新しい表面反応モデルを取り入れた ドライエッチングシミュレーション*

服藤 憲司**・三坂 章夫**・久保田正文**・野村 登**

(受付1992年7月9日, 掲載決定1992年9月10日)

A Dry Etching Simulation with a New Surface Reaction Model

Kenji HARAFUJI, Akio MISAKA,
Masafumi KUBOTA and Noboru NOMURA

(Matsushita Electric Ind. Co., Ltd. Semiconductor Research Center, 3-1-1 Yagumo-Nakamachi, Moriguchi, Osaka)

(Received July 9, 1992, Accepted September 10, 1992)

A new macroscopic surface reaction model, which takes into account the adsorbed particle layer on the substrate, has been developed to calculate topological deformations in dry-etching microfabrication processes. The model is applied to silicon-dioxide trench etching. The following several kinds of reactions are well simulated on the basis of the unified surface reaction model. The first is the phenomenological differences between reaction-rate-limited and transport-limited cases in thermally induced chemical reaction. The second is a vertical profile formation of trench structures. This is based on the balance among chemical reactions, ion-assisted etching and polymer deposition on the side wall of trenches.

1. はじめに

DRAM (ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ) 等で代表される現代の半導体素子技術の進歩は, さらなる高集積化と微細化への道を歩みつつある。半導体素子内の個々の要素を形作るトランジスタのゲート, 配線, 容量形成素子等の寸法は, ハーフミクロンの領域に入っている。一般にこのような微細パターンを形成するためには, 設計データに従ってパターンニングされたレジストをマスクにして, 加工されるべき下地材質を放電形成したプラズマ中で生成されるイオン及びラジカル (励起状態にある活性中性種) を用いてドライエッチングする。Fig. 1 に典型的な平行平板型リアクティブ・イオン・ドライエッチング装置 (RIE) の構成図を示す。カップリング・コンデンサを介して高周波電力を印加された

カソード電極上に, ウエハ試料が設置されている。イオンは, バルクプラズマ領域とカソード電極間に形成される高電界のシース領域において, ほぼ試料に垂直に加速され試料上へ誘導される。一方ラジカルは, ほぼ等方

Fig. 1 Schematic diagram of a typical parallel-plate dry etcher of the RIE (reactive ion etching) type.

* 第39回応用物理学関係連合講演会で講演

** 松下電器産業(株)半導体研究センター (〒570 大阪府守口市八雲中町3丁目1番1号)

Fig. 2 Five kinds of basic surface reaction models. (a) Thermally induced chemical reaction. (b) Physical sputtering. (c) Chemical sputtering. (d) Ion-assisted etching. (e) Adsorption or deposition.

的な運動方向を持って試料上へ輸送される。

さて、エッチング反応のモデルとして、①反応性ラジカルによる熱励起型化学反応¹⁾、②イオンによるスパッタリング反応^{2,3)}、③イオンと反応性吸着粒子の相乗効果によるイオン・アシスト・エッチング反応⁴⁾の3種類が知られている。また、非反応性ラジカルが飛来した場合には、基板上に重合膜の形成（デポジション）^{5,6)}が生じる。これらの反応模式図を **Fig. 2** に示す。

ラジカルによる熱励起型化学反応は、飛来吸着したラジカル粒子が基板の熱エネルギーにより励起を受け、基板上に存在する材質と化学反応を行ない蒸気圧の高い反応生成物が生じて脱離し、基板を等方的にエッチングするものである¹⁾。イオンによる反応には物理スパッタリング反応と化学スパッタリング反応がある。物理スパッタリングは、十分な運動エネルギーを持って飛来したイオンが、基板表面近傍の粒子とカスケード的に衝突し、表面近傍の粒子を真空中に放出する現象である²⁾。この結果、基板上に存在する材質を、ほぼイオンの入射方向に沿ってエッチングする。一方、化学スパッタリングは、飛来反応性イオンが、その運動エネルギーにより基板上に存在する材質と化学反応を起こすものである³⁾。これも物理スパッタリングと同様に、基板材質をほぼイオンの入射方向に沿ってエッチングする。

イオン・アシスト・エッチング反応は、次の様なメカニズムで進行する⁴⁾。まず基板上に予め反応性中性粒子の吸着層が形成されている場合を考える。飛来するイオ

ンの運動エネルギーによって、イオンの入射点近傍の複数の吸着粒子を活性化する。これにより、この活性化された反応性吸着ラジカルと基板上に存在する材質との化学反応が大きく促進され、反応生成物が脱離していく。同一の運動エネルギーではほぼ同一の質量を持つイオンの入射を仮定した際、物理スパッタリングに比べ、10倍程度もエッチング反応率が上がるという実験事実が示されている⁴⁾。イオン・アシスト・エッチングは、イオン入射を考慮に入れたエッチング反応の中では、最も支配的な役割を担っている。この反応もまた、基板上に存在する材質を、ほぼイオンの入射方向に沿ってエッチングする。

このような微細パターンをエッチングにより形成する際、形状制御性、及び選択性という課題が要求される⁷⁾。第1の形状制御性とは、マスク寸法どおり厳密なパターン幅が実現され、かつ垂直な、あるいは必要に応じて順テーパを持った形状プロファイルを実現するというエッチングの異方性である。また、第2の選択性とは、マスク材料及び下地材料のエッチングレートと被エッチング材質のエッチングレートとの間に、十分大きな差があるというエッチングの余裕度のことである。

以上の課題の理論的な解析手段として、幾つかの形状シミュレータが開発されてきた⁸⁻¹³⁾。開発の発展と共に種々な反応プロセスが組み込まれ、実験事実を基本的に模擬できるものとなってきている。しかし、これらの従来のシミュレータにおいては、形状の変化を与えるエッ

Fig. 3 Concept of a “small reaction surface (SRS)”, which describes the ever-changing adsorbed particle layer on the substrate surface. (a) A cross-sectional view of a contact hole on the substrate. (b) A small area representing a point on the sidewall of the contact hole. There are three kinds of adsorbed particles on the area. (c) SRS. Here, AS^k and ES denote the ratio of the area occupied by adsorbed particle k and that occupied by clean substrate, respectively.

チングレートやデポジションレートを，単に基板表面の各点に飛来するイオン及びラジカルフラックスの関数として半経験的に与えているのみである。すなわち，基板の吸着粒子の存在等の表面状態を考慮していない。このため，例えば反応性ラジカルの熱励起型化学反応による反応律速と供給律速の違い，イオン・アシスト・エッチング反応，あるいはエッチングとデポジションの競合反応を利用した側壁保護効果等の検討に適用することが困難であった。すなわち，サブミクロンの微細寸法実現を要求される現在のドライエッチング・プロセスにおいては，上述の課題を十分に解決できる解析ツールとは成り得ていない。

我々は，これらの点を考慮に入れて，特に形状制御性に着目し，この問題点を統一的に取り扱える表面反応モデルを本論文で提案する。これに基づいた2次元形状シミュレータを開発し，シリコン酸化膜エッチングに対してシミュレーションを行なった。この計算例も報告する。

2. 表面反応モデル

2.1 微小表面吸着層

基板上の表面反応は，一般に飛来粒子の吸着，ミキシング，反応そして脱離，という過程を経る。しかし，反応性及び非反応性中性粒子とイオンの両者が，基板表面上に同時に輸送されるエッチング環境下においては，これら両者の複合過程をも考慮する必要がある。例えば，飛来イオンによって基板の吸着粒子が活性化され，この吸着粒子と基板との間の化学反応が励起される場合がある。また，予め吸着していた粒子層が，飛来粒子と基

板との反応の障害となることもある。これらの現象を一般化して統一的に取扱うために，以下に説明する「微小表面吸着層 (SRS Small Reaction Surface)」の概念を導入する。

Fig. 3はこの微小表面吸着層の考え方を示す図である。(a)に示す基板に形成されたホール の側壁から，(b)のように側壁表面の任意位置 r の微小領域を取り出して考える。この微小領域表面は，幾種類かの飛来粒子による吸着層と，もとのクリーンな基板材質が表面に現れている層によって構成されている。さて，(b)を(c)に示すように，各吸着粒子層及びクリーンな基板表面露出層の構成割合に応じて整理してみる。ある時刻 t におけるクリーンな基板材質の構成割合 $ES(t, r)$ は，露出している基板表面のサイト数に比例し，また吸着材質 k の構成割合 $AS^k(t, r)$ は吸着粒子数に比例する。但し，この時

$$AS^k(t, r) \geq 0, ES(t, r) \geq 0$$

かつ

$$\sum_k AS^k(t, r) + ES(t, r) = 1 \quad (1)$$

という条件が満たされるように規格化しておく。

次に，上で述べた表面吸着層に対するエッチングとデポジションの考え方について説明する。ここで，エッチングとは基板上において反応生成物が脱離した結果，基板の形状が基板材質の内側へ進行する現象と定義する。なお，基板上の吸着材質が，ある反応の結果，脱離することをも広義の意味でエッチングと定義する。この意味で使う場合には，この内容を表す具体的な記述を付する。一方，デポジションとは，基板上にラジカルが入

射、堆積あるいは重合膜を形成した結果、基板の形状が基板材質の外側へ進行する現象と定義する。

さて、我々の表面反応モデルにおける任意位置 r のデポジションは、この位置を代表する微小表面吸着層が、全て吸着物質に覆われた場合 ($ES=0$) に初めて開始されると仮定する。すなわち、第一層目の吸着層の上に吸着した粒子は、基板とすぐには反応を起こさず、デポジションとして形状変化をもたらすものと仮定するわけである。この意味において、必ずしも厳密に使い分けられるわけではないのだが、吸着という言葉に対比してデポジションという言葉を使う場合には、微小表面吸着層内において、 $ES=0$ の状態の時に粒子が付着することを言うことにする。一方、微小表面吸着層が吸着物質により全て覆われていない状態 ($1 \geq ES > 0$) では、デポジションは起こらず、基板のエッチングが進行すると仮定する。

我々が提案する表面反応モデルは、以下の様な概念に基づいている。すなわち、個々のエッチング及び吸着反応は、飛来粒子種と基板上に存在する吸着材質種あるいは基板材質自身との組み合わせ、または基板上に存在する異なった吸着材質種どうしの組み合わせ、あるいは吸着材質種と基板材質との組み合わせに対して定義される。そして、これらをその反応頻度、すなわち AS^k あるいは ES の重みを乗じて重ね合わせるにより、各位置における微小表面吸着層での平均的な反応量を評価する。

2.2 表面反応の進行モデル

Fig. 4 は、本モデルにおける微小表面吸着層上での、エッチング反応の進行過程の概念を説明するための準備図である。

(a) は初期状態であり、表面は基板材質のみで構成されている。この状態からエッチングを開始すると、(b) に示されるように基板のエッチングと同時に基板表面への粒子吸着が起こるだろう。さらに時間が進行すると、(c) に示されるように、基板のエッチングと同時に、粒子の吸着と吸着粒子自身のエッチングが繰り返し行われ、基板表面の形状変化に伴って吸着粒子数が変化する。また、(d) に示されるように、吸着粒子が基板表面を完全に覆ってしまう場合もあるだろう。この時には、基板のエッチングが止まり、デポジションが開始される。このように実際には、基板の形状変化に伴って吸着性の粒子が吸着したり、あるいは吸着していた粒子がエッチングされたり、という繰り返しを経ながら、吸着粒子層が基板表面上に構成される。

本モデルでは、Fig. 4 を基板材質の構成割合 ES 及び各吸着粒子層の構成割合 AS^k の定常解を求める際の過程図と考える。ここで、 t は定常解に収束するまで経過

Fig. 4 Schematic diagram for the time evolution of surface conditions as a function of an artificial time t . Stationary solutions of AS^k and ES are obtained by solving simultaneous equations (2) and (3).

する仮想的な時間である。定常解が得られるまでは、実時間 T は固定されている。基板の表面形状は、 T が固定されている間は変化しない。この時、外的な環境、すなわち基板表面の各点の微小表面吸着層に飛来するイオン及びラジカルの入射数、入射角度及び入射エネルギー分布は変化しない。よって、 t の経過に伴って、ある定常解に落ち着くと考えるのである。

これを記述する基本方程式は、各座標 r における各吸着材質 k 及び基板材質の構成割合 AS^k 及び ES に対する、以下の仮想的な時間 t についての連立微分方程式である。

$$\frac{d}{dt} AS^k(t, r) = TS^k \times (D^k(t, r) - E^k(t, r)) \cdot n(r) \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} ES(t, r) = \sum_k TS^k \times (E^k(t, r) - D^k(t, r)) \cdot n(r) \quad (3)$$

これらを(1)式の拘束条件の下で解く。ここで $D^k(t, r)$ は、各時刻 t 、各位置 r における飛来粒子 k による材質 k の吸着レート・ベクトルを、また $E^k(t, r)$ は、吸着材質 k のエッチングレート・ベクトルを表している。 TS^k は材質 k の原子間距離の逆数である。また、 $n(r)$ は点 r における基板表面の外向き法線ベクトルである。

(2)式は各材質 k の占有面積の増加割合が、この材質 k の吸着レートとエッチングレートの差に比例することを表現している。また(3)式は、基板材質の占有面積の増加割合が、この基板材質上に吸着している各材質 k すべてについてのエッチングレートと吸着レートの差の総和に比例することを表現している。

さて、(2)及び(3)式左辺の dAS^k/dt 及び dES/dt とい

う2種類の微分量が、(1)式の拘束条件の下で同時に、十分な精度で定常となるまで、 t を有限の微小時間間隔 Δt づつ進行させて、繰り返し計算を行なう。2種類の微分量の定常解として以下の2つの場合が考えられる。1つは、 ES が0とは異なる有限の値に落ち着く場合である。すなわち、座標 r 点においてエッチングが生じる環境が成立する場合である。この時には、

$$\frac{d}{dt}AS^k(t, r)=0, \quad \frac{d}{dt}ES(t, r)=0 \quad (4)$$

という解が落ち着くべき定常解である。(4)式を満たす AS^k 及び ES の解は、両者とも0と1との間のある有限値である。他の1つは、 ES が0となる場合である。すなわち、座標 r 点においてデポジションが生じる環境が成立する場合である。この時には、

$$\frac{d}{dt}AS^k(t, r)=\sigma^k \geq 0, \quad (5-1)$$

$$\frac{d}{dt}ES(t, r)=0 \quad (5-2)$$

という解が落ち着くべき定常解である。ここで σ^k は0と1との間のある値である。(5-1)及び(5-2)式を満たす AS^k 及び ES の解は、

$$\sum_k AS^k(t, r)=1, \quad ES(t, r)=0 \quad (6)$$

である。(5-1)式は、考えている系においてはエッチングに比べデポジションが優勢であるため、デポジション膜が単層からさらに多層へと成長しようとする「意志」があることを表現したものといえる。

次節で述べるが、基板のエッチングは上の方程式の解として求められる $AS^k(t^*, r)$ 及び $ES(t^*, r)$ に基づいて、各点各時刻毎に規定される基板材質のエッチングレートによって進行する。但し、 t^* は定常解が得られる仮想的な時間である。また、基板上へのデポジションはクリーンな基板材質の構成割合 ES が零となった微小表面吸着層の代表点で、各時刻毎に規定される各吸着材質 k の吸着レートの総和に比例して進行する。

ここまで完了した理論の内容は以下の様にまとめることができる。すなわち、基板上の各点において、如何なるエッチングあるいはデポジション反応が、それぞれの程度の相対的な割合で起こりうる環境にあるかを決定した、ということである。このことは、各点において微小表面吸着層という概念を導入し、この中における AS^k 及び ES の割合を決定したことで理解できる。サフィックス k が反応性ラジカルを代表すると仮定する。異なった k に対する AS^k 及び ES は、それぞれ異なったエッチング反応を起こしうる環境の割合を与える。一方、サフィックス k が非反応性ラジカルを代表すると仮定す

る。これに対応する AS^k は、エッチング反応を阻止するデポジション膜の生成を起こしうる環境の割合を与える。換言すると、ここまでの議論は基板表面の各点におけるエッチング/デポジション反応の環境が如何なるものかを、外部パラメータから決定したことである。基板形状を変化させるエッチングレートそのもの、あるいはデポジションレートそのものを算出したのではないことに注意を要する。

2.3 反応レートの評価法

本モデルに基づいた、エッチング及び吸着の各反応の反応レートの評価法について説明する。すなわち、基本方程式(2)及び(3)式の右辺に表れている D^k 及び E^k に対する具体的な表現方法について論じる。次に、これらに基づいて、基板の形状変化をもたらす基板のエッチングレート及びデポジションレートについて述べる。

2.3.1 エッチングレート

エッチング反応としては、既に述べたように、①ラジカルによる反応、②イオンによる反応、③イオンと反応性吸着粒子との相乗効果による3種類の反応を扱う。これら各反応のエッチングレートを、基板上の吸着材質に対するものと、基板材質自身に対するものとに分けて考える。

吸着材質 k に対するエッチングレート・ベクトル E^k は(7)式の様に表現できる。すなわち、各反応の要素エッチングレート・ベクトルに、その反応頻度を与える重みである各吸着材質の構成割合 AS^k を掛けて表現される。但し、イオン・アシスト・エッチングの場合には、介在する吸着材質 j の構成割合 AS^j をも乗ずる必要がある。

$$\begin{aligned} E^k(t, r) = & \sum_j E_{cr}^{jk}(t, r) \times AS^k(t, r) \\ & + \sum_i (E_{psp}^{ik}(t, r) + E_{csp}^{ik}(t, r)) \times AS^k \\ & + \sum_i \sum_j E_{ass}^{ijk}(t, r) \times AS^i(t, r) \times AS^k(t, r) \\ & + \sum_i E_{ass}^{ick}(t, r) \times AS^k(t, r) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、第1項は熱励起型化学反応によって、吸着材質 k がラジカル j によってエッチングされるエッチングレートを表している。この要素エッチングレート・ベクトル E_{cr}^{jk} は、基板上に存在する材質 k と飛来粒子 j に対して定義される反応率 B_{cr}^{jk} を用いて以下のように表される。

$$E_{cr}^{jk}(t, r) = B_{cr}^{jk} \times J^j(t, r) \quad (8)$$

$$B_{cr}^{jk} = A \exp \left(-\frac{Q_{cr}^{jk}}{k_B T_s} \right) \quad (9)$$

ここで、 J^j は飛来ラジカル j のフラックス・ベクトルを表している。また、 B_{cr}^{jk} はいわゆるアレニウス型の反応

率を表している． k_B はボルツマン定数， T_s は基板温度， Q^k はエッチング反応の活性化エネルギー，また A は比例定数である．

第2項の $E_{\text{psp}}^{\text{ik}}$ 及び $E_{\text{csp}}^{\text{ik}}$ はそれぞれ物理スパッタリング及び化学スパッタリングによって吸着材質 k がイオン i によりエッチングされる要素エッチングレート・ベクトルを表している．第3項における $E_{\text{ass}}^{\text{ik}}$ は，イオン・アシスト・エッチング反応に対する要素エッチングレート・ベクトルである．すなわち，十分な運動エネルギーを持って入射したイオン i によって，基板上の吸着材質 k とこの上に付着した反応性粒子 j との反応が励起され，吸着材質 k がエッチングされるレートである．第4項における $E_{\text{ass}}^{\text{iek}}$ も同じくイオン・アシスト・エッチングによるエッチングレート・ベクトルを表している．この項は，イオン i によって基板上の吸着材質 k と基板材質 e との反応が励起され，吸着材質 k がエッチングされるレートを与える．なお，以下の議論では，上述の第3項の効果は考えないことにする．

要素エッチングレート・ベクトル $E_{\text{psp}}^{\text{ik}}$ 及び $E_{\text{csp}}^{\text{ik}}$ は，イオンの入射エネルギー ε の関数として定義されるスパッタ率 $Y_{\text{psp}}^{\text{ik}}(\varepsilon)$ あるいは $Y_{\text{csp}}^{\text{ik}}(\varepsilon)$ を用いて，一般に以下のように表される．

$$E_{\text{psp, csp}}^{\text{ik}}(t, r) = \int_{\varepsilon_{\text{th}}} Y_{\text{psp, csp}}^{\text{ik}}(\varepsilon) \times J^i(t, r, \varepsilon) d\varepsilon \quad (10)$$

ここで， J^i は飛来イオン i のフラックス・ベクトル， ε_{th} は材質 k とイオン i が反応するために必要なエネルギーの閾値である．イオン・アシスト・エッチングによる要素エッチングレート・ベクトル $E_{\text{ass}}^{\text{ik}}$ も，基板上に存在する材質 k と基板材質 e との組み合わせに対して定義される反応率 $Y_{\text{ass}}^{\text{ik}}(\varepsilon)$ を用いて(10)式と同様に表される．

一方，基板のエッチングレート・ベクトル E は，基板表面の形状を変化させるという本質的な役割を担うものである．これは基本方程式(2)及び(3)の中に直接的には表れていないが，表面形状の変化に伴って微小表面吸着層に入射する飛来粒子のフラックス分布が変化する，という形で間接的に AS^k や ES に影響を及ぼしている．

各点各時刻における基板 e のエッチングレート・ベクトル E は，吸着材質のエッチングレート・ベクトル E^k と同様に熱励起型化学反応，スパッタリング，及びイオン・アシスト・エッチングの3つの反応の重ね合わせとして，次式で表される．

$$E(t, r) = \sum_j E_{\text{cr}}^{\text{je}}(t, r) \times ES(t, r) + \sum_i (E_{\text{psp}}^{\text{ie}}(t, r) + E_{\text{csp}}^{\text{ie}}(t, r)) \times ES(t, r) + \sum_i \sum_k E_{\text{ass}}^{\text{ike}}(t, r) \times AS^k(t, r) \quad (11)$$

ここで第3項は，イオン i によって基板上の吸着材質 k と基板材質 e との反応が励起され，基板材質 e がエッチングされるレートを与える．この反応は，(7)式第4項の反応と相対系にあり，1つの組み合わせとして同時に生じることには注意する必要がある．ここで，エッチングは基板材質の構成割合 ES が零とは異なる有限の値を持つ時のみ生じ， E はこの時のみ意味を持つ．

2.3.2 デポジションレート

吸着は，飛来粒子と基板上に存在する材質との組み合わせに対して定義される吸着率に依存する．各材質の吸着レート・ベクトル D^k を(12)式に示す．

$$D^k(t, r) = \sum_m D^{\text{km}}(t, r) \times AS^m(t, r) + D^{\text{ke}}(t, r) \times ES(t, r) \quad (12)$$

ここで D^{km} は飛来粒子 k が吸着材質 m の上に吸着する際の要素吸着レート・ベクトルを表し， D^{ke} は飛来粒子 k がクリーンな基板 e の上に吸着する際の要素吸着レート・ベクトルを表している．すなわち材質 k の吸着レート・ベクトル D^k は，飛来粒子 k と基板上に存在する個々の材質との各の組み合わせに対する要素吸着レート・ベクトルを，微小表面吸着層における個々の材質の構成割合で加重平均したものである．

要素吸着レート・ベクトル D^{km} は以下のように表される．

$$D^{\text{km}}(t, r) = -HD^k \times J^k(t, r) \times \delta^{\text{km}} \quad (13)$$

ここで， J^k は飛来粒子 k のフラックス・ベクトルを， δ^{km} は飛来粒子 k と材質 m との間の吸着率を表している．このように要素吸着レート・ベクトル D^{km} は飛来粒子 k が単位時間あたりに材質 m に吸着する粒子数に比例し，その比例定数は HD^k で与えられる．吸着（デポジション）の成長方向は，飛来粒子 k のフラックス・ベクトル J^k に対して正反対の向きとなる．

基板の形状変化を規定するデポジションレート・ベクトル D は，全ての吸着物質に対する吸着レート・ベクトルとエッチングレート・ベクトルの差の総和として定義される．ここで，デポジションは基板材質の構成割合 ES が零となった時点から開始され，かつ D は ES が零の時のみ意味を持つ．

$$D(t, r) = \sum_k (D^k(t, r) - E^k(t, r)) \quad (14)$$

2.4 表面の形状変化

以上，我々の開発した表面反応モデルの基本方程式に関する定式化について説明してきた．このように表面の形状変化を与える物理量は，(11)式で定義されるエッチングレート E と，(14)式で定義されるデポジションレート D の2つである．

Fig. 5 Flowchart for calculating topological deformations of substrate surface based on the present surface reaction model.

Fig. 5 に、このモデルに基づいた形状シミュレータの基本的な計算フローを示す。仮想的な時間 t についての収束ループにより、基板表面上の各点の微小表面吸着層における、各吸着粒子の構成割合 AS^k 及び基板材質の構成割合 ES に対する定常解を求める。これらを用いて (11) 式及び (14) 式に従い、エッチングレート・ベクトル E ($ES > 0$ の場合) あるいはデポジションレート・ベクトル D ($ES = 0$ の場合) を算出する。基板表面各点において、このベクトル方向に基板の形状を変化させる。実時間 T を微小時間 ΔT だけ進行させ、以上の内容を繰り返す、新しい表面形状を逐一算出する。

実時間 T の進行に伴った表面の形状変化は、我々が新規に開発したストリング・モデルを用いて表現する。

Fig. 6 はこれを説明するための 2 次元断面模式図である。ある時刻 T の表面ストリング上に配置された複数のノード点は、その各がその位置における微小表面吸着層を代表する点であると考えられる。 $T=0$ の時に対応する表面ストリング及びこの上の白丸のノード点は、初期レジストマスクの形状に沿っている。 ΔT 後には、エッチングあるいはデポジションが生じた結果、例えば白丸は黒丸のノード点のように移動して、これに沿った新しい表面ストリング、すなわち新しい表面形状が形成され

Fig. 6 Schematic diagram of a string model. Dotted line denotes the initial string showing the initial surface topology. White circles are node points on the string. A node point represents a position of SRS. The string shown by the solid line is the surface topology after ΔT . Black circles are node points on the string.

る。我々が開発したストリング・モデルは、同一表面ストリング上でエッチングとデポジションが混在する場合、すなわち、あるノード点ではエッチングが、また他のノード点ではデポジションが生じるという場合、に対しても使える。

3. シリコン酸化膜エッチングへの適用

今回我々が開発した表面反応モデルを、トレンチ形状（無限の長さを持つ溝形状）を実現するための、シリコン酸化膜エッチングに適用した例について説明する。ここで、フッ素 F 、炭素 C 及び水素 H で構成される分子の混合ガス系をエッチングガスとして用いる場合を想定する。粒子の平均自由行程は、基板表面上の凹凸の大きさに比べて十分に長いという低圧力の条件を仮定する。

さて、これらの分子がプラズマ中で分解、励起あるいは電離が生じて生成されるラジカル及びイオンの形態とその割合を厳密に特定づけることは一般に難しい。ここでは、ラジカルに関しては次の 2 つのカテゴリーに分離することにする。すなわち、1 つは酸化膜基板と熱励起型化学反応を起こし得るフッ素ラジカル $[F]$ である。他の 1 つはポリマー・デポジションを起こし得る炭素、水素及びフッ素で構成される分子ラジカル（ハイドロ・フロロカーボン・ラジカル） $[C_mH_nF_x]$ である。またイオンに関しては 1 種類の分子イオンとしてまとめて扱う。

さて、エッチング用混合ガスのガス比、流量、圧力あるいは高周波電力のパワーや周波数等の外部パラメータ

Fig. 7 Overhang test structure.

を変更した際に、上述の各ラジカル及びイオンの基板上へ輸送されるフラックス量及びその割合がどのようになるのか、を具体的に我々が認識できる形にする必要がある。また、ラジカルの基板上への吸着率、イオンによるスパッタ率等のパラメータに対して、特に公にされていないデータに対しては、これらを評価決定する必要がある。これら2つの目的のために、Fig. 7に示す特殊な構造を有する試料を作成する¹⁴⁾。この試料に対してCHF混合ガスを用いてエッチングを行なう。

Fig. 8(a)に、この試料に対するエッチング後の断面SEM写真を示す。実験条件は以下のとおりである。すなわち、エッチングガスとして、 CF_4 、 CH_2F_2 及びHeの混合ガスを用いる。その流量は各30 sccm、10 sccm及び80 sccmである。ガス圧力は60 mTorr (8 Pa)、また高周波電力のパワーは330 W、その周波数は13.56 MHzである。Fig. 8(b)はパラメータ・フィッティングを行なって、Fig. 8(a)に相当する条件でシミュレーションを行なった場合の例である。ポリシリコン・オーバーハングの開口窓直下の、主にイオン・アシスト・エッチング反応によるトレンチの形成、オーバーハングの下に隠れたキャビティ部における直接デポジション及び間接デポジションによるデポジション膜の成長の様子等を良く説明している。ここで直接デポジションとは、試料上部から直接に基板上に飛来して吸着される非反応性ラジカルによるものである。また間接デポジションとは、一度基板に飛来した非反応性ラジカルが基板から反射離脱した後、再び基板の他の場所に吸着されるラジカルによるものである。ここでは、反射離脱の効果はキャビティ部における等方ラジカル・フラックスで代用している。

オーバーハング開口窓部の側壁は、これより下に位置する基板上的各点と比較して、上方から等方的に輸送されるラジカルに対する見込み角 (Fig. 6における β_2 と

Fig. 8 (a) Cross-sectional SEM microphotograph of the test structure after RIE etching. The dimensions of the test structure are: $W=1.5\ \mu\text{m}$, $H_1=1.5\ \mu\text{m}$, $H_2=1.0\ \mu\text{m}$ and $L=7.4\ \mu\text{m}$. The experimental conditions are as follows. Gas flow rates are $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}=30/10/80$ (sccm), pressure is 60 mTorr (8 Pa), RF power is 330 W and RF frequency is 13.56 MHz. (b) Simulation results for the overhang test structure.

β_1 の差に相当する角) が大きい。このため、側壁に成長するデポジション膜の膜厚も比較的厚い。同時に、ほぼ垂直に入射するイオンにより、このデポジション膜は全体的に物理スパッタリングによりエッチングされている。また、この膜の上部は下部に比べ、より大きくエッチングされ、この結果上部の膜厚はより薄くなっている。一方、窓直下のトレンチ部では、ラジカル入射の見込み角がオーバーハング開口窓部に比べ小さく、このため非反応性ラジカルの供給は少なく、デポジション膜の形成はめだたない。

Fig. 9は反応性フッ素ラジカル [F] による熱励起型化学反応のみを考慮した場合の計算例である¹⁴⁾。(a)はラジカルの供給量が基板表面での反応量に比べて少なく、エッチングレートがいわゆる供給律速 (Transport-

Fig. 9 Simulational results of SiO_2 etching for infinite-trench configuration, where only thermally induced chemical reaction by active fluorine radicals is considered. (a) Transport-limited case. (b) Reaction-rate-limited case.

Fig. 10 Simulational results of SiO_2 etching for infinite-trench configuration, where all kinds of reaction processes treated here are taken into account. $J_F = 100 J_i$. (a) $J_{\text{CHF}} = J_i$, (b) $J_{\text{CHF}} = 10 J_i$ and (c) $J_{\text{CHF}} = 30 J_i$. Here J_i , J_F and J_{CHF} are incoming fluxes of ions, $[\text{F}]$ radicals and $[\text{C}_m\text{H}_n\text{F}_x]$ radicals, respectively.

limited) になっている場合の例である。粒子の平均自由行程が十分に長いという前述の条件より、ラジカルは幅 W の開口窓を通した各点の見込み角のもののみが入射してくる。この結果、この入射方向に沿ったエッチングが優勢となる。すなわち、エッチングは横方向に比べ、深さ方向に進行している様子が読み取れる。また、開口幅 W を広くすると、深さ方向の単位時間当たりのエッチングレートは増大する。これは各ノード点における見

込み角が広がり、この点におけるラジカルの入射量が増えるからである。

(b) はラジカルの供給量が表面での反応量に比べて十分に多く、エッチングレートがいわゆる反応律速 (Reaction-rate-limited) になっている場合の例である。ラジカルの吸着層が基板表面を常に覆っているため、この吸着ラジカルが基板材質と反応を完了するまでは、次に飛来するラジカルとの反応が抑制される。エッチング

は、ほぼ等方的に進行する。この場合には、開口幅 W を広くしても深さ方向のエッチングレートは変化がない。

Fig. 10 は、ここで考えているすべての反応モデルを取りこんだ場合の計算例である。但し、イオンのフラックス J_i 、及びフッ素ラジカル $[F]$ のフラックス J_F の相対的な割合は $J_F = 100 J_i$ で固定している。またデポジションを引き起こす非反応性ハイドロ・フロロカーボン・ラジカル $[C_mH_nF_x]$ のフラックス J_{CHF} の相対的な割合 $\alpha = J_{CHF}/J_i$ を変化させる。上段はストリング・モデルによる各時刻 T の表面形状変化の過程が示されている。下段は最終形状である。トレンチ側壁のデポジション膜が黒でわかりやすく表示されている。(a)は $\alpha = 1$ の場合の例である。マスクの内側に向かって進行する等方性エッチング成分が存在するため、いわゆるボーイング (bowing) を起こした形状となっている。寸法及び形状制御の観点からは好ましくない。(b)は $\alpha = 10$ の場合の例である。若干順テーパ気味ではあるが、マスク直下から底部にいたるまでほぼマスク寸法どおりのエッチングが実現されている。これは、側壁の各点において、ハイドロ・フロロカーボン・ラジカルによる炭素系重合膜の形成と、反応性フッ素ラジカルによる熱励起型化学反応によるエッチング、及び重合膜のイオンによるスパッタリングとが、相互にバランスしている条件が満たされていることを示している。(c)は $\alpha = 30$ の場合の例である。このようにデポジションが強い場合には、かなり角度のついた順テーパ形状となり、底部の寸法が小さくなる。また、垂直方向のエッチングレートも低下する。

4. 結 論

基板表面における巨視的な意味での吸着粒子層の状態を考慮に入れた、新しい表面反応モデルを提案した。このモデルに従って、2次元エッチング形状シミュレータを開発した。酸化膜トレンチエッチングにこれを適用し、特に形状制御性に着目して議論を行なった。従来の形状シミュレーションでは十分にとり扱えなかった熱励起型化学反応による供給律速と反応律速の違い、イオン・アシスト・エッチング、及びデポジションとエッチングとの競合状態を用いた側壁保護による垂直形状トレンチ・エッチングを、統一的な表面反応モデルに基づいて

説明することに成功した。本シミュレータは、エッチング形状の予測と制御に必要なパラメータに対する指針を与え得るものである。

他の重要な課題である選択比の問題を扱うためには、非反応性として扱っているポリマー・デポジション膜と被エッチング材質や下地材質との間の化学反応を考慮できるように、本表面反応モデルを拡張する必要がある。また、デポジションによる形状変化をより正確に評価するためには、自己矛盾のない反射フラックスのモデル化が必要である。現実的に関心の高いホール形状への幾何の拡張も、残された重要な課題である。

【文 献】

- 1) D. L. Flamm, C. J. Mogab and E. R. Sklaver, J. Appl. Phys. **50** (1979) 6211.
- 2) P. Sigmund, Phys. Rev. **184** (1969) 383.
- 3) Yung-Yi Tu, T. J. Chuang and H. F. Winters, Phys. Rev. B **23** (1981) 823.
- 4) J. W. Coburn and H. F. Winters, J. Appl. Phys. **50** (1979) 3189.
- 5) R. d'Agostino, *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials*, ed. O. Auciello, A. Gras-Marti, J. A. Valles-Abarca and D. L. Flamm (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990) p. 425.
- 6) S. Arai, K. Tsujimoto and S. Tachi, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 2011.
- 7) 中村守孝, 半導体研究 **35** (1991) 99.
- 8) W. G. Oldham, S. N. Nandgaonkar, A. R. Neureuther and M. O'Toole, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-26** (1979) 717.
- 9) S. Yamamoto, T. Kure, M. Ohgo, T. Matsuzawa, S. Tachi and H. Sunami, IEEE Trans. Comput.-Aided Design, **CAD-6** (1987) 417.
- 10) J. Pelka, K. P. Müller and H. Mader, IEEE Trans. on Computer-Aided Design, **7** (1988) 154.
- 11) J. P. McVittie, J. C. Rey, A. J. Banya, M. M. IslamRaja, L. Y. Cheng, S. Ravi and K. C. Saraswat, *Proc. SPIE Symp. on Advanced Techniques for Integrated Circuit Processing*, **1392** (1990).
- 12) J. I. Ullacia F and J. P. McVittie, J. Appl. Phys. **65** (1989) 1484.
- 13) S. Tazawa, S. Matsuo and K. Saito, *Symp. VLS Technology* (1989) 45.
- 14) A. Misaka, K. Harafuji, H. Nakagawa, T. Tamaki, M. Kubota and N. Nomura, *Digest of papers, 5th Int. microprocess Conf.*, 1992, p. 142.