が決まる。そのため、このような条件下では、結合のつなぎかえ（即ち、化学反応）は、原子間相互作用ポテンシャルの形状の詳細にあまり依存せず、原子間相互作用ポテンシャルを特徴付ける基本的なパラメータ、例えば、結合エネルギーや結合距離などにより、化学反応の性質の大半が決まる可能性が高い。このような意味で、熱平衡系よりもむしろ高いエネルギー状態における非平衡系において、古典的MDシミュレーションはより有効であると考えられる。

5. SiO₂ エッチングプロセス

酸化膜（二酸化シリコン膜）は、半導体チップ上のデバイスや回路を構成する極めて重要な材料である。ここでは、多層配線間の絶縁膜（層間絶縁膜）としての酸化膜のエッチングプロセスにおける表面反応について議論する。現在広く用いられている配線の作製プロセスであるデュアルダマシンプロセスでは、まず、基板上に絶縁膜としての酸化膜を成膜して、それをエッチングすることにより、溝（トレンチ）や貫通ビア用の孔等を形成し、これらに銅めっきを施して導線を作製することにより、一層の配線構造を形成する。このような酸化膜のエッチングプロセスには、通常、フロロカーボンのプラズマが用いられ、プラズマから照射を受ける酸化膜の表面には、 C_xF_y を始めとする各種の原子・分子・ラジカル種がプラズマから同時照射される。このエッチングプロセスを詳しく理解するために、Fや CF_x ($x=1, 2, 3$)等、特定のラジカルイオンビームによる酸化膜のエッチングイールド（スパッタリングイールド、即ち、一入射あたり、表面から脱離するSiの数）が、エネルギーの関数として、Karahashi⁸⁾らによって、実験的に詳細に調べられている。更に、同じラジカルイオンビーム入射実験により、特にビームの入射初期において、エッチングイールドが、イオンビームの入射量（dose量、フルエンス、注入量などともよばれ、通常、単位面積当たりの入射した原子や分子の数で定義される）に依存して変化することが、Ishikawa⁷⁾らにより、報告されている。具体的には、清浄な酸化膜表面に対するCFラジカルの低エネルギー入射の場合、入射されるFにより、Siのエッチングが進行するものの、同時にC原子が表面に堆積し、その堆積量が十分な量に達すると、ついには、基板表面にフロロカーボンポリマーが堆積し、Siのエッチングがおこらなくなることが実験的に示された⁷⁾。

図2は、MDシミュレーションにおいて、100 eVの十分な量のCFラジカルを、SiO₂結晶基板に入射して得られた表面状態の図である。大きな白い球がSi、小さな白い球がO、灰色の球がF、そして黒い球がC原子を表している。この図からは、表面にフロロカーボンの膜が堆積しており、

図2 100 eVのCFラジカル(イオン)ビームを、図1のようなSiO₂基板に十分な量照射した後の表面状態。MDシミュレーションの結果、大きな白い球がSi原子を表し、小さな白い球がO、黒い球がC、灰色の球がF原子を表す¹⁷⁾。

SiO₂との界面辺りには、F原子の比較的多い層があることがすぐに見て取れるが、各層における原子組成を詳しく調べると、上層部には、確かにフッロカーボンの膜が堆積しているものの、SiO₂との界面辺りには、Si, O, F, Cが混在した層が存在している。CFの入射エネルギーが十分高いときには、フッロカーボン膜の堆積はおこらずにSiO₂のエッチングが進行するが、このとき、物質表面には、上述のSi, O, F, Cの混在層が存在し、この層の内部で、SiO₂のエッチング反応が進行している。この層は、先に述べた表面反応層に対応する。

フッロカーボンプラズマを用いたSiO₂エッチングプロセスでは、プラズマの条件により、このフッロカーボン膜の生成具合が変化し、SiO₂のエッチング率も大きく変化する。Tatsumiらは、Ar希釈したC₄F₈ガスによる二周波容量結合型プラズマ(CCP)装置による実験結果に基づいて、SiO₂エッチングプロセスのマクロなモデル化を行った¹⁸⁾。そのモデルでは、SiO₂のエッチング率(ER :単位時間にエッチングされるSiO₂の量を膜厚で表示したもの)は、SiO₂膜の表面単位面積に単位時間あたり到達するF原子の数(つまり、F原子フラックス) Γ_F に比例すると仮定される。また、SiO₂膜の表面に到達するF原子ひとつに対して、表面から取り除かれるSiO₂膜中のSiの原子の数(即ち、イールド)を Y と書くと、一般に、イールド Y は、SiO₂表面に対するイオン衝撃のエネルギー V に依存するので $Y=Y(V)$ とか

け、したがって、 $ER \propto Y(V)\Gamma_F$ の関係が成り立つ。また、フッロカーボン膜が厚さ d でSiO₂表面上に堆積している場合は、フッロカーボン膜の表面に運動エネルギー V で入射するイオンは、その膜中を通過して真のSiO₂表面に達するまでに減速し、SiO₂とフッロカーボン膜の界面における実効的な入射エネルギー V_{eff} が、 d と V の関数 $V_{eff}=V_{eff}(d, V)$ と与えられるとすれば、フッロカーボン膜堆積のあるSiO₂のエッチングイールドは、前出のイールドの式を用いて、 $Y=Y[V_{eff}(d, V)]$ で与えられるというスケーリング則を提案した¹⁸⁾。このマクロレベルのスケーリング則は、まだ、ビーム実験やMDシミュレーションなど、ミクロレベルの解析から十分な検証がなされていないが、その実用性と分かりやすさから注目されており、こうしたスケーリング則で用いられる実験値から決定されるパラメータを、より基礎的な原理から決定するという観点からも、SiO₂エッチングプロセスのより詳細な原子レベル解析が求められている。

6. 有機ポリマーエッチングプロセス

半導体チップ内の回路における伝達信号の遅れを軽減する方法のひとつとして、絶縁膜の誘電率を下げる研究が進められている。従来使われてきたSiO₂(比誘電率が約4)のかわりに、より誘電率の低い材料候補のひとつとして、各種の有機ポリマー材料がある。これらの材料がSiO₂に取って代わることができるかどうかは、その材料の力学的強度、化学的安定性など、誘電率以外の様々な要因を考慮して決定されるが、そのような性質のひとつとして、高精度のエッチングプロセスが可能かどうかという点も重要である。

通常、有機ポリマーのドライエッチングには、水素や窒素を含むプラズマが用いられる。一口に有機ポリマーといっても、低誘電率層間絶縁膜材料の候補としての有機ポリマーだけでも、その化学構造の違いにより、極めて多数の種類があるが、実験的に、エッチング特性の材料依存性は、あまり強くないことが知られている。これは、多くの低誘電率層間絶縁膜材料用有機ポリマーが、ベンゼン環の連鎖をその基本構造としてもつ点にあると考えられ、エッチングの基本的な機構が、ベンゼン環の崩壊をとまなう現象にあると予測される。

そこで、筆者の研究グループでは、ベンゼン環が単純に直線状につながった有機ポリマーであるポリパラフェニレン(PPP)の結晶(Van der Waals力により弱く結合した結晶)を「基板」のモデルとして用いて、この基板に、水素や、窒素、炭化水素、窒化水素などの分子やラジカル種を照射するMDシミュレーションを行った¹²⁾。

図3は、PPPの基板に50 eVのC原子を垂直入射した際の表面状態を表しており、アモルファス状の炭素膜が堆積しているのが分かる¹²⁾。ここで、白い球がC原子、黒い球がH原子を表す。また、図1, 2と異なり、ここでは、原子間の共有結合を、球をつなぐ棒として表現しており、その太さが結合の次数(単結合、二重結合など)を表現している。ここに用いたPPPのモデル「基板」も、図1と同様、初期には、室温で熱平衡状態にあり、ベンゼン環のつながったポリマー構造が水平に置かれて、水平方向には周期境界条件が課せられている。

図3 MDシミュレーションにより得られた、有機ポリマー（PPP）の基板に50 eVのC原子を垂直入射した際の表面状態。アモルファス状の炭素膜が堆積しているのが分かる。ここで、白い球がC原子、黒い球がH原子を表す。なお、ここでは、原子間の共有結合は、球をつなぐ棒として表現されている¹²⁾。

図4 MDシミュレーションにより得られた、有機ポリマー（PPP）の基板に、50 eVの水素分子H₂を垂直入射した際の表面状態。水素分子は衝突と同時に解離し、水素原子がベンゼン環の多重結合を切り、表面が水素化されている¹²⁾。

図4は、同様に、PPPの「基板」に、50 eVの水素分子H₂を垂直入射した際の表面状態を表している¹²⁾。水素原子によりベンゼン環の結合がきれて、表面が極めて「粗く」なっている様子が分かる。水素原子は、このような化学的作用により基板物質の性質を変化させるが、質量が小さいため衝突の運動量が小さく、したがって、この入射エネルギー程度では、ポリマー鎖を切る（エッチングする）までには至らない。

これらに対して、メタンCH₄を同じエネルギーで入射すると、入射により供給されるH原子が基板のベンゼン環を化学反応で破壊すると同時に、重いC原子による衝撃で、基板のエッチングが進行する。当然、基板表面に十分なH原子が供給されて、基板が十分に壊れやすくなるとエッチング反応は進行しないので、エッチングイールドは、一般に、入射粒子の注入量（dose量、即ち、単位面積当たりの入射回数）に依存する。図5は、MDシミュレーションからもとめた、C、H₂、およびCH₄を50 eVでPPP表面に入射したときのC原子の正味のスパッタリングイールドの注入量依存性をプロットした図である¹²⁾。ここで、正味のスパッタリングイールドとは、各入射あたりに表面から正味に出てくる炭素原子の数を表す。H₂入射の場合は、通常のスパッタリングと同じ定義で、水素1分子（H₂）入射に対して、平均的に表面から脱離するC原子の数であるが、CおよびCH₄の入射に際しては、それぞれの入射ごとにひとつのC原子が基板に供給されているので、Y_C=0が、入射に際してひとつのC原子が表面から飛び出すことを意味し、正味

図5 MDシミュレーションにより得られた、メタン(CH₄)、水素分子(H₂)、炭素(C)を50 eVでPPP表面に入射した際の、炭素原子(C)に関する正味のスパッタリングイールドのdose量（単位面積当たりの入射回数；注入量）依存性。H₂入射ではエッチングはほとんどおこらず、また、Cの入射では、100%近い付着確率で、入射されたC原子が堆積しているのに対し、CH₄の入射では、の注入量で、ほぼ定常なエッチングの状態に至っている¹²⁾。

に、エッチングも堆積もおこっていない状態を表す。つまり、 $Y_C = N_C^{\text{out}} - N_C^{\text{in}}$ で定義され、ここで、 N_C^{out} および N_C^{in} は、各入射で表面から脱離するC原子の数と表面に供給されるC原子の数を表す。この図の各点は、そのx座標が表す注入量

の前後で $4.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ にわたる入射量に対するイールドの平均値を表している。

なお、実際のMDシミュレーションにおいて、ポリマー表面のエッチング率が高い場合は、時々、偶発的に大きなポリマーの塊が取れることによるエッチングの寄与が無視できない場合が多い。このため、MDシミュレーションに用いるような数ナノメートル四方の「基板」表面上でイールドの注入量依存性を見ると、統計的なばらつきが極めて大きくなる。そこで、図5の場合でも、 CH_4 入射の場合には、物理的に同じ条件での CH_4 ビーム入射を、異なる乱数列の発生を用いて、5通りの異なるMDシミュレーションを行って得られた結果の平均値を示している。(Cや H_2 入射ではこのようなばらつきは観測されない。)3.でも述べたように、MDシミュレーションでは、入射粒子が表面と衝突する位置を乱数を用いてランダムに決めているため、異なる乱数列を用いることにより、マクロな物理条件では同じであるが、 CH_4 分子の衝突する位置の選択が異なる衝突過程を調べることができる。実験的に観測されるイールドはこのような異なる衝突過程の平均値である。

図5から分かるように、 H_2 入射ではエッチングはほとんどおこらず、また、Cの入射では、100%近い付着確率で、入射されたC原子が堆積しているのに対し、 CH_4 の入射では、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の注入量で、定常的なエッチングの状態に至っているのが分かる。このように、H原子が基板の炭素原子の結合を切るという化学的作用に対して、重いC原子が基板に衝突するという物理的作用(運動量輸送効果)の相乗効果で、エッチングイールドが上昇していることがこの図から分かる。前節の SiO_2 エッチングシミュレーションでは、同様の化学的效果はFとCによって担われ、Fは SiO_2 基板のSiと結合し、一方、Cは基板のOと結合して、脱離する。フロロカーボンプラズマの場合、Arガスで希釈することにより、CやFより質量の大きなArイオンが表面衝突を通して、基板表面への運動量供給を担うことにより、より効率的にエッチングが進行する^{19,20)}。

7. 今後の展開

本稿では、 SiO_2 エッチングと有機ポリマーエッチングの例を用いて、原子レベルシミュレーション手法のひとつである、古典的MDシミュレーション解析がどのように用いられるかを概観した。古典的MDシミュレーションでは、原子間ポテンシャルをあらかじめモデル化するため計算速度が速く、各種物理量の統計処理という、第一原理MDシミュレーションではできない処理が可能となるという大きな利点がある。しかし、計算速度が速いとは言っても、時間スケールのもっと長い熱的緩和の直接シミュレーションは、古典的MDシミュレーションでも計算時間がかかりすぎる。そこで、熱緩和過程を模擬する手法としてのMCシミュレーションを紹介した。本稿では紙面の都合で紹介できなかったが、反応性スパッタリング堆積法などによる成膜プロセスの原子レベルシミュレーションでは、物質表面の熱的緩和過程を何らかの形でシミュレーションに取り入れないと現実的な成膜プロセスが模擬できないという問題がある。実際、この

ようなプロセスのシミュレーション手法として、MDシミュレーションと組み合わせたMCシミュレーションが有効であることが示されている^{13,14)}。

近年の半導体デバイスの微細化により、実際に興味の対象となる物理系の大きさが、原子レベルシミュレーションで直接計算できる領域の大きさに近づいてきている。先に述べたように、プラズマからのイオン照射によるダメージの領域は、数ナノメートル程度の深さの層に限定され、それは、MDシミュレーションで容易に計算されるが、そのようなダメージが実際のデバイスの性能にも影響を与える可能性があるという点で、MDシミュレーションの工学的応用分野が広がりつつある。

こうした実用上の背景から、今後は更に、より高度なMDシミュレーションが求められるようになって考えられる。例えば、プラズマから照射される紫外線は、そのエネルギーによっては、基板原子の共有結合を切るが、これとイオン照射の相乗効果により、エッチングイールドが大きく上昇する可能性がある。MDシミュレーションに、この光照射の効果、原子間ポテンシャルの励起状態への遷移という形で取り入れるのは、今後の大きな課題である。一方、本稿では、特定の入射ラジカルと基板表面との素反応をMDシミュレーションやビーム実験を通して明らかにすることに着目したが、実際のプラズマプロセスでは、プラズマから多種のイオンや中性ラジカルが照射されるため、多数の異なる素反応が同時に表面でおこる。その際の表面のエッチングイールドは、それを構成する各素反応のエッチングイールドの和になるとは限らない。このような非線形効果がどのような物理的過程によって引き起こされるかも、実用上重要な課題である。急速に発展する半導体プロセス技術に関連して、基礎科学の観点からも、極めて興味深い問題が提起されている。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金の援助によって行われた。また、本稿の作成にあたり、辰巳哲也(ソニー)、安藤厚博(ソニー)、石川健治(富士通研究所、東北大学)、寒川誠二(東北大学)、山田英明(産業技術総合研究所)、Amy Wendt(米国ウィスコンシン大学)、田口雅文(日本板硝子、大阪大学)、川瀬智人(大阪大学)、山城昌志(大阪大学)、松隈正明(大阪大学)、吉村智(大阪大学)の各氏との議論が有益であった。ここに謹んで謝意を表する。

〔文 献〕

- 1) S. Hamaguchi: IBM J. Res. Develop., **43** (1999) 199.
- 2) T. Tatsumi, S. Fukuda and S. Kadamura: Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 2175.
- 3) K. Ishikawa, M. Okigawa, Y. Ishikawa, S. Samukawa and S. Yamasaki: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 264104.
- 4) 浜口智志: プラズマ核融合学会誌, 第80巻 (2004) 110.
- 5) 浜口智志: 応用物理, 第70巻 (2001) 1099.
- 6) 浜口智志: プラズマ核融合学会誌, 第77巻 (2001) 1221.
- 7) K. Ishikawa, K. Karahashi, H. Tsuboi, K. Yanai and M. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol., A **21** (2003) L1.
- 8) K. Karahashi, K. Yanai, K. Ishikawa, H. Tsuboi, K. Kurihara and M. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol., A **22** (2004) 1166.
- 9) K. Yanai, K. Karahashi, K. Ishikawa and M. Nakamura: J.

- App. Phys., **97** (2005) 053302.
- 10) 例えば, M. Haile: *Molecular Dynamics Simulation* (Wiley, New York, 1992).
 - 11) H. Ohta and S. Hamaguchi: J. Vac. Sci. Technol., A **19** (2001) 2373.
 - 12) H. Yamada and S. Hamaguchi: J. Appl. Phys., **96** (2004) 6147.
 - 13) M. Taguchi and S. Hamaguchi: Thin Solid Films, **515** (2007) 4879.
 - 14) M. Taguchi and S. Hamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 8163.
 - 15) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller: J. Chem. Phys., **21** (1953) 1087.
 - 16) 例えば, I. Torrens: *Interatomic potentials* Academic, New York (1972).
 - 17) H. Ohta and S. Hamaguchi: J. Plasma and Fusion Research SERIES, **6** (2005) 399.
 - 18) T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa and M. Sekine: J. Vac. Sci. Technol., B **18** (2000) 1897.
 - 19) H. Toyoda, H. Morishima, R. Fukute, Y. Hori, I. Murakami and H. Sugai: J. Appl. Phys., **95** (2004) 5172.
 - 20) N. Takada, H. Toyoda, I. Murakami and H. Sugai: J. Appl. Phys., **97** (2005) 013534.