ECR プラズマによる Poly-Si エッチングにおける 反応生成物の診断と形状制御

番條 敏信*・斧 高一**・津田 睦**・西川 和康**

(受理1996年8月6日, 掲載決定1996年10月17日)

A Study of Reaction Products and Profile Evolution in Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching of Poly-Si

Toshinobu BANJO*, Kouichi ONO**,
Mutumi TUDA** and Kazuyasu NISHIKAWA**

(*Mitsubishi Electric Corporation, Semiconductor Group Manufacturing Technology Division,
4-1 Mizuhara, Itami, Hyogo 664)

(**Mitsubishi Electric Corporation, Advanced Technology R&D Center,
8-1-1 Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, Hyogo 661)

(Received August 6, 1996, Accepted October 17, 1996)

Plasma-surface interactions for poly-Si gate etching have been studied in Cl_2 and Cl_2/O_2 electron cyclotron resonance (ECR) plasmas, through *in situ* diagnostics of reaction products during etching and numerical simulation for the etched profile evolution. The *in situ* observation of product species was conducted both in the gas phase and on the substrate surface, by employing Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectroscopy. For both Cl_2 and Cl_2/O_2 plasmas, silicon tetrachloride SiCl_4 was the only IR-absorbing etch product species detected in the gas phase, while unsaturated SiCl_x ($x=1-3$) as well as SiCl_4 were observed on the surface; moreover, a broad absorption feature due to Si-O vibrations or silicon oxides was found to occur both in the gas phase and on the surface, implying competitive chlorination and oxidation of the surface, and also competitive etching and surface inhibitor deposition. Based on these observations, the surface chemistry was modeled for Cl_2 and Cl_2/O_2 plasma etching of poly-Si, including ion-assisted reaction processes, physical sputtering or desorption of adsorbates by energetic ion bombardment, and passivation layer formation consisting of surface oxidation and inhibitor deposition. Moreover, numerical calculations were performed for the profile evolution during etching, by employing the surface chemistry model proposed and taking into account a variety of neutral transport mechanisms in microstructures that are known from the literature. The etched profiles numerically and experimentally obtained were then compared to unravel competitive mechanisms responsible for the anisotropy and microscopic uniformity in poly-Si gate etching in low-pressure, high-density chlorine-containing plasmas.

1. はじめに

シリコンをベースとした半導体デバイスの高集積化と微細化は一段と進み, プラズマエッチングは, 今日この

ようなデバイスの微細化・高集積化に不可欠な微細加工技術として, 優れた量産性を保ちつつ, 微細パターン加工における形状および寸法制御性, 材料選択性, 低損傷性などに関して一層の改善が求められ続けている。

プラズマエッチングでは, 反応ガスは主にプラズマ気相中の電子衝突過程によって励起, 解離, 電離され, 生成されたイオン, および原子・分子ラジカルなど中性の

* 三菱電機㈱半導体基盤技術統括部 (〒664 兵庫県伊丹市瑞原 4-1)

** 三菱電機㈱先端技術総合研究所 (〒661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1)

反応活性種が、未分解のガス分子とともに基板近傍に輸送されて表面に入射する。基板表面では、入射した中性活性種やイオンと基板材料との種々の相互作用（反応過程）の結果^{1,2)}、最終的に反応生成物が表面から脱離してエッチングが進行する。このような基板表面でのエッチング反応過程とその速度は、まず第一に、反応ガスから生じたイオンおよび中性の反応活性種（reactants）の化学組成、およびそれらの表面入射フラックスと速度分布（入射エネルギーと角度分布）によって決まる。一方、基板表面から脱離した反応生成物（reaction products）は、表面への再付着あるいはプラズマ気相中での再解離→付着などの過程を通じてエッチング表面反応に影響を及ぼす^{3,4)}。

反応生成物のこのような効果は、電子サイクロトロン共鳴（ECR: electron cyclotron resonance）プラズマなど今後の微細加工に対応する低圧力・高密度プラズマによるエッチングの場合特に重要と考えられる。低圧・高密度プラズマの下では、低ガス圧力のわりにエッチング速度が大きく、プラズマ中のエッチング反応生成物の密度も高いと推定される。さらに、低圧・高密度プラズマでは、高周波（RF: radio frequency）またはマイクロ波のエネルギーをリアクタ外部から石英などの誘電体を通してプラズマと電磁的に結合させる構造のため、誘電体壁からの酸素など不純物の発生も多大であり⁵⁾、そのエッチング反応への影響についても問題となる。従って、今後のプラズマエッチング技術の高性能化、および次世代プラズマエッチング装置の開発においては、反応ガスに起源を有する反応活性種のみならず、エッチングによる反応生成物や壁からの不純物などに関しての理解とそれらの制御も不可欠である。

本論文では、ECR・Cl₂およびCl₂/O₂プラズマによる多結晶Si（poly-Si）エッチングにおける反応生成物とその表面反応過程への影響について述べ、エッチング特性、特にエッチング速度・形状のパターン依存性に係る機構について考察する。塩素をベースとするプラズマによるpoly-Siエッチングはゲート電極の加工に用いられ、高い加工形状および寸法制御性と下地の酸化膜（SiO₂）に対する高選択性が要求される。Cl₂プラズマに酸素を微量混合した場合、Siのエッチング速度はほとんど変化せず、下地の酸化膜のエッチング速度が低下し、高選択性が得られるとともに加工形状や寸法精度も改善される^{6,7)}。また、酸素の混合割合がある値を超えるとSiエッチング速度は急激に低下し全くエッチングされなくなることも知られるが、それらの機構はよくわかっていない。次の第2章では、フーリエ変換赤外（FTIR: Fourier transform infrared）吸収分光法によるプ

ラズマ気相中および基板表面における反応生成物のin-situ診断法と診断結果を述べる。そして第3章では、第2章で得られた知見をもとにしたエッチング表面反応過程のモデルを示し、第4章で、エッチング速度・形状のパターン依存性に関するシミュレーション結果を実験結果と比較する。

エッチング速度や加工形状・寸法が微細パターンの寸法、アスペクト比、パターン密度などに依存する現象は、エッチングのミクロな不均一性（microscopic nonuniformity）、あるいはARDE（aspect ratio dependent etching）と総称される⁸⁻¹⁰⁾。このようなエッチング特性のパターン依存性は、レイアウトの異なる微細パターンに対して、プラズマ気相中からパターン底部あるいは側壁へのイオンや中性の反応活性種および反応生成物の入射フラックスが異なること、さらに主としてパターン底部から脱離した反応生成物のパターン内部での輸送過程に差異があること、などにより生じる。しかしその機構についての統一的な理解は充分ではなく、今後のプラズマエッチングによる微細加工において解決すべき最も重要な課題の一つと考えられている。

2. 反応生成物の診断

2.1 実験方法

Fig. 1に、ECRプラズマエッチング実験装置、そしてFTIR吸収分光によるプラズマ気相中および基板表面における反応生成物のin-situ診断に係る実験配置の概要を示す^{11,12)}。ECRプラズマ装置は通常の発散磁場型で、ステンレス製のプラズマ生成室とプロセス室から構成される。プロセス室（内径40 cm、長さ40 cm）には

Fig. 1 Experimental setup, including diagnostic geometries for *in situ* FTIR absorption spectroscopy both in the gas phase and on the substrate surface.

6" ウェハ用の基板ステージが設置され、その側壁は複数の計測ポートを有する。基板ステージは ECR 共鳴領域 (マイクロ波周波数 2.45 GHz に対して磁場強度 $B=875$ G) から 32 cm 下流 ($B \approx 160$ G) に位置し、浮動電位 (floating potential) にある。なお基板ステージは水冷され、また必要に応じて RF バイアス (周波数 13.56 MHz) が印加される。マイクロ波は石英窓を通してプラズマ室に入射され、実験は主として入射パワー 600 W、反応ガス流量 $Q_0=7$ sccm、ガス圧力 $P_0=10 \sim 0.2$ mTorr (背圧 $< 10^{-6}$ Torr) で行われた。この条件下において、ガスのプロセス室 (体積 V) での滞在時間は $\tau_r = P_0 V / Q_0 \approx 5.5 \sim 0.11$ s である。

FTIR 吸収分光における IR 光は KBr 窓を通してプロセス室内に導入され、透過法による気相中の診断では基板ステージ上流 4 cm を通過 (全吸収光路長 $L \approx 50$ cm)、一方、高感度反射吸収法 (RAS: reflection absorption spectroscopy) による表面状態の診断では、偏光子を通過した平行偏光 (p 波) が基板の法線に対して 80° の角度で表面に入射し反射する。両測定はチェンバー外のミラー切り替えにより自在であり、波数分解能 2 cm^{-1} 、サンプリング 250~500 回 (所要時間 4~8 min) で、 Cl_2 および Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチング時の気相中の透過吸収スペクトルと表面の RAS スペクトルを観測した。また表面 RAS に関しては、Si エッチング時のみならずプラズマ・オフによりエッチングを途中で中断しての測定も行った。ここで、エッチング中の表面 RAS スペクトル観測に際しては、ミラーを切り替えて気相および表面における吸収強度を比較することにより、気相での吸収の影響がほとんど無いことを確認した。さらに、 SiCl_4 ガス/プラズマに関する気相中の透過吸収スペクトルを測定し、Si エッチングに係るスペクトルとの比較を行った。

エッチングサンプルとして、気相中の透過吸収スペクトル観測においては単結晶 Si 基板あるいは poly-Si (厚さ 500 nm) を堆積した基板を、一方、表面の RAS スペクトル観測に際しては、検出感度向上のため、Au 薄膜を IR 光の反射層として埋め込んだいわゆる BML (buried metal layer) サンプル^{13,14)}を用いた。この BML サンプルは、Si 基板上に Ti (厚さ 50 nm), Au (厚さ 100 nm), poly-Si (厚さ 500 nm) の積層構造を有する。さらにエッチング形状評価には、 $0.35 \mu\text{m}$ ライン/ $0.70 \mu\text{m}$ スペースのライン・アンド・スペース (L&S) パターンを用いた。このサンプルは、Si 基板上の熱 SiO_2 膜 (厚さ 150 nm) の上に poly-Si (厚さ 500 nm) を堆積し、さらに SiO_2 膜 (厚さ 100 nm) の L&S マスクパターンを形成したものである。なお、以下の結果に示すエッチング

Fig. 2 FTIR absorption spectra in the gas phase during ECR plasma etching of Si in Cl_2 at different pressures P_0 .

速度やエッチング形状は、各 6" ウェハの中心部分で評価したものである。

2.2 実験結果

Fig. 2 に、 Cl_2 プラズマによる Si エッチング時における気相中の FTIR 透過吸収スペクトルを示す。このような吸収スペクトルは、RF バイアスによるブレイクスルーにより表面の自然酸化膜を除去してエッチングが始まって初めて観測され、エッチング終了とともに消失したことから、赤外観測窓への膜堆積ではなく、気相中の反応生成物によるものであるといえる。Fig. 2 のスペクトルは、波数 $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ と波数 $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを有する明瞭な吸収帯を示している。前者は SiCl_4 ガスおよびプラズマ中でも観測され、 SiCl_4 分子の ν_3 基本音 (ν_3 fundamental) 振動モードに対応する^{15,16)}。本実験では、気相中のエッチング反応生成物としては SiCl_4 分子のみが観測され、波数域 $600 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ に位置する低次のシリコン塩化物 SiCl_x ($x=1 \sim 3$)¹⁶⁾ の吸収は、現測定システムの検出感度では観測されなかった。

一方、波数 $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有する幅の広いもう一つの吸収帯は、 SiCl_4 プラズマでも観測され、シリコン酸化物に係る Si-O 振動によるものと考えられる。実際、類似の赤外吸収は、シリコン酸化膜 (SiO_2) の透過吸収スペクトル¹⁷⁾、酸素を吸着させた多結晶 Si 表面の RAS スペクトル¹⁸⁾、 SiCl_4 と O_2 ガスによる常圧熱 CVD (chemical vapor deposition) 時の気相中の反応生成物の透過吸収スペクトル¹⁹⁾ において観測され、Si-O-Si

逆対称伸縮 (asymmetric Si-O-Si stretching) 振動モードと同定されている。何れも波数域1050~1150 cm^{-1} にピークを有し、吸収幅 (FWHM: full width at half-maximum) は70~120 cm^{-1} 程度と広い。この振動モードに関する赤外吸収のピーク位置と吸収幅は、化学結合状態、組成、膜密度などに依存するが^{17,18)}、一方、二原子分子 SiO の基本音振動モードの吸収ピーク位置は~1230 cm^{-1} であることが知られる^{20,21)}。従って、本実験で観測された~1100 cm^{-1} にピークを有する Si-O 振動は、二原子分子 SiO ではなく、シリコン酸化物 SiO_x の微粒子、あるいは SiO 分子と SiO_x 微粒子の複合したもの、と推定される。シリコン酸化塩化物の多原子分子 Si_2OCl_6 も類似の赤外吸収スペクトルを示すが²²⁾、Si-Cl 振動に係る吸収のピーク位置が~640 cm^{-1} と、観測されているピークより約20 cm^{-1} 高周波数側にあり、本実験条件下における存在は比較的小さいものと考えられる。

何れにせよ、 Cl_2 プラズマによる Si エッチング時の気相中には、反応生成物として、シリコン塩化物 SiCl_x のみならず、シリコン酸化物 SiO_x (および若干のシリコン酸化塩化物 SiO_xCl_y) も存在することになる。 O_2 を混合しない純粋な Cl_2 プラズマ条件下でのこのような酸素を含む反応生成物は、エッチング反応生成物である SiCl_4 と、チャンパー内に含まれていた酸素との反応により生じたものと考えられる。酸素源としては、石英製のマイクロ波入射窓のスパッタリング、あるいはチャンパーの微小なリーク、が挙げられる。

Fig. 3 に、 Cl_2 プラズマによる Si エッチング時における SiCl_4 (620 cm^{-1}) と Si-O (1100 cm^{-1}) 吸収帯のピーク強度、および Si エッチング速度の圧力依存性を示す。これらの諸量は $P_0 < 2$ mTorr ではほぼ似通った挙動を示すが、 $P_0 > 2$ mTorr の比較的高い圧力領域では挙動が異なる。Fig. 2 でもわかるように、 SiCl_4 分子の吸収ピークは、最大のエッチング速度が得られる $P_0 \approx 0.5$ mTorr で最も大きいが、 $P_0 > 2$ mTorr では観測されず、高い圧力領域ではプラズマ気相中に存在する SiCl_4 の密度が大きく減少していることを示唆する。なお、Fig. 2 の $P_0 = 5$ mTorr における SiCl_4 吸収帯位置の逆向き信号は、 $P_0 > 3$ mTorr の圧力領域のスペクトルに表れ、 $P_0 \sim$ 数 mTorr で最も大きく $P_0 > 8$ mTorr では消失した。これらは、プラズマからの赤外発光に起因するものと考えられるが (プラズマからの発光によることは FTIR の光源からの赤外光を遮っての出力信号により確認)、現時点でその詳細は解らない。一方 Si-O 振動の吸収ピークは、 SiCl_4 と同様 $P_0 = 0.5$ mTorr で最大となるが、圧力を高くすると次第に小さくなるものの $P_0 > 2$ mTorr の圧力

Fig. 3 Peak absorbances of the 620 cm^{-1} SiCl_4 and 1100 cm^{-1} SiO bands during ECR plasma etching of Si in Cl_2 , along with the etch rate of Si, as a function of pressure P_0 .

領域においても観測される。

ところで、圧力 $0.05 < P_0 < 30$ mTorr の SiCl_4 ガスで測定した SiCl_4 吸収帯 (620 cm^{-1}) のピーク強度は、圧力とともにほぼ直線的に増大する^{11,12)}。従って、Fig. 3 に示した SiCl_4 吸収ピーク強度を、 SiCl_4 ガスで測定したものと比較すると、 Cl_2 プラズマによる Si エッチング時に気相中に存在したエッチング反応生成物 SiCl_4 の密度を推定することができる。例えば、圧力 $P_0 = 0.5$ mTorr での密度は $[\text{SiCl}_4] \sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられ、 Cl_2 ガス密度 $[\text{Cl}_2]$ と同じ程度であった。

一方 Si-O 振動に関しては、 SiCl_4 の場合のような比較校正用サンプルガスが見当たらない。従って、Si-O の密度は、その広い吸収帯 (1100 cm^{-1}) の積分強度 $A_i = \int \ln(I_0/I) dv$ と二原子分子 SiO に関する積分吸収係数 $k_i = \int \sigma dv$ から推定した。SiO 分子の $v=0 \rightarrow v=1$ 基本音振動モードに関する双極子モーメントは $\mu = 3.1 \times 10^{-18}$ esu $\cdot\text{cm}$ であることが知られ²⁰⁾、 $k_i = 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm/molecules}$ を与える。吸収光路長を $L = 50 \text{ cm}$ として、プラズマ中に存在した Si-O 密度を $n = A_i/Lk_i$ より求めると、例えば圧力 $P_0 = 0.5$ mTorr での密度は $[\text{Si-O}] \sim 8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ となり、 $[\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{SiCl}_4]$ と比べて一桁ほど小さい値となる。なおこれらの値は、Si エッチング速度とシステムの排気速度から求めたチャンパー内に滞留する Si の密度ともほぼ一致した。

Fig. 4 に、 Cl_2 プラズマによる Si エッチングに係る基板表面の FTIR-RAS スペクトルを示す。Fig. 2 に示した気相中の透過吸収スペクトルと同様、エッチング表面の RAS スペクトルにも波数~620 cm^{-1} に SiCl_4 の吸収ピークが観測される。しかし、波数域600~500 cm^{-1} の RAS スペクトルは気相の吸収スペクトルとは著しく異

Fig. 4 IR-RAS spectra on the surface (a) during and after ECR plasma etching of Si in Cl₂ at $P_0 = 0.5$ mTorr, and (b) after etching at different pressures P_0 . The transmission absorption spectrum in the gas phase during etching is also shown in (a) for reference. The spectra in (b) were taken with the plasma turned off after etching about one-fifth of the 500-nm-thick layer of poly-Si; that is, the etched poly-Si layers examined here by IR-RAS were ~ 400 nm in thickness.

なり、この低周波数域に観測された充分分解されていない吸収帯は低次のシリコン塩化物 SiCl_x ($x=1\sim3$) によるものと考えられる。従って、本実験では、エッチング表面の反応層 (SiCl_x 層: chlorosilyl layer) における反応生成物として、SiCl₄ のみならず、気相中では観測されなかった低次の SiCl_x ($x=1\sim3$) が存在したことになる。ここで、完全にハロゲン化された塩化物であり蒸気圧の高い SiCl₄ が基板表面に観測されたのは、表面の塩素化が進み SiCl_x 層が比較的厚く (云いかえると 1 原子層ではなく)、揮発性の SiCl₄ が表面反応層内にトラップされるためと解釈できる²³⁾。なお、このような表面の

RAS スペクトルは、プラズマ・オフ後もサンプルを真空中に置く限り数時間の間ほとんど変化が認められなかった。そして、エッチング表面の RAS スペクトルは、Ar プラズマで基板表面をスパッタリングすると消滅することから、確かに基板表面に存在したエッチング反応生成物あるいは中間反応生成物によるものであったことがわかる。

さらに、Fig. 4 の表面 RAS スペクトルにも、Fig. 2 の気相中の透過スペクトルと同様な Si-O 振動に係る吸収が観測され、基板表面の酸化による SiO₂ 層の形成 (SiCl_x 層とミックスして SiCl_xO_y 層の形成とも云える) が考えられる。表面では、気相中でも観測された波数 ~ 1100 cm⁻¹ 付近にピークを有する Si-O-Si 逆対称伸縮モードに加え、波数 ~ 800 cm⁻¹ 付近がピークの Si-O-Si 変角 (Si-O-Si bending) 振動モードによる吸収帯も検出される。Fig. 4(b) からわかるように、表面のこのような Si-O 振動に係る吸収は、エッチング速度が最も大きく SiCl₄ の吸収ピークが最も顕著に観測される $P_0 = 0.5$ mTorr では比較的弱く、むしろその前後の圧力の方が大きい。このことは、表面の塩素化による SiCl_x 層の形成と、酸化による SiO₂ 層の形成が競合しており、塩素化の進んだ表面反応層では酸化が進みにくいことを示唆している²⁴⁾。

Fig. 5 FTIR absorption spectra in the gas phase during ECR plasma etching of Si in Cl₂/O₂ for different O₂ percentages at a total pressure $P_0 = 0.5$ mTorr.

Fig. 5に、 Cl_2/O_2 プラズマによるSiエッチング時におけるFTIR透過吸収スペクトルを、さらにFig. 6に、 SiCl_4 (620 cm^{-1})と Si-O (1100 cm^{-1})吸収帯のピーク強度、およびSiエッチング速度の O_2 混合割合に対する依存性を示す。ここで(Cl_2+O_2)の全圧力は $P_0=0.5\text{ mTorr}$ で一定である(全ガス流量 $Q_0=7\text{ sccm}$ 一定)。Fig. 5のスペクトルも、Fig. 2に示した Cl_2 プラズマの場合と同様、波数 $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを有する SiCl_4 の吸収帯と、波数 $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近の Si-O 振動に係る吸収帯から成る。ただ Cl_2/O_2 プラズマの場合、 SiCl_4 の吸収ピーク位置は O_2 混合割合の増加にともなって約 $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ 高周波数側にシフトし、30% O_2 でのピークは $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ と Si_2OCl_6 の吸収ピーク位置 $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ に近づく²²⁾。これは、酸素量の増加にともない、プラズマ気相中でシリコン酸化塩化物 SiO_xCl_y の存在が顕著になっていることを示しているのかも知れない。

ところで、 Cl_2/O_2 プラズマによるSiエッチング速度は、Fig. 6に示すように、 O_2 混合割合の増加とともに若干増し $\sim 20\%$ O_2 で最大となるが、20%を超えると急激に低下し、40% O_2 ではSiは全くエッチングされない。一方、Fig. 5でもわかるように、 SiCl_4 と Si-O の吸収ピーク強度は、ほぼ $\sim 20\%$ O_2 において最大となるものの、 $>20\%$ O_2 においてエッチング速度ほど急激な変化は見られない。これは6"ウェハ内のエッチングの不均一性に起因すると考えられる。本実験装置において $>20\%$ O_2 とした場合、ウェハ中心部のエッチング速度はFig. 6に示すように顕著に低下するものの、周辺部のエッチング速度の低下は緩やかであった。なお $>30\%$

Fig. 6 Peak absorbances of the 620 cm^{-1} SiCl_4 and 1100 cm^{-1} SiO bands during ECR plasma etching of Si in Cl_2/O_2 , along with the etch rate of Si, as a function of O_2 percentage at a total pressure $P_0=0.5\text{ mTorr}$.

O_2 では赤外観測窓への膜堆積が多めで、FTIR吸収測定は不可能であった。しかし何れにせよ、酸素量の増加にともない Si-O と SiCl_4 の吸収ピーク強度の比は増大し、プラズマ気相中に存在するシリコン酸化物 SiO_x (あるいはシリコン酸化塩化物 SiO_xCl_y)の量がシリコン塩化物 SiCl_4 と比較して増加していることは明らかである。

Fig. 7に、 Cl_2/O_2 プラズマによるSiエッチングにおける基板表面のFTIR-RASスペクトルを示す。測定条件はFig. 5と同じである。Fig. 7のRASスペクトルも、Fig. 4に示した Cl_2 プラズマの場合と同様、波数 $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ 付近の SiCl_4 に係る吸収帯、波数域 $600\sim 500\text{ cm}^{-1}$ の SiCl_x ($x=1\sim 3$)に係る吸収帯、さらに波数 $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ と $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 付近の Si-O 振動に係る吸収帯から成る。 Cl_2/O_2 プラズマの場合の表面RASスペクトルでも、Fig. 5に示した気相中の透過吸収スペクトルと同様、酸素量の増加とともに Si-O の吸収強度が SiCl_4 の吸収と比べて大きく増大し、表面酸化による SiO_2 層の割合が塩素化による SiCl_x 層と比較して大きく増大していることがわかる。特に波数 $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ に位置する SiCl_4 の吸収ピークは、 O_2 が混合されるとほとんど認め

Fig. 7 IR-RAS spectra on the surface after ECR plasma etching of Si in Cl_2/O_2 for different O_2 percentages at a total pressure $P_0=0.5\text{ mTorr}$. These spectra were taken with the plasma turned off after etching about one-fifth of the 500-nm-thick layer of poly-Si; that is, the etched poly-Si layers examined here by IR-RAS were $\sim 400\text{ nm}$ in thickness.

られない。さらに、波数 $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近のSi-O-Si逆対称伸縮振動モードの吸収帯のピークは低周波数側にシフトし、20 $\sim$ 30% O_2 でのピーク位置は $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ と SiO_2 膜の透過吸収スペクトルに近くなる¹⁷⁾。このことは、酸素量の増加に従って、表面には次第に緻密な酸化 SiO_2 層が形成されていることを示唆する。さらに大きな変化が30% O_2 において観測され、波数 $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ に大きな吸収ピークが出現する。ピーク位置が SiCl_4 の $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ より高周波数側にあり、 SiCl_4 というより SiO_xCl_y に係る吸収ピークとも考えられる。この大きな変化は、Fig. 6に示した $>20\%\text{O}_2$ における急激なSiエッチング速度の低下に対応しており、表面の酸化が進み比較的厚い(1原子層ではない) SiO_2 層の中に SiCl_4 がトラップされて脱離しにくい状況と考えている。

なお、Fig. 4やFig. 7の表面RASスペクトルに観測された SiCl_x や SiO_y は、表面の塩素化や酸化により形成される反応層だけではなく、表面付着・堆積膜の寄与も否定はできない。プラズマ気相中からシリコン塩化物 SiCl_x やシリコン酸化物 SiO_x (あるいはシリコン酸化塩化物 SiO_xCl_y)の表面への付着・堆積、および、シリコン塩化物 SiCl_x の表面への付着・堆積に際し酸素が同時に供給されての SiO_x (あるいは SiO_xCl_y)の堆積が考えられる。

3. 表面反応モデル

プラズマエッチングに係る表面反応過程は、一般に①中性ラジカルによる自発的な化学反応(spontaneous chemical reaction)：表面に吸着した反応性ラジカルが熱エネルギーの下で基板原子と化学反応を行い、蒸気圧の高い反応生成物が生じて表面から脱離する過程、②イオンによる物理的/化学的スパッタリング(physical/chemical sputtering)：十分な運動エネルギーを有して表面に入射した反応性あるいは非反応性イオンが基板原子とカスケード的に衝突し(collison cascade)、その結果、基板原子あるいは基板原子と入射粒子の結合した分子が放出される過程、そして③イオンと中性ラジカルの相乗効果によるイオンアシスト反応(ion-assisted reaction)：表面に吸着した反応性ラジカルと基板原子との化学反応あるいは反応生成物の脱離が入射イオンの運動エネルギーにより促進され、反応生成物が脱離していく過程、④保護膜堆積(inhibitor deposition)：非反応性ラジカルが表面に吸着・堆積して重合膜の形成などに至る過程、に大別できる^{1,2)}。

Fig. 8に、 Cl_2 および Cl_2/O_2 プラズマによるSiエッチングに関して、前章で述べたFTIR吸収分光によるプラズマ気相中および基板表面の診断から得られた知見をもとに考察した表面反応過程のモデルを示す。Fig. 8の

Fig. 8 Model of the surface chemistry during Cl_2 and Cl_2/O_2 plasma etching of Si, including ion-assisted reaction processes, physical sputtering or desorption of adsorbates by energetic ion bombardment, and passivation layer formation consisting of surface oxidation and inhibitor deposition. The surface inhibitors concerned here are etch products or silicon chlorides, and also silicon oxychlorides and/or oxides formed by reaction between the etch products and oxygen. In the figure, α , β , γ , and $(1-\alpha-\beta-\gamma)$ denote the respective coverages of the chlorinated SiCl_x , oxidized SiO_y , deposited $\text{Si}_x\text{Cl}_y\text{O}_w$, and clean Si surfaces. The meanings of other symbols are detailed in the text.

モデルは、上記のエッチング表面反応過程の中、イオンアシスト反応③と保護膜堆積④、およびイオンによるスパッタリング②の効果を含んでいる。現実には、中性ラジカルによる化学反応①の寄与も少なくはないが、塩素プラズマによる Si エッチングではイオンアシスト反応が最も支配的な役割を担う^{1,2)}。イオンアシスト反応では、まず、表面に入射した中性の反応性ラジカルである Cl_2 分子あるいは Cl 原子が Si 表面に吸着し、表面吸着/反応層（塩素化合物 SiCl_x 層：chlorosilyl layer）が形成される。ここで、 Cl_2 分子は清浄 Si 表面に確率（initial sticking probability） $S_n \approx 0.55$ で解離吸着し、最表面下～1 原子層程度の吸着層を形成することが知られる²⁵⁾。一方、Cl 原子の吸着に関しては、比較的容易に Si 結晶内部に侵入し、最表面下～数原子層に及ぶ多層の吸着/反応層を形成すると考えられているが、吸着確率などの詳細なデータに乏しい。しかし何れにせよ、ECR 塩素プラズマのダウンストリーム領域での Cl_2 分子の解離度は 1～3% 程度と低いことが、著者等の二光子レーザ誘起蛍光法で測定されており^{26,27)}、塩素系の反応性ラジカルは Cl_2 分子の 1 種類としてまとめて扱う。そして、表面の SiCl_x 層にイオンが入射すると、吸着 Cl と基板 Si 原子との化学反応が促進され、反応生成物 SiCl_x が表面から脱離する。また、吸着 Cl 自身がイオン入射により脱離することもある⁹⁾。

塩素に酸素が混合された系では、反応性ラジカルとしてさらに O 原子を考慮する必要がある。O 原子は Si 表面および SiCl_x 表面層を酸化して、酸素化合物 SiO_y 層を形成する（ SiCl_x 層と SiO_y 層とで SiCl_xO_y 層の形成とも云える）。このような酸化 SiO_y 表面は塩素系の反応性ラジカルに対して極めて安定であり、入射イオンの物理的スパッタリング効果により表面からわずかずつ除去されるにとどまる。酸素と Si 表面との反応に関して、O 原子は清浄 Si 表面に確率 $S_o \approx 1$ で吸着するが、 O_2 分子の解離吸着に関する確率は < 0.01 と小さいため²⁸⁾、ここでは酸素に係る反応性ラジカルは O 原子のみとして扱う。なお、O 原子の SiCl_x 表面層との反応確率は知られていないが、Si 表面と同じ確率で反応すると仮定した。

さらに、エッチング反応生成物 SiCl_x の挙動を考える。表面から脱離した SiCl_x 分子は、前章で述べたように、プラズマ気相中あるいはチャンパー表面で酸素と反応して酸化物 SiO_x や酸化塩化物 SiO_xCl_y となっていることも考えられるが、ここでは、反応生成物は SiCl_x 分子としてまとめて扱い、Si 表面、 SiCl_x 表面層、および SiO_y 表面層の上に非選択的に同じ確率で付着・堆積し、イオンのスパッタリング効果により除去される、と仮定した。 SiCl_4 のように完全に塩素化された化合物分子の

清浄 Si 表面への付着確率は小さく、 SiCl_2 のような低次のシリコン塩化物に関する確率は大きいと推定されるが、反応生成物の表面に付着する確率は $S_p \approx 0.1^{29)}$ とした。

さて、このようなエッチング（塩素化→塩素化合物の脱離）、酸化、膜堆積が競合する表面を統一的に扱うため、いわゆる微小反応表面（infinitesimal reaction surface）の概念^{9,10,30-32)}を用い、さらに表面吸着/反応層は 1 原子層であると仮定した。Fig. 4 や Fig. 7 の表面 RAS スペクトルからは、 SiCl_4 の表面反応層内でのトラップが示唆され、現実の反応層は多層と考えられるが、簡単化のため 1 原子層とした。Fig. 8 に示すように、微小表面領域における SiCl_x 表面層、 SiO_y 表面層、および表面堆積層の表面被覆率（coverage、すなわち占有割合）をそれぞれ α, β, γ とすると（ $0 \leq \alpha, \beta, \gamma \leq 1$ ）、清浄 Si 表面の占有割合は $(1 - \alpha - \beta - \gamma)$ となる。なおここで、表面堆積層は $\text{Si}_i\text{Cl}_i\text{O}_w$ と表示している。各表面被覆率の時間変化は、中性活性種の表面への吸着、活性種のイオン誘起脱離、反応生成物のイオン誘起による脱離、および表面層のイオンによるスパッタリング、の間のバランスにより半経験的に表すことができ、 $\gamma < 1$ 、すなわち表面堆積層が全表面を被覆していない場合は、

$$\sigma \frac{d\alpha}{dt} = S_n \Gamma_n (1 - \alpha - \beta - \gamma) - (x Y_{\text{SiCl}} + Y_{\text{Cl}}) \times \Gamma_i \alpha - S_o \Gamma_o \alpha - S_p \Gamma_p \alpha \quad (1)$$

$$\sigma \frac{d\beta}{dt} = S_o \Gamma_o (1 - \beta - \gamma) - Y_{\text{SiO}} \Gamma_i \beta - S_p \Gamma_p \beta \quad (2)$$

$$\sigma \frac{d\gamma}{dt} = S_p \Gamma_p (1 - \gamma) - Y_p \Gamma_i \gamma \quad (3)$$

となる。ここで、 σ は清浄 Si 表面の全吸着サイトの面密度（ $\sigma \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ）、 $\Gamma_n, \Gamma_i, \Gamma_o, \Gamma_p$ はそれぞれ中性の反応性ラジカル、イオン、酸素原子、反応生成物の表面への入射フラックス、 $Y_{\text{SiCl}}, Y_{\text{Cl}}, Y_{\text{SiO}}$ はそれぞれ飽和吸着表面にイオンが入射した際に表面反応層から脱離する反応生成物 SiCl_x 、吸着 Cl、酸化物 SiO_y 、さらに Y_p はイオン入射により表面堆積層から脱離する堆積反応生成物 $\text{Si}_i\text{Cl}_i\text{O}_w$ の量（エッチング収量/スパッタリング収量とも呼ぶ、すなわち入射イオン一個当たり脱離する Si 原子数、ただし Y_{Cl} については Cl 原子数、 Y_p については堆積物の分子数）を表す。

このような微小反応表面のエッチング速度と膜堆積速度は、それぞれ

$$ER = \frac{1}{\rho_{\text{Si}}} \Gamma_i [Y_{\text{SiCl}} \alpha + Y_{\text{SiO}} \beta + Y_{\text{Si}} (1 - \alpha - \beta - \gamma)] \quad (4)$$

$$DR = \frac{1}{\rho_p} (S_p \Gamma_p - Y_p \Gamma_i \gamma) \quad (5)$$

によって与えられ、表面の移動速度（基板内部に向かって正）は、

$$v = ER - DR \quad (6)$$

と表すことができる。ここで、 Y_{Si} はイオンによる清浄 Si 表面のスパッタリング収量、 ρ_{Si} は Si 基板の原子密度、 ρ_p は表面堆積層の分子密度である。ここでは、 $\rho_{Si} = 5.0 \times 10^{22}$ atoms/cm³、また ρ_p は SiCl₄ 固体の密度 $\rho_p = 2.2 \times 10^{22}$ molecules/cm³ とした。

なお、(6)式において $v < 0$ 、すなわち $ER < DR$ となつて膜堆積が支配的になると、(1)–(4)式は意味をもたず、(5)式のみが表面の変化を表すことになる。

最後に、基板表面への中性ラジカルとイオンの入射フラックスを考える。プラズマ中のガス分子や中性ラジカルのような中性粒子は、基板上のシースの影響を受けずに熱運動速度のまま表面に等方的に入射する。一方、プラズマ領域から基板上のシース領域に入った正イオンに関しては、イオンシース内の電場で加速され、ECR プラズマのように低ガス圧力でシース内でのガス分子との衝突の影響が無視できる場合、イオンはシースにおける電位降下 V_s （シース電圧）に等しい運動エネルギーを得て表面にはほぼ垂直に入射する。しかしプラズマ中でのイオン温度 T_i による速度分布の拡がりはそのままだり、基板表面でのイオン入射フラックスの角度分布は、

$$d\Gamma_i = \Gamma_i^0 G(\theta) \cos \theta d\theta \quad (7)$$

と表すことができる^{4,33)}。ここで、

$$G(\theta) = \frac{\exp(R)}{\sqrt{\pi}} \left[\sqrt{R} \sec \theta \cdot \exp(-R \sec^2 \theta) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{R} \sec \theta) \right] \quad (8)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy \quad (9)$$

また、 $R = eV_s/kT_i$ は、イオンの入射エネルギー $E_i = eV_s$ と熱運動エネルギー kT_i の比であり、 Γ_i^0 はシース端からボーム・シース規準 (Bohm sheath criterion) に従つて表面に流入するイオンフラックスを表す。Fig. 9 に示すように、シース電圧 V_s が大きくあるいはイオン温度 T_i が低く、比 R が大きいほどイオンの入射角度分布 $G(\theta) \cos \theta$ は狭く、イオン入射の方向性が向上する。ここでは、ECR 塩素プラズマにおける著者等の静電プローブやチャージコレクタなどによる測定結果を基に²⁷⁾、 $R = 100$ ($E_i = 50$ eV, $kT_i = 0.5$ eV) とした。なお、主要なイオンは、著者等の ECR 塩素プラズマの化学組成のモデル計算によると、分子イオン Cl_2^+ と考えられる (Cl_2^+ の密度は Cl^+ の密度の 3~5 倍)³⁴⁾。

Fig. 9 Angular distributions $G(\theta) \cos \theta$ of ion fluxes incident on the substrate surface, calculated for different ratios $R = eV_s/kT_i$ of incoming ion energy to ion temperature.

エネルギー $E_i \approx 50$ eV の Cl_2^+ イオン入射に係るエッチング収量/スパッタリング収量については、以下のような値を仮定した。まず、表面反応層からの塩素化合物 $SiCl_x$ と吸着 Cl の脱離に関しては、それぞれ $Y_{SiCl} \approx 0.5$ ³⁵⁾、 $Y_{Cl}^{tot} = xY_{SiCl} + Y_{Cl} \approx 3$ ⁹⁾ とし、表面へのイオン入射角度 θ には依存しないとした。イオンアシスト反応によるエッチング収量は、一般にイオン入射角 $\theta = 0^\circ$ すなわち垂直入射のとき最大で、入射角の増大とともに単調に減少することが知られるが³⁶⁾、イオンエネルギーの低下とともに化学的な効果が次第に優勢となり、角度依存性は緩やかになると考えた。しかし、表面酸化層からの酸素化合物 SiO_x のスパッタ、および清浄 Si 表面からの Si 原子のスパッタに関しては、それぞれ $Y_{SiO}(\theta = 0) \approx 0.06$ ³⁷⁾、 $Y_{Si}(\theta = 0) \approx 0.1$ ³⁸⁾ とし、 $\theta = 60 \sim 70^\circ$ で最大となる入射角度依存性を考慮した。なお、表面堆積物のスパッタに関しては考えのベースとなるデータがなく、一応 $Y_p \approx Y_{SiCl}$ と仮定した。

4. エッチング形状

前章で構築した表面反応モデルを基に、Fig. 10 に示した二次元（無限に長い）トレンチ構造に対し、エッチングによる表面形状の変化をシミュレートした。シミュレーションの手法に関しては、著者等の最近の論文^{4,33)} に詳しく記述しているので、ここでは要点のみを述べる。基板表面にはプラズマから、中性の反応性ラジカル、イオン、酸素原子、および反応生成物が流入するが、Fig. 10 では、それぞれのフラックスを Γ_n^0 、 Γ_i^0 、 Γ_o^0 、 Γ_p^0 で表している。さらに、トレンチ内のエッチング表

トレンチ構造内のエッチング表面における代表点 P を考えると、点 P へプラズマから直接入射する粒子のフラックスは、マスク端と点 P との幾何学的配置で決まる角度により制限され、Fig. 10 では角度範囲 $\theta_1 < \theta < \theta_2$ に軌道を有する粒子のみが点 P に到達する。さらにトレンチ構造内では、Fig. 11 に示すように、プラズマ

シミュレーションでは、まずプラズマからの入射フラックス $\Gamma_n^0, \Gamma_i^0, \Gamma_o^0, \Gamma_p^0$ を与えて（実際にフラックス比 $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0, \Gamma_o^0/\Gamma_i^0, \Gamma_p^0/\Gamma_i^0$ と与える）、基板表面の点 P で代表される微小反応表面に入射する各粒子のフラックス $\Gamma_n(P), \Gamma_i(P), \Gamma_o(P), \Gamma_p(P)$ を、輸送理論（transport theory）に基づく各速度分布関数を用いて計算する^{4,33)}。そして、前章で述べた(1)–(3)式により微小表面領域における反応層、酸化層、堆積層、清浄 Si 表面の占有割合を求め、さらに(4)および(5)式によりエッチング速度と堆積速度を計算して、(6)式により表面の移動速度を求める（Fig. 10の点 P において、表面に対して内向きの法線ベクトル n_p 方向の表面の移動速度）。このような操作をトレンチ構造内のエッチング表面の各代表点で行い、表面の形状変化をいわゆるストリング・モデル（string model）を用いて計算した。

Fig. 12および**Fig. 13**に、シミュレーション結果を示す。模擬した構造は、右側にパターンの無いオープンスペースが広がり、左側に $0.35\text{ }\mu\text{m}$ ライン/ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ スペースのL&Sパターンが存在するものであり、エッチングマスクは高さ $0.15\text{ }\mu\text{m}$ でエッチングによる変化は無いものとした。また、表面形状の時間変化に関しては、オープンスペースが深さ $Y=0.5\text{ }\mu\text{m}$ までエッチングされるのに要した時間を十等分して表示したものであり、エッチング速度を直接反映したものではない。なお何れも、中性の反応性ラジカルとイオンの基板表面への入射フラ

Fig. 12 Etched profiles simulated for different incoming fluxes of oxygen atoms onto the substrate: (a) $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0=0$, (b) $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0=0.05$, and (c) $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0=0.2$. Numerical calculations were performed at a fixed incoming flux of etch product species onto the substrate, $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0=0.5$, with a neutral-to-ion flux ratio $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0=10$. Note that all the calculations were stopped when the etched depth in an open field reached $0.5 \mu\text{m}$; the relative etch rates achieved in an open field were 1.90, 1.21, and 0.61 in (a), (b), and (c), respectively.

ックス比を $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0=10$ と仮定しており、おおよそ圧力 $P_0 \sim 0.5 - 1 \text{ mTorr}$ の場合に相当する³⁹⁾。

Fig. 12では、プラズマからの反応生成物の入射フラックスを $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0=0.5$ で一定として、酸素原子の入射フラックス (Γ_o^0/Γ_i^0) の影響を調べたものである。この反応生成物の入射フラックスの値は、第2章で述べたFTIRによるプラズマ気相中に存在するエッチング反応生成物密度の測定結果 $[\text{SiCl}_4] \sim [\text{Cl}_2]$ から、 SiCl_2 のような比較的大きな付着確率を有する反応生成物 ($S_p \approx 0.1$) の割合が全体の約5%と考えたことに相当する。酸素フラックスが少ない時は、狭いパターンのエッチング深さが広いパターンと比較して浅く、いわゆる RIE lag (reactive-ion-etching lag)⁸⁾が生じている。これは、反

Fig. 13 Etched profiles simulated for different incoming fluxes of etch products onto the substrate: (a) $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0=0$, (b) $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0=1$, (c) $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0=2$, and (d) $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0=5$. Numerical calculations were performed without surface oxidation, or at an incoming oxygen flux $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0=0$, at a neutral-to-ion flux ratio $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0=10$. Note that all the calculations were stopped when the etched depth in an open field reached $0.5 \mu\text{m}$; the relative etch rates achieved in an open field were 1.94, 1.85, 1.77, and 1.50 in (a), (b), (c), and (d), respectively.

応性ラジカルのパターン底部への入射フラックスが、狭いパターン内では広いパターンと比べて少ないこと、いわゆる neutral shadowing⁹⁾に起因する。しかし、酸素フラックスの増加に従って、狭いパターンのエッチング深さの方が広いパターンと比較して深くなり、いわゆる inverse RIE lag⁹⁾に移行している。これは、酸化による

表面保護効果が優勢になりエッチング反応が抑制されていることを示しており、プラズマからパターン底部への酸素入射フラックスも、反応性ラジカルと同様 neutral shadowing により、狭いパターン内では広いパターンと比較して少ないことに起因する。云いかえると、酸素入射による表面酸化の効果は広いパターンほど大きく、結果として inverse RIE lag に至るわけである。さらに、広いパターン内でも、側壁近傍のエッチング深さが完全にオープンな領域と比較して局所的に深い。これも、酸素入射フラックスが隣接する障壁で一部妨げられるため、側壁近傍の表面では酸化の効果が小さいことによる。

一方、Fig. 13では、 $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0=0$ と酸素原子の入射は無いものとして、反応生成物の入射フラックス (Γ_p^0/Γ_i^0) の影響を調べたものである。表面酸化の効果が無い場合、反応生成物の入射フラックスを増加させると、反応生成物のパターン側壁への堆積に起因してテーパ状が顕著になるが、Fig. 12に示したような RIE lag から inverse RIE lag への移行は見られない。また、反応生成物のフラックスが増加した場合には、広いパターンの側壁のテーパ度が狭いパターンの側壁と比較して大きく、オープンスペースに接するラインの形状は非対称となっていることがわかる。このような非対称性も、反応生成物のパターン内への入射フラックスが、neutral shadowing により、狭いパターンでは広いパターンと比較して少ないことに起因する。なお、このシミュレーションでは反応生成物の付着確率を $S_p \approx 0.1$ と仮定した。この確率を酸素原子のように $S_p \approx 1$ とすると、反応生成物の入射フラックスを増加させた場合 RIE lag から inverse RIE lag への移行も生じるが、反応生成物の側壁への堆積によるテーパ形状およびその非対称性もますます顕著になる。

Fig. 14に、 Cl_2/O_2 プラズマにおいて得られた poly-Si エッチング形状を示す。これらは、第2章で述べた ECR プラズマを用い、ガス圧力 $P_0=1$ mTorr の下、基板ステージに RF バイアスを印加して (自己バイアス $V_{dc} \approx 50$ V) エッチングしたものである。酸素の混合割合を増加させていくと、狭いパターンのエッチング深さが広いパターンよりも深くなり、inverse RIE lag が顕著になっている。また、エッチング形状はほぼ垂直であり、側壁のテーパは30% O_2 の場合を除いてそれほど顕著ではない。さらに、オープンスペースの側壁近傍のエッチング深さが完全にオープンな領域と比較して局所的に深くなる現象も生じ、特に30% O_2 の場合には、オープンスペースはほとんどエッチングされず側壁近傍の局所的なエッチングが際だっている。なお0% O_2 の場合

Fig. 14 SEM micrographs of the etched profile of poly-Si, obtained through ECR Cl_2/O_2 plasma etching with (a) 0%, (b) 20%, and (c) 30% of added O_2 at a total pressure $P_0=1$ mTorr. The etching was performed with an additional rf biasing to give an incoming ion energy of ~ 50 eV. Samples for etching consisted of 500-nm-thick poly-Si films deposited on a 150-nm-thick layer of thermally grown SiO_2 on a single-crystal Si substrate, masked with a 100-nm-thick SiO_2 pattern of lines and spaces. The L&S pattern features in the micrographs shown here consist of an open field (right side) and successive lines and spaces (left side).

も、パターン内のエッチング深さはオープンスペースに比べるとわずかに深く、酸素を混合しなくとも、第2章の FTIR による診断結果で述べたように、エッチング中のチャンパー内には酸素が存在して表面酸化の効果が生じていることを示唆する。何れにせよ、Fig. 14に示したエッチング形状は、Fig. 12に示したシミュレーション結果と定性的に一致し、ECR $\cdot \text{Cl}_2$ および Cl_2/O_2 プラズによる poly-Si エッチングにおいて、反応生成物の付着・堆積による表面保護効果より、酸素による表面酸化の影響が大きいことがわかった。

5. ま と め

ECR $\cdot \text{Cl}_2$ および Cl_2/O_2 プラズマによる poly-Si エッチングについて、FTIR 吸収分光法を用いてプラズマ気

相中および基板表面における反応生成物の in-situ 診断を行った。気相中のエッチング反応生成物としては、完全にハロゲン化されたシリコン塩化物 SiCl_4 が観測されたが、その他、 Cl_2/O_2 のみならず Cl_2 プラズマの場合でも Si-O 振動に係る広い吸収帯が観測され、シリコン酸化物（あるいはシリコン酸化塩化物）の存在が明らかになった。一方、基板表面では SiCl_4 に加え低次のシリコン塩化物 SiCl_x ($x=1\sim3$) も観測され、さらに気相中と同様に Si-O 振動による吸収帯も観測された。さらに、FTIR による吸収スペクトル強度を絶対校正することにより、プラズマ気相中のエッチング反応生成物 SiCl_4 の密度はガス密度とほぼ等しく、Si-O の密度はそれより一桁ほど低いことがわかった。

これらの診断結果から、塩素をベースとするプラズマによる poly-Si エッチングでは、表面の塩素化と酸化、および表面のエッチングと表面への保護膜堆積が競合していることが推定され、塩素化（塩素化合物の脱離により→エッチング）、酸化、膜堆積の効果を考慮したエッチング表面反応モデルを提案した。モデルでは、表面に入射する粒子として、中性の反応性ラジカル、イオン、酸素原子、反応生成物の 4 種類を考え、イオンアシスト反応過程、イオンによる吸着粒子のスバタリング（物理的脱離）過程、および酸化と保護膜堆積による表面保護過程を含めた。

この表面反応モデルをもとに、トレンチ構造の poly-Si エッチング形状をシミュレートし、実験で得られた形状と比較した。その結果、エッチング形状や速度、およびパターン間のミクロなエッチングの不均一性に関して、 Cl_2/O_2 プラズマのみならず Cl_2 プラズマの場合でも、表面酸化の効果が重要な影響を及ぼしており、反応生成物の付着・堆積による保護膜形成の効果は比較的小さいことが示唆された。これらの結果は、ECR プラズマのみならず、その他の低圧力・高密度プラズマによるエッチングにおいても同様に当てはまると考える。

〔文 献〕

- 1) H. F. Winters and J. W. Coburn: *Surf. Sci. Reports* **14** (1992) 161.
- 2) 中村守孝: *半導体研究* **34** (1991) 99.
- 3) K. Tsujimoto, T. Kumihashi, N. Kofuji and S. Tachi: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A12** (1994) 1209.
- 4) M. Tuda, K. Ono and K. Nishikawa: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 3291.
- 5) R. Petri, N. Sadeghi and D. Henry: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A13** (1995) 2930.
- 6) P. K. Gadgil, D. Dane and T. D. Mantei: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A10** (1992) 1303.
- 7) D. Dane, P. Gadgil, T. D. Mantei, M. A. Carlson and M. E. Weber: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B10** (1992) 1312.
- 8) R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen and D. J. Vitkavage: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B10** (1992) 2133.
- 9) A. D. Bailey III, M. C. M. van de Sanden, J. A. Gregus and R. A. Gottscho: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B13** (1995) 92.
- 10) A. D. Bailey III and R. A. Gottscho: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 2083.
- 11) K. Nishikawa, K. Ono, M. Tuda, T. Oomori and K. Namba: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 3731.
- 12) K. Ono, K. Nishikawa, M. Tuda and T. Oomori: *Proc. 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, ISPC-12, Minneapolis, 1995* (IUPAC/The University of Minnesota, Minneapolis, 1995) p. 337.
- 13) V. M. Bermudez: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A10** (1992) 3478.
- 14) V. M. Bermudez: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3297.
- 15) J. E. Griffiths: *Spectrochim. Acta* **30A** (1974) 169.
- 16) K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley, New York, 1986) 4th ed., Part II, p. 99.
- 17) A. Goulet, C. Charles, P. Garcia and G. Turban: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6876.
- 18) M. McGonigal, V. M. Bermudez and J. E. Butler: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 1033.
- 19) D. L. Wood, J. B. Macchesney and J. P. Luongo: *J. Mater. Sci.* **13** (1978) 1761.
- 20) K. P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979) p. 606.
- 21) B. Tremblay, P. Roy, L. Manceron, M. E. Alikhani and D. Roy: *J. Chem Phys.* **104** (1996) 2773.
- 22) J. E. Griffiths and D. F. Sturman: *Spectrochim. Acta* **25A** (1969) 1415.
- 23) F. R. McFeely, J. F. Morar and F. J. Himpsel: *Surf. Sci.* **165** (1986) 277.
- 24) N. Aoto, E. Ikawa, T. Kikkawa and Y. Kurogi: *Surf. Sci.* **247** (1991) 21.
- 25) D. J. D. Sullivan, H. C. Flaum and A. C. Kummel: *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12051.
- 26) K. Ono, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A10** (1992) 1071.
- 27) K. Ono, M. Tuda, K. Nishikawa, T. Oomori and K. Namba: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 4424.
- 28) J. R. Engstrom and T. Engel: *Phys. Rev.* **B41** (1990) 1038.
- 29) P. Gupta, P. A. Coon, B. G. Koehler and S. M. George: *J. Chem Phys.* **93** (1990) 2827.
- 30) 服藤憲司, 三坂章夫, 久保田正文, 野村 登: *真空* **35** (1992) 925.
- 31) 服藤憲司, 久保田正文: *応用物理* **62** (1993) 1111.
- 32) K. Harafuji, M. Ohkuni, M. Kubota, H. Nakagawa and A. Misaka: *Tech. Digest of the 1995 International Electron Devices Meeting, IEDM95, Washington, DC, 1995*

- (IEEE, New York, 1995) p. 105.
- 33) M. Tuda, K. Nishikawa and K. Ono: J. Appl. Phys. **81** (1997) January, in press.
 - 34) K. Ono, M. Tuda, H. Ootera and T. Oomori: Pure & Appl. Chem. **66** (1994) 1327.
 - 35) M. Balooch, M. Moalem, Wei-E. Wang and A. V. Hamza: J. Vac. Sci. & Technol. **A14** (1996) 229.
 - 36) T. Mizutani, C. J. Dale, W. K. Chu and T. M. Mayer: Nucl. Instrum. & Methods **B7/8** (1985) 825.
 - 37) T. M. Mayer, R. A. Barker and L. J. Whitman: J. Vac. Sci. & Technol. **18** (1981) 349.
 - 38) S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai and T. Kure: J. Vac. Sci. & Technol. **A9** (1991) 796.
 - 39) K. Ono: *Proc. 8th Symp. on Plasma Science for Materials, SPSM-8, Tokyo, Japan, 1995* (Japan Society for the Promotion of Science—Committee 153, Tokyo, 1995) p. 99.