高周波スパッタエッチングによる微細パターンの形成*

川本 佳史**・西松 茂**・佐藤 喜久治**

(昭和51年10月9日受理)

Fine Pattern Etching by RF Sputtering

Yoshifumi KAWAMOTO, Shigeru NISHIMATSU and Kikuji SATOH

(Central Research Laboratory of Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo)

(Received October 9, 1976)

The fine stripe pattern of Si is formed by R F sputter etching. Both the line width and spacing are varied from 1 to 10 μm , and the depth is about 1 μm . The cross sectional view of the samples etched under various sputter conditions is observed by scanning electron microscope. Under some selected conditions, the narrower the spacing, the lower is the etch rate. These phenomena seem to be due to the redeposition of sputtered material, Cr and Si in our cases.

1. はじめに

半導体 L S I (大規模集積回路素子)をはじめとするマイクロエレクトロニクス素子は、年々高精度、高密度化の一途をたどっている。そこで、製造プロセスにおいては特に微細加工技術の向上が要望される。ここでいう微細加工技術とは、ある基板上の被加工層に所定のパターンを形成することである。このため通常は選択エッチング法が用いられる。この方法の最も重要な工程は、ホトレジストへのパターンニング工程(所定の部分にのみエッチングの際マスクとなる物質を残す工程)と、エッチング工程である。加工精度は、これらの2つの工程により、ほとんど決定されると言えるであろう。前者においては、従来の紫外線露光法の限界を越える技術、サブミクロン技術としてX線や電子線露光法の開発が最近盛んに行なわれている。また後者においては、ウェットエッチングに替わる技術としてドライエッチングと総称されるイオンエッチング、スパッタエッチング、プラズマエッチングなどの技術開発に最近目覚しいものがある。

スパッタエッチングは、数百～数千 eV に加速された Ar^+ イオンなどの不活性イオンを試料表面に照射し、試料表面の原子をつぎつぎにはじき出してエッチングする

物理的なエッチング法である。スパッタ現象を利用するという点においては、イオンエッチングと全く同じエッチングメカニズムである。したがって両者のエッチング特性は非常によく似ている。両者の相違は、イオンエッチングではイオン形成領域と加工領域があまり影響し合わないように互に隔離されているのに対し、スパッタエッチングではこれらの領域がほとんど同一領域に接近していることである。スパッタエッチングでは、特にスパッタ原子の再付着という現象¹⁾が重要になる。このためエッチング特性において、イオンエッチングと異なる場合がある。

また、プラズマエッチングは化学的に活性なガスプラズマ中に試料を置き、プラズマ中の活性な原子と試料表面の原子とを化学反応させエッチングする方法²⁾である。しかし、スパッタエッチングにおいても活性なガスプラズマを利用し、スパッタ現象と同時に化学反応をも起こさせてエッチングする、いわゆるリアクティブスパッタエッチングという方法³⁾も開発されている。

ここでは、 Ar ガス中での高周波スパッタエッチングによる微細パターンの形成について報告する。形成したパターンは、線幅およびスペーシングが 1 ~ 10 μm 、エッチ深さ約 1 μm 前後のストライプ状パターンである。従来スパッタエッチングは、パターン寸法にほとんど依存することなく、マスクに忠実にエッチングされる方法と

* 昭和51年3月29日 第23回応用物理学関係連合講演会で講演

** 日立中央研究所 (東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280)

考えられていた。しかし、我々はエッチ断面の形状がパターン寸法特にスペーシングに依存するという特異な現象を見出した。このパターン寸法依存性に注目し、この現象がエッチング条件によりどのように影響されるかを検討した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究で用いた装置は、平板2極型高周波スパッタリング装置である。Fig. 1 にその構成の概略を示す。エッチングを行なう場合はシャッターをアノードとして用いている。ターゲットは直径15 cmで、その上に厚さ約0.5 cmのSiO₂板を置いている。またターゲットとアノード間の距離は約15 cmである。

この装置での標準的なスパッタ条件として、以下の条件を用いた。

Ar ガス流量；50 ml/min

Ar ガス圧； 5×10^{-3} Torr

高周波入力；200W, 周波数；13.56 MHz.

この条件下で、ターゲットの自己負バイアス効果によるAr⁺イオンの加速電圧は約700Vである。この加速電圧は、高周波入力にほぼ比例し、Ar ガス圧が 10^{-2} Torr 以下では圧力にほとんど依存しない。

2.2 選択エッチング法

選択エッチングを行なうためには、一般に基板上を部分的におおったマスクが必要である。ケミカルエッチングでは、エッチングされる材料の選択性を利用して、通常はホトレジストをマスクとして選択エッチングされ

る。しかし、スパッタエッチングでは、ホトレジストを含めマスク自体もそのスパッタ率から決まる固有のエッチング速度でエッチングされる。したがって、マスクとして用いる物質としては、一般には被加工物質よりエッチング速度の小さいものを用いる必要がある。

スパッタエッチングにおいても、ホトレジストをマスクとして用いることは可能である。ホトレジストはホトレジストを介しての露光、現像により容易に微細パターンを形成することができる。したがって、ホトレジストよりエッチング速度の大きい物質のエッチングや比較的浅いエッチングを行なう場合にはホトレジストをマスクにできる。

しかし、SiのSiO₂のエッチング速度はホトレジストの $\frac{1}{3} \sim 1$ 倍であるため、これらを1 μ m 前後の深さまでエッチングするためには膜厚3 ~ 4 μ m 以上のホトレジストが必要となる。このような厚いホトレジストに1 ~ 2 μ m の微細パターンを形成するのは困難である。さらに、スパッタエッチング中にホトレジストの変形、変質が起こりやすいという問題がある。

したがって我々は、SiをスパッタエッチングするためにCr膜をマスクとして用いた。これは主としてエッチング速度がSiの約 $\frac{1}{6}$ と比較的小さいためである。例えば前述のスパッタ条件では、Siは約120 Å/min, Crは約20 Å/min である。さらに熱変形を受けにくいこと、真空蒸着法で容易に試料上にCr膜を形成できること、ケ

Fig. 1 Schematic diagram of RF diode sputtering system.

Fig. 2 Processes for RF sputter etching of fine pattern using Cr as a mask.

ミカルエッチングで Cr 膜に容易に微細パターンを形成できることなどが Cr をマスクとして用いた理由としてあげられる。

Fig. 2 に、我々が用いた微細パターンの形成法のプロセスの概略を示す。ここでマスクとなる Cr 膜の膜厚は約 $0.5 \mu\text{m}$ である。

このようにして形成したパターンの形状の観察には、SEM (日立一明石走査型電子顕微鏡 MSM-2 型) を用いた。

3. 実験結果

3.1 断面形状のスペーシング依存性

以下の説明で、混乱をさけるため、本報告で用いる用語の定義を次のようにする。

パターン幅 (pattern width or line width); ストライプ状パターンを形成したとき、エッチングしないで残した領域の線幅。

スペーシング (spacing); ストライプ状パターンを形成したとき、エッチングした領域の線幅。

本実験では $1 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ の線幅のストライプ状パターンを形成した。このとき形成されたパターンの断面形状はパターン幅よりむしろスペーシングの影響を受けて変化する。**Fig. 3** に前述のスパッタ条件で単結晶 Si および多結晶 Si を 100 分間エッチングしたときの断面およびその近傍の表面の SEM 像を示す。

この図から明らかなことは次の 2 点である。

(1) エッチ深さはスペーシングに依存して変化し、その幅が小さい程エッチ深さも小さくなる。**Fig. 4** にエッチ深さのスペーシング依存性を示す。

(2) エッチングされた領域の表面もまたスペーシングによって異っている。単結晶 Si の場合、その幅が小さい ($1 \sim 2 \mu\text{m}$) とときシワ状を呈し、大きい ($5 \mu\text{m}$ 以上) とときは非常になめらかな面になる。またその中間の幅では顕著なシワ状になったり、突起状になったりしている。一方、多結晶 Si の場合には突起の形成状態がスペーシングに依存して異っている。

スパッタエッチングにおいて、このような特異な現象が起こることは従来からほとんど指摘されていない。むしろ低圧中でエッチングされるスパッタエッチングやイオンエッチングでは、エッチング特性にはパターン依存性がほとんどないように考えられていた。ただ最近になって、パターン依存性についてはイオンエッチングして形成したパターン幅がマスクのパターン幅およびその厚さに依存するという報告⁴⁾があるにすぎない。

以下、我々は上記の現象がスパッタ条件にどのように影響されるかについて検討した。

Fig. 3 Cross sectional view of sputter etched (111) single and poly crystalline silicon substrate. (SEM) Sputter condition: Ar pressure; 5×10^{-3} Torr, RF power; 200 W, time; 100 min.

Fig. 4 Dependence of etched depth on spacing. Sputter condition; Ar pressure; 5×10^{-3} Torr, RF power; 200 W, time; 100 min.

3.1.1 高周波入力の影響

高周波入力を変えると Ar^+ イオンの試料への加速電圧が変化する。通常のスパッタ条件 (Ar^+ イオンの加速電圧が 1 kV 前後) では、温度上昇を無視できる試料 (温度上昇により変形、変質しない試料) に対してエッチング

Fig. 5 Cross sectional view of sputter etched (100) Silicon substrate for various RF power. (SEM) sputter condition: Ar pressure; 5×10^{-3} Torr.

速度は高周波入力にほぼ比例する。

Fig. 5 に高周波入力を200Wから800Wまで変えて単結晶 Si(100) をスパッタエッチングしたときの断面の SEM 像を示す。

高周波入力が200Wの場合、すでに述べた Si(111) の場合 (Fig. 3) と同様、エッチ深さのスペーシング依存性を示すが、さらに下記の2点が顕著である。

(1) スペーシングが $3 \mu\text{m}$ 以上の場合にエッチ領域の側面が2段になっている。Fig. 3 と違う点は、試料が Si(111) および多結晶 Si か Si(100) かということであり、エッチ側面の形状に試料の面方位の影響が現われていると推察できる。すなわち、面方位によってエッチング速度およびスパッタ原子の飛び出す角度依存性が異なるためであろう。

(2) エッチファクター (選択エッチされた側面の傾斜角 θ とし、 $\tan \theta$ で与えられる) がスペーシングに依存しており、この幅が小さい程小さくなる。Fig. 5 の場合、スペーシングが約 $2 \mu\text{m}$ のときエッチファクターは 1.4、 $4 \mu\text{m}$ 以上のとき 2.6 である。

高周波入力が400W以上の場合、上記したようなスペーシング依存性はあまりみられなくなっている。また、600 W 以上になると、マスクの Cr が変形、変質してしまい、Cr をマスクとして選択エッチングすることが不可能になる。

したがって、この実験では高周波入力の影響として

200W と 400W の場合しか比較できないが、Fig. 5 から明らかなように、高周波入力が小さい程、断面形状のスペーシング依存性は顕著になる。

3.1.2 Ar ガス圧の影響

Ar ガス圧を変えると、スパッタエッチングが行なわれる雰囲気内の粒子の平均自由行程が変化する。前述したスパッタ条件で、平均自由行程は数 cm であり、Ar ガス圧に反比例する。一方、イオンの加速電圧は Ar ガス圧

Fig. 6 Cross sectional view of sputter etched (100) silicon substrate for various Ar pressure. (SEM) Sputter condition: RF power; 200 W, time; 100 min.

Fig. 7 Dependence of etched depth ratio: R on Ar pressure.

$$R = \frac{\text{etched depth (spacing } 1.5 \mu\text{m})}{\text{etched depth (spacing } 4.0 \mu\text{m})}$$

力にほとんど依存しない。

Fig. 6 に、Ar ガス圧が 1×10^{-2} , 7×10^{-3} , 2×10^{-4} Torr, 高周波入力が200Wで、単結晶 Si(100)を100 分間エッチングしたときの断面のSEM像を示す。この図から、Ar ガス圧が低い程、断面形状のスペーシング依存性が顕著になることがわかる。

Fig. 7 に、単結晶 Si(100)を高周波入力200Wで100分間選択エッチングしたとき、スペーシング約1.5 μm 領域と4 μm 領域のエッチ深さの比の Ar ガス圧依存性を示す。この図から、高周波入力200Wの場合、Ar ガス圧が約 5×10^{-3} Torr 以下でエッチ深さのスペーシング依存性が顕著になり、 10^{-2} Torr 以上でこの依存性はほとんどなくなることがわかる。

3.1.3 エッチ深さの影響

Fig. 8 に、単結晶 Si (100)を、2.1 節で述べたスパッタ条件でエッチ時間を30分から 210分まで変えてエッチングしたときの断面のSEM像を示す。エッチ深さおよび断面形状のスペーシング依存性は、エッチ時間が30分の場合ほとんどみられないが、90分以上になると顕著に現われてくる。すなわちスペーシングによるエッチ断面の相違はエッチ深さが深くなるに従って明確になってくる。**Fig. 9** に、スペーシングが約1.5 μm の領域と4 μm 以上の領域でのエッチ深さとエッチ時間の関係を示す。

エッチ時間が増し、エッチ深さが深くなるにしたがってスペーシングの相違による断面形状の相違はエッチ領域の側面にも明確に現われてくる。この側面の形状もまたエッチ時間とともに変化してくる。エッチ時間90分のときは2段にエッチングされている側面は 150分になると上部は非常にシャープにエッチングされているのに対し、下部では非常に粗くなって何か付着したような形状を呈している。

4. 結果の検討

スパッタエッチングのメカニズムは、スパッタ現象により説明される筈である。しかし、実際に高周波スパッタ法を用いて選択エッチングした場合には、前章で述べたように、パターンの寸法に依存する種々の現象が現われる。この現象が起こる要因としては、つぎの2点が考えられる。

(1) 試料の凹凸による電場の不均一性

通常、高周波スパッタ法では、電場はターゲットにほとんど垂直であるが、ターゲット上に導体などがあると、この電場の方向や大きさが異ってくる。したがって試料表面が凹凸であれば、それに起因して電場の様子が変わってくる。すなわち、 Ar^+ イオンの入射角や運動エネルギーがパターンの位置に依存して異なるため、加工断

Fig. 8 Cross sectional view of sputter etched (100) silicon substrate for various etching time (SEM) Sputter condition: Ar pressure; 5×10^{-3} Torr, RF power; 200 W.

Fig. 9 Etching time dependence of etched depth for spacing of 1.5 μm and more than 4 μm .

面形状のスペーシング依存性が現われると考えられる。しかし、本実験では、イオン加速電圧が印加されている距離 (ほぼイオンシースの厚さに等しい)は1 ~ 2 cm であるのに対し、試料の凹凸は高々2 μm 程度である。したがって、上に述べた要因は、つぎに述べるものに対し、スペーシング依存性への効果は小さいと考えられる。

(2) スパッタ原子の再付着によるエッチ速度の低下

スパッタエッチングではスパッタされた原子が再び試料表面に付着する現象が起こる。したがって再付着する原子が多い領域ではエッチ速度が小さくなり、エッチ深さが浅くなる。またスパッタエッチングではマスクの原子もスパッタされ、試料表面に再付着する。本実験で使った Cr は Si に比べ約1/6のエッチ速度であるため、Cr の付着した表面では Si のエッチ速度が等価的に非常に小さくなる。したがって、スペーシングの小さい領域へは Cr および Si の再付着が多いためエッチ深さが浅くなっていると考えられる。

以上、実験で明らかになったエッチ深さのスペーシング依存性の原因について考察を行なった。しかし、まだ定性的議論の段階であり、定量的にはさらに詳細な実験が必要である。

5. おわりに

本実験では、微細パターンの形成に当り、Cr をマスクにして Si を高周波スパッタ法でエッチングした。エッチング後の断面および表面形状は SEM を用いて詳細に観察した。ここで明らかになった結果は、

(1) Ar ガス圧 5×10^{-3} Torr, 高周波入力 200W で 100 分間エッチングしたとき (エッチ深さ約 $1.2 \mu\text{m}$)、パターンのスペーシングのみに依存して、エッチ深さはスペーシングが小さい程浅くなる。またエッチ領域の表面は、スペーシングが $5 \mu\text{m}$ 以上では非常にめらかであるが、それ以下ではシワや突起の成長が見られる。

(2) 上に述べたエッチ断面形状のスペーシング依存性は、Ar ガス圧が 7×10^{-3} Torr, 高周波入力 400W 以下で顕著になり、これらの値以上ではほとんど見られなくなる。

これらの現象は、前章で考察したように、スパッタ原子の再付着が最も影響しているものと考えられる。したがって、高周波スパッタエッチングやイオンエッチング、いわゆるスパッタ現象を利用して行なうエッチング法では、スパッタ原子の再付着現象が、加工断面形状に大きく影響する^{5,6,7)}。今後、電子線露光法などのリソグラフィ技術の向上に伴い、加工技術としてもスパッタ現象を利用した加工法が積極的に利用されてくるであろう。この場合、パターンが微細になればなるほど、本実験で明らかになった現象は無視できなくなる。したがって、スパッタ原子の再付着現象およびこれと加工断面形状の関係などをより詳細に調べる必要がある。

〔文 献〕

- 1) J. L. Vossen et al: RCA Rev. **31** (1970) 293.
- 2) H. Abe et al: Japan. J. appl. Phys. **12** (1973) 154.
- 3) 松尾誠太郎 他: 1976年春 応物学会講演予稿集 28a-E-5.
- 4) 中島淳三 他: 1974年春 応物学会講演予稿集 3p-N-9.
- 5) Per G. Glöersen: J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 28.
- 6) H. Dimigen & H. Lüthje: Philips Tech. Rev. 7/8 (1975) 199.
- 7) 難波 進 他: 応用物理 **45** (1975) 689