マグネトロニオンエッチングによって Si 表面上に形成された汚染膜の X 線光電子分光法 による観察

平井 実*・岩黒 弘明*・黒田 司**

(受付1989年9月11日, 掲載決定1989年11月4日)

X-ray Photoelectron Spectroscopy of Contamination Film Formed on Si by Magnetron Ion Etching

Minoru HIRAI*, Hiroaki IWAKURO* and Tsukasa KURODA**

(*Shindengen Electric MFG. CO., LTD., 10-13 Minami-cho, Hanno-shi, Saitama 357)

(**The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567)

(Received September 11, 1989, Accepted November 4, 1989)

X-ray photoelectron spectroscopy has been used to evaluate Si surfaces exposed to magnetron ion etching plasma in CCl_2F_2 gas. Plasma exposure of Si surfaces results in the deposition of a C, Cl, and F-containing film with the thickness of 10–13 Å. It was found that the surface of the contamination film consisted of C–Cl–F bondings, and that the inside consisted of C–F bondings.

1. 序 論

リアクティブイオンエッチング (RIE) は VLSI デバイスプロセスにおいて微細パターンの転写に広く使われている^{1,2)}。ウェット化学エッチングの代りに、このドライエッチング技術が使用されるようになったのは、この技術を用いると、選択性よく異方性のエッチングプロフィールを得ることができるからである。

しかしながら、エッチング中は Si 表面が活性なプラズマに直接晒される。このため、Si 基板にダメージが生じたり、エッチング種や不純物が Si 基板中に侵入したり、あるいは残留物の汚染膜が表面上に形成されたりする^{3,4)}。Oehrlein ら^{5–7)}は、 CF_4/H_2 ガスを使った RIE において、RIE プラズマに晒された Si 表面の性質をラザフォード後方散乱法、X 線光電子分光法 (以下、XPS)、核反応分析、エリブソメトリーおよび二次イオ

ン質量分析法を用いて詳細に調べた。その結果、つぎのことが明らかになった。(1) Si 表面から約 40 Å までの Si 格子がダメージを受けている。(2) Si 表面上に 50 Å 以下のフロロカーボン膜が形成される。(3) 水素原子は Si 表面から約 300 Å の深さまで侵入しトラップされている。これらのプラズマダメージと汚染による Si 基板^{8,9)}、 SiO_2/Si 界面¹⁰⁾あるいは金属/Si 界面^{11,12)}の変質から、その電気的特性が劣化することが明らかになっている。したがって、基板中にダメージを与えず、またデバイスの電気的特性に劣化を起こさないようなエッチングプロセスの確立が必要である。

この種のプラズマダメージを減少させるための有効な手段として、Si 表面に衝突するイオンエネルギーを減少させる方法がある。マグネトロニオンエッチング (MIE) はこのイオンエネルギーを減少させるのに有効なテクニックである。マグネトロニオン放電が、通常の RIE よりも高いイオン流速と低いイオンエネルギーを発生するからである。この効果によって、エッチング速

* 新電元工業(株)研究開発センター (〒357 埼玉県飯能市南町10-13)

** 大阪大学産業科学研究所 (〒567 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1)

度が速くなり、Si 基板に与えるダメージが低くなると考えられている。このマグネトロンプラズマによって導入されるダメージと汚染に関する研究は数例報告されているだけである。Bright ら¹⁶⁾ および Oehrlein ら¹⁷⁾ は XPS 法を用いてマグネトロンプラズマに晒した Si 表面を観察し、形成された表面残留物の性質を調べた。そして、マグネトロンプラズマの化学的性質は通常の RIE 放電のものと異なることを明らかにした。

本報告では、 CCl_2F_2 ガスによる MIE によって Si 基板に形成された汚染膜の性質を調べた。 CCl_2F_2 ガスは多結晶 Si のエッチングに使用されており、そのようなプロセスでは、オーバーエッチング中に、 SiO_2 膜がエッチオフされ、下地 Si 基板が直接マグネトロンプラズマに晒されることがある。したがって、このような場合において Si 表面上にどのような汚染膜が形成されるのか調べる必要がある。ここでは、種々の rf パワーでマグネトロンプラズマに晒した Si 表面上に形成された汚染膜を XPS 分析した。

2. 実験方法

使用した MIE 装置は MRC ARIES マグネトロニオンエッチングシステムである。反応チャンバーは Leybold Heraeus TMP 1000G ターボ分子ポンプによって 2.7×10^{-4} Pa まで排気される。このシステムは、3-kW rf ジェネレータ (13.56 MHz) と 6 つのガス導入口を備える。カソード内部に取り付けられた 4 つの永久磁石と反応チャンバーのトッププレート上に取り付けられた 4 つの磁石によって約 150 G の磁界を発生させている。

本実験では、rf パワーは 0.5~2.0 kW まで変化させた。そのとき基板電極に発生したセルフバイアス電圧は 45~270 V であった。2.0 kW のパワーは 1.67 W/cm^2 のパワー密度に相当する。すべての実験において、 CCl_2F_2 ガスの流量は 20 sccm とし、ガス圧力は 0.4 Pa とした。このような条件で、Si ウェハをマグネトロンプラズマに 60 秒間晒した。rf パワー：2.0 kW、ガス流量：20 sccm およびガス圧力：0.4 Pa のエッチング条件では、多結晶 Si と SiO_2 のエッチング速度はそれぞれ 3100 と $1400 \text{ \AA/min}$ であった。

実験で使用した Si ウェハは抵抗率が $15 \sim 25 \text{ \Omega cm}$ の n 型 (100) 面である。ウェハは MIE 処理をおこなう前に緩衝 HF 液でエッチングした。ここで、MIE 処理をしなかった試料は「コントロール試料」として定義する。MIE 処理後、試料をチャンバーから空気中に取り出し、その後 Si 表面を XPS で測定した。

XPS スペクトルは、Dupont ESCA760B システムを使

って測定した。X 線源として $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV) 線を使用し、加速電圧とエミッション電流は、それぞれ 8 kV, 30 mA で測定した。測定チャンバーの真空度は 2.7×10^{-6} Pa であった。Si2p, Cl2p, C1s, O1s および F1s 光電子スペクトルを測定した。また、MIE によって形成された汚染膜の成分の深さ方向分布を調べるために Ar イオンスパッタリングを行なった。Ar イオンビームは、 6.7×10^{-3} Pa の Ar 圧、ビーム電圧 2 kV、試料電流 $10 \mu\text{A}$ で試料の法線方向から 75 度の角度で試料に照射した。

3. 実験結果と考察

Fig. 1-4 はコントロール試料とマグネトロンプラズマに晒した試料の Si2p, Cl2p, C1s および F1s スペクトルである。

コントロール試料の Si2p スペクトル (Fig. 1(a)) では、99.4 eV に主ピーク、102.5 eV 付近に小さなピークが存在する。99.4 eV のピークは Si 基板からのピークであり、102.5 eV 付近のピークは Si 酸化物からのものであろう。この Si 酸化物は Si 基板を空気に露出させたために形成されたと考えられる。一方、マグネトロンプラズマに晒した試料の Si2p スペクトルでは、Si 基板に相当する主ピークの強度は減少している。これは、Si 表面に汚染膜が形成されたことを示唆している。また、102.5 eV 付近のピーク強度は増大している。これは、Si 酸化物が増加したためかあるいは SiF_2 が形成されたためであろう¹⁸⁾。しかしながら、Fig. 4 の F1s スペクトルからわかるように、 SiF_2 に相当する F1s ピーク (685.5 eV) は検出されていない。このことから、102.5 eV 付近のピーク強度の増大は、Si 酸化物が増加したためであり、これは MIE によって形成されたアモルファス¹⁹⁾のダメージ層が MIE 後の空気露出によって簡単に酸化されたためであると考えられる。

Cl2p シグナルは、マグネトロンプラズマに晒した試料においてのみ観察され、198.6 eV, 200.7 eV、および 202.4 eV にピークをもつスペクトルが得られた。これらのスペクトルは測定されたスペクトルをスペクトル分離することによって得られた。200.7 eV と 202.4 eV のピークは $\text{CFCl}=\text{CF}_2$ のグロー放電によるポリマー化によって形成された薄いポリマー膜から観察された値とおなじであった²⁰⁾。198.6 eV のピークは現在、同定できていない。

C1a シグナルでは、すべての試料において観察された。それらは、 $285.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ に位置していることから、グラファイト、ハイドロカーボンあるいはフロログラファイト $(\text{CF}_x)_n$ ($x < 1$)²¹⁾ もしくはそれらの混合物からの

Fig. 1 X-ray photoelectron Si 2p spectra of control and CCl_2F_2 MIE-exposed samples: (a) control; (b) power: 2.0 kW; (c) power: 0.75 kW.

Fig. 2 X-ray photoelectron Cl 2p spectra of control and CCl_2F_2 MIE-exposed samples: (a) control; (b) power: 2.0 kW; (c) power: 0.75 kW.

Fig. 3 X-ray photoelectron C 1s spectra of control and CCl_2F_2 MIE-exposed samples: (a) control; (b) power: 2.0 kW; (c) power: 0.75 kW.

Fig. 4 X-ray photoelectron F 1s spectra of control and CCl_2F_2 MIE-exposed samples: (a) control; (b) power: 2.0 kW; (c) power: 0.75 kW.

ものであると考えられる。コントロール試料でカーボンが検出されたのは試料の空気露出のためである。図中に各スペクトルの半値幅を記入した。マグネトロンプラズマに晒した試料の半値幅はコントロール試料より広い。これは、MIE後にSi表面上に炭素を含んだ膜が形成されたためである。スペクトルの高結合エネルギー側のテールはC-F結合とC-Cl-F結合に起因しているものと考えられる^{5,20)}。

F1sシグナルは、Cl2pスペクトルとおなじように、マグネトロンプラズマに晒した試料においてのみ観察された。観察されたF1sスペクトルは破線で示す3つのスペクトルに分離できる。それらのF1sピークは686.7 eV, 688.0 eV および 689.4 eV で観察されている。686.7 eV のF1sピークはC-F_x (x<1) に起因している²¹⁾。また、688.0 eV のピーク値はC, ClおよびF原子を含んだポリマー膜において観察されたF1sスペクトルの結合エ

Fig. 5 Relative concentration of elements present on the control and MIE-exposed samples. The data are plotted as a function of rf power. The data at 0 kW are plotted for the control sample.

エネルギーに近い¹⁶⁾。それゆえに、この F1s ピークは C-Cl-F 結合に起因していると考えられる。さらに、689.4 eV の値は (CF₂)_n 結合の結合エネルギーと等しい²¹⁾。したがって、MIE 後に形成された汚染膜は C-F 結合と C-Cl-F 結合から構成されている膜であることがわかった。

観察された XPS スペクトルの強度から、Si 表面に存在する元素の相対濃度を求めることができる。その相対濃度は、試料が分析体積中で均一であると仮定したとき、次式から決定できる²²⁾。

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (1)$$

ここで、 C_x は分析体積中の原子 x の相対濃度である。 I_x は原子 x のピーク強度で、ここでは、スペクトルの面積として定義している。 S_x は原子 x の相対原子感度で、Wagner ら²²⁾によって報告された値を使用した。もちろん、MIE 後の表面は分析体積中では均一ではない。したがって、ここで求めた元素の相対濃度の評価は定量的には低いと考えるべきである。この方法で求めた結果を Fig. 5 示す。図には、各元素の相対濃度が rf パワーに対してプロットしてある。0 kW の値はコントロール試料のものである。図から明らかなように、C, Cl および F の各濃度は 0.75 kW で最も多く、Si の濃度は最も少ない。一方、酸素濃度は rf パワーの増大とともに増加している。Fig. 1 から明らかなように、この酸素は Si 酸

Fig. 6 Thickness of the contamination film deposited by MIE as a function of rf power.

化物からの酸素である。Fig. 1 で、この Si 酸化物の増加はダメージ層の一部が酸化されたものであることを示唆した。このことから、rf パワーを高くすると、Si 基板に受けるダメージの量が増加することがわかる。

XPS のピーク強度は上記の相対元素濃度を決定するだけでなく、MIE 後に形成された汚染膜の膜厚も決定できる。膜厚 d の薄膜からの Si2p ピーク強度 I_d のコントロール試料からの強度 I_0 に対する比率は次式で与えられる²¹⁾。

$$I_d/I_0 = \exp(-d/\lambda \sin \theta) \quad (2)$$

ここで、 θ は表面とアナライザーとの角度で、本システムの場合、 $\theta=90$ 度である。 λ は電子の平均自由行程である。X 線源として MgK α 線を用いているので、Si2p 電子の λ は 25 Å である²³⁾。もちろん、 λ の不確定さは解析に影響しているであろう。この方法で求めた結果を rf パワーに対して Fig. 6 に示す。0.5~0.75 kW では、汚染膜の膜厚は rf パワーの増大とともに増加している。しかしながら、0.75~2.0 kW では、膜厚は rf パワーの増大とともに減少する。このことは、低い rf パワーでは、表面には汚染膜のデポジションが起こるが、rf パワーを高くすると、高いエネルギーをもったイオンが Si 基板に照射されるためデポジションモードからエッチングモードへ変化することを示している。また、MIE によって形成される汚染膜の厚さは 10~30 Å であることも明らかである。

Fig. 7 は 0.75 kW でマグネトロンプラズマに晒した試料表面上に約 33 Å 形成された汚染膜の相対濃度を Ar イオンスパッタリング時間に対して示したものである。図では、汚染膜の構成成分が C, Cl および F であると仮定し、C, Cl, および F の相対元素濃度を求めた。図か

Fig. 7 Depth profile of the contamination film deposited by 0.75 kW MIE.

ら, Cl 原子は汚染膜の表面にのみ存在しているがわかる。スパッタリング時間の増加とともに F 原子は減少し, C 原子は増大している。これらのことから, 汚染膜の表面は C-Cl-F 結合から, 膜の内部は C-F 結合から構成されることがわかる。

4. 結 論

CCl_2F_2 ガスを用いた MIE プラズマに晒された Si 表面を XPS によって観察した。その結果, 表面には 10~30 Å の C, Cl および F を含んだ汚染膜が形成され, その表面は C-Cl-F 結合から成り, 膜の内部は C-F 結合で構成されていることが明らかになった。

〔文 献〕

- 1) N. Endo and Y. Kurogi: IEEE Trans. Electron Devices **ED-27** (1980) 1346.
- 2) L. M. Ephrath: IEEE Trans. Electron Devices **ED-28** (1981) 1315.
- 3) S. W. Pang: Solid State Technol. **27** (1984) No. 4, 249.
- 4) S. J. Fonash: Solid State Technol. **28** (1985) No. 4, 201.
- 5) G. S. Oehrlein, J. G. Clabes, and P. Spirito: J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 1002.
- 6) G. S. Oehrlein, G. J. Coyle, J. G. Clabes, and Y. H. Lee: Surf. Interface Anal. **9** (1986) 275.
- 7) G. S. Oehrlein and Y. H. Lee: J. Vac. Sci. Technol. **A5** (1987) 1586.
- 8) D. Misra and E. L. Heasell: J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 956.
- 9) M. Nemiroff, M. Stuber, R. Troutt, D. Gerber, and S. Mittal: J. Appl. Phys. **62** (1987) 3677.
- 10) D. J. DiMaria, L. M. Ephrath, and D. R. Young: J. Appl. Phys. **50** (1979) 4015.
- 11) P. Spirito, C. M. Ranson, and G. S. Oehrlein: Solid-State Electron. **29** (1986) 607.
- 12) T. J. Faith, J. J. O' Neill, R. S. Irvén, J. L. Vossen, J. M. Shaw, and J. H. Thomas: J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 665.
- 13) Y. Horiike, H. Okano, T. Yamazaki, and H. Horie: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L817.
- 14) K. Hirobe and H. Azuma: J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 938.
- 15) H. Kinoshita, T. Ishida, and S. Ohno: J. Appl. Phys. **62** (1987) 4269.
- 16) A. A. Bright, S. Kaushik, and G. S. Oehrlein: J. Appl. Phys. **62** (1987) 2518.
- 17) G. S. Oehrlein, A. A. Bright, and S. W. Robey: J. Vac. Sci. Technol. **A6** (1988) 1989.
- 18) T. J. Chuang: J. Appl. Phys. **51** (1980) 2614.
- 19) X. C. Mu, S. J. Fonash, G. S. Oehrlein, S. N. Chakravarti, C. Parks, and J. Keller: J. Appl. Phys. **59** (1986) 2958.
- 20) D. W. Rice and D. F. O' Kane: J. Electrochem. Soc. **123** (1976) 1308.
- 21) T. J. Chuang, H. F. Winters, and J. W. Coburn: Appl. Surface Sci. **2** (1978) 514.
- 22) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1979).
- 23) S. I. Raider and R. Flitsch: IBM J. Res. & Dev. **22** (1978) 294.