展 望

ドライエッチング法

奥平 定之*・下元 泰治*・川本 佳史*

Dry Etching

Sadayuki OKUDAIRA*, Yasuharu SHIMOMOTO* and Yoshifumi KAWAMOTO*

1. はじめに

エレクトロニクスにおける最近の著しい発展は、そこに用いられる素子の微細化、高集積化に負うところが大きい。それを進めるため、特に微細加工技術が重要であり、その技術の向上が期待されている。

半導体集積回路は、例えば単結晶 Si 上に形成される多数のトランジスタ、薄膜コンデンサ、薄膜抵抗素子、ダイオードなどから構成されている。これらはいずれも薄膜素子であり、熱酸化、熱拡散、イオン注入などにより形成される基板の表面層、あるいは化学蒸着法 (CV D)、真空蒸着法、スパッタリング法などによる堆積膜の不必要な部分を選択的に除去する工程すなわちフォトエッチング工程をくり返すことによって製造される。図 1 にフォトエッチング工程の概略を示す。図は、基板上に堆積したアルミニウム膜の場合について示している。まず、アルミニウム膜上にフォトレジストを回転塗布する(2)。次に所望のフォトマスクを用いフォトレジストを部分的に感光した後、現像して不必要な部分を除去してパターンを形成する(3)。このフォトレジストパターンをマスクとしアルミニウム膜をエッチングする(4)。最後にアルミニウム膜上のフォトレジストを除去してアルミニウム膜のパターンを形成する。以上の薄膜加工工程をパターンの微細化という点からみると 特に(3)、(4)の工程が重要となる。

(3)の工程は通常リソグラフィ技術と呼ばれる領域で、それについては別の解説を参照していただくことにし、ここでは(4)の工程すなわちエッチング工程について述べる。

エッチング工程における重要な課題は、まず以下の点である。

1. 加工精度 (フォトレジストのパターンと加工され

た薄膜パターンの寸法精度)

2. 薄膜パターンの断面形状

上記の観点から、従来最も一般に用いられてきた化学的湿式エッチングについて検討してみると以下ようになる。図 2 に湿式エッチングしたときの断面形状を模式的に示す。湿式エッチングではエッチングがほぼ等方的に進行するため、膜の縦方向のエッチングと同時にマスクの下で横方向へもエッチングが進む。したがって、加工された寸法がフォトレジスト寸法からシフトし、加工精度の低下や、さらにパターンが微細になるとエッチング中にフォトレジストが浮き上がってしまい、パターン形成ができないという問題がある。また、薄膜素子の長寿

図 1 フォトリソグラフによる薄膜のパターン化

図 2 化学的 (ウェット) エッチングパターンの断面図

* (株)日立製作所中央研究所 (〒185 国分寺市東恋ヶ窪 1-280)

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.

(1-280, Higashikoigakubo, Kokubunji 185)

命、安定性が追求され、薄膜材料が化学的に安定なものになると化学的なエッチングが困難になってくる。さらに回路機能が高度化し、複雑な多層膜になってくると、材料による選択性という問題も生じる。

以上のような問題を背景に、化学的湿式エッチングの欠点を克服し、より微細に、より正確に薄膜をパターン化する手段として、プラズマを利用して加工するドライエッチング法が注目されだしている。その一つの方法としてプラズマ中のイオンを薄膜の除去すべき部分に衝突させ、その衝撃エネルギーで削り取る方法がある。これはスパッタエッチングと呼ばれ、湿式エッチングのようにマスク下の部分までエッチングされるということはないが、マスク材と薄膜とのエッチングの選択性が小さいことやイオン衝撃による下地素子への影響などの問題が生じる。

最近では、材料による選択性やエッチング速度を大きくするため、上記のスパッタエッチング法に化学反応の要素を加味した方法が検討されている。この方法は、除去したい材料と化学反応するガスを放電ガ스에混入してプラズマを発生させ、化学反応も同時に起こさせるものである。反応生成物が低温で気化されるように反応ガスを選ぶことにより、より速くまた選択性のあるエッチングが可能となる。この方法はプラズマエッチング、反応性スパッタエッチングなどと呼ばれ、現在各所で開発が進められている。

本解説では、第2章でスパッタエッチング、第3章でプラズマエッチング、第4章で課題と今後の動向という順で述べる。

2. スパッタエッチング法

スパッタエッチングはイオンを加速して被エッチング物質に衝突させ、その表面からあるエネルギーをもった原子状粒子イオン（または中性粒子）として飛散させるものである。

スパッタエッチング装置において、(i) イオンの発生機構、(ii) イオンの加速機構などの違いによりいくつかの方式がある。(i)はイオンビームスパッタエッチング法、ダイオードスパッタエッチング法、および熱電子を用いることによって比較的低いガス圧力で放電を起こすことができるトリオードスパッタエッチング法に分類できる。(ii)は直

流(DC)法と高周波(RF)法に区別される。これらの方法の組み合わせにより種々の装置が構成される。代表的なものを表1にまとめた。各方式の特徴として最も大きな差は、動作ガス圧力が異なることである。動作ガス圧力の差は、加速距離、加速電圧とも関係するが、イオンエネルギーの揃った、方向性のよいイオンビームを得る目安になる。

DC スパッタエッチング法は、装置が簡便であるが、基板あるいは試料が絶縁物の場合に、イオン照射により試料表面に電荷が蓄積される。すなわち試料表面のチャージアップにより加速イオンのエネルギーが減少し、スパッタ率を低下させてしまい、有効なエッチングができなくなる。このような問題はRF スパッタエッチング法では回避できる。絶縁物の場合でも電極の極性を周期的に変えれば、正イオンのほかに電子も試料表面に入射することになり、電気的中和が保たれる。正イオンが過剰になった試料表面をプラズマ中の電子で中和するには、比較的に高い周波数を用いるのがよい。一般に用いられている周波数は13.56MHz前後のものが多い。以下DC スパッタエッチング法とRF スパッタエッチング法の特徴を説明する。

2-1 DC スパッタエッチング法

DC スパッタエッチング法は前述したごとく主に金属のエッチングに適している。スパッタエッチ速度は物質の化学的安定性との相関がなく、Pt, Auなどでも容易にエッチングされる。図3は45keVのKr⁺イオンを用いて、種々の材料をスパッタエッチし、堆積した膜厚からスパッタ率を求めたものである^{2,3)}。図4はXe⁺およびAr⁺イオンの加速電位とスパッタ率（スパッタエッチによって堆積した膜厚から測定した）の関係を示す⁴⁾。スパッタ率は図3から試料元素による差（周期性をもっている）、図4からはエネルギーによる差がわかる。スパッタ率の threshold エネルギーは10数eVから20数eV

表1 各種スパッタエッチング法の特徴

方 式	イオンビームスパッタエッチ法	ダイオードスパッタエッチ法	ドライオードスパッタエッチ法
イオン発生法	電子衝撃(イオン発生室分離)	グロー放電	電子衝撃
イオンの加速	D C 電 圧	DC又はRF	DC又はRF
試 料 電 位	エレクトロンシャワーで中和	R F 中 和	R F 中 和
動作ガス圧力 (Torr)	10 ⁻³ ~10 ⁻⁵	10 ⁻¹ ~10 ⁻³	10 ⁻² ~10 ⁻⁴
装置概略図

程度であるので、数10V以上の加速電圧が印加されればスパッタエッチングが可能になる。一般に数100V～数kVの間ではスパッタ率はイオンエネルギーに対し直線的に増加するが、それ以上のエネルギーになると試料内に打ち込まれる (ion implantation) 現象が加わり、逆に速度は減少する。一般のスパッタエッチング装置では数100V～数kVのDC電圧を印加しており、高いスパッタ率を得る条件になっている。

2-2 RF スパッタエッチング法

RF スパッタエッチング法は1962年に Anderson⁵⁾ らが、絶縁物のエッチング法として始めたのが最初であろう。その後 Davidse⁶⁾ がフォトレジストをマスク材料に使い、パターン形成を行い、それまでの化学的 (ウェット) エッチング法に対する物理的エッチング法の応用性が高まった。

RF スパッタエッチング法は、スパッタリング (膜堆積) 法と原理的にも装置構成的にも全く同様であり、スパッタリング装置のターゲット (Cathode) 側に被エッチング試料を装着すればよい。図5に、KTFR (Kodak Thin Film Resist), SiO₂, CERMET (80Cr-20SiO) のスパッタエッチ速度を示す⁶⁾。図のごとくスパッタエッチ速度は印加パワーに比例する。通常のRFスパッタエッチング条件は、ガス圧力10⁻²～10⁻³Torr, パワー密度0.5～5W/cm²程度で行う。表2はArガス圧力1.1×10⁻²Torr, パワー密度1.6W/cm²のときのいくつかの物質のスパッタエッチ速度を示す⁷⁾。このようにRFスパッタエッチング法により金属、金属酸化物、ケイ素化合物、窒化物、ガラス、その他多くの物質をエッチングすることができる。しかし表2で明らかなように物質によるスパッタエッチ速度の差が小さい。これはパターン形成するためのエッチングにおいては、最大の欠点とな

図3 45keVのKr⁺イオンを用いてスパッタした時の各種元素のスパッタ率

図5 スパッタエッチ速度

表2 RFスパッタエッチ速度

Material	Etch rate, Å min ⁻¹
SiO ₂ (thermally grown)	120
SiO ₂ (rf sputtered)	120
Fused quartz	120
Si ₃ N ₄ (pyrolytic)	60
Al ₂ O ₃ (sapphire)	20-50
KTFR (ultraviolet exposed)	70-300
AZ-340	100-350
Aluminum (evaporated)	120-160
Gold (evaporated)	200-350
Nichrome (sputtered)	70-100
Copper (evaporated)	200-350
Tungsten	50-75

Conditions: 1.6 W cm⁻² power density, 1.5 kV peak-to-peak rf voltage, 11×10⁻³ Torr argon pressure, 2 cm electrode spacing, quartz substrates of about 190°C surface temperature.

図4 イオンエネルギーとスパッタ率との関係

る。またパターン寸法精度の面からみても、図6(a)に示すような理想的なエッチ断面形状は得られず、(b)のようにマスクの端部がより速くエッチングされて、エッチ断面形状は台形になる。この理由はイオンが斜めに入射したときに、スパッタ率が大きくなることに基づいている。実際のフォトリソの肩の部分は傾斜しているのので、フォトリソのエッジがより速くスパッタされ、マスク寸法が細くなる。この現象がエッチング中に連続的に進行すると、エッチ断面形状は台形になる。皆方⁸⁾あるいは Melliar-Smith⁹⁾はこの現象について詳しく検討しているので参照されたい。このような斜めエッチングの特性は、後工程で堆積膜を形成したときに、パターン境界において堆積膜の段切れがないので有利な場合もある。しかし微細なパターンを形成するためには欠点となる。そのほかにスパッタエッチング法でエッチ速度を大きくするために、イオンのエネルギーあるいはイオン量を増加させるためにパワー密度を大きくすることがある。パワー密度を大きくすればするほど、試料の損傷が大きくなる。この点も半導体素子製造のためには欠点となる。

以上のごとくスパッタエッチング法ではいくつかの欠点がある。これらの欠点をより少なくするために、前記した化学反応性の強いプラズマを利用したエッチング法がある。次章にその内容を述べる。

3. プラズマ化学反応を利用したエッチング法

化学反応性のあるガスプラズマを利用するエッチング方法は、スパッタエッチあるいはイオンビームエッチ法と比較して、選択性が高い、エッチ速度が大きい、半導体素子に与える損傷が小さいと考えられ、現在積極的に応用検討されている。ドライエッチングについてはすでに本誌でも、Si, SiO₂, アルミニウム材料のエッチングに関して Horiike の総説があるので¹⁰⁾、参照されたい。以下にプラズマ化学エッチングを利用した装置の種類と、原理の概略を記すが、まだ研究途上の技術であるため不明確な点が多い。

3-1 プラズマ化学反応を利用した装置

エッチング方式からみた装置の種類を表3に示す。表の上部に示す装置ほど化

学的なエッチングの要素が強い。(A)の放電室分離型はCDE (Chemical Dry Etching) と呼ばれ、放電室 (2.45 GHz マイクロ波放電) をエッチング室から離し、放電室で発生した長寿命の反応種をエッチング室に輸送する方法である。この方法は放電室からの熱や光、およびプラズマがエッチング室に到達しない工夫がなされているので、イオンがエッチングに寄与することはほとんどないと思われる。したがってこの方法は純粋な化学反応によるエッチングとみなすことができる。エッチングガスには CF₄+O₂ が用いられ、10⁻¹~1 Torr の動作ガス圧力で Poly Si, Si₃N₄, Mo, W, Nb などの材料が特に選択的にエッチングされる。ただし試料に入射する反応種の

図6 スパッタエッチングによる断面形状
(a) 理想的なエッチング断面
(b) スパッタエッチング断面

表3 プラズマ化学反応を利用した装置の種類

エッチング方式	装置構成概略図	動作ガス圧力	試料電圧	アンダーカット
(A) マイクロ波放電 放電室分離型 (ケミカルドライ エッチング)	ガス → [マイクロ波導波管 2.45GHz] → [輸送管] → [エッチング室] → ポンプ	(Torr) 10 ⁻¹ ~1	無	あり
(B) 円筒型 (プラズマエッチング)	RF電極 → [円筒型エッチング室] → ポンプ 13.56MHz	10 ⁻¹ ~1	フローティング ポテンシャル	あり
(C) マイクロ波放電 プラズマ輸送型 (マイクロ波プラズマ エッチング)	マイクロ波導波管 2.45GHz → [エッチング室] → ポンプ ガス → [磁場コイル]	10 ⁻⁵ ~10	フローティング ポテンシャル	なし (制御可能)
(D) 平行平板型 (反応性スパッタ エッチング)	ガス → [平行平板エッチング室] → ポンプ 385kHz, 13.56MHz, 水冷電極	10 ⁻² ~1	数10 ~数100V	なし または微少

方向性がないために、マスク下部もエッチング（アンダーカット）される。(b)の円筒型（通常プラズマエッチングと呼ばれている）は化学反応を利用したドライエッチングで最も歴史が古く、現在でも使われている方式であり、機種も豊富である。放電周波数は13.56MHz、ガス圧力は(a)と同じく 10^{-4} Torr である。高周波電極は石英チャンパーの外側にあり、容量型あるいは誘導型によって放電が行なわれる。チャンパー内にエッチトンネルと呼ばれるメッシュ円筒を使用すると、プラズマを試料に照射させない効果があり、試料温度を上昇させないとか、エッチングの選択性が向上するなどの利点があるといわれている。この装置は O_2 プラズマによるフォトリジスト除去、C-F系、C-Cl系ガスプラズマによるSi, Poly Si, Si_3N_4 , Cr, Moなどのエッチングに利用されている。チャンパー内には複数枚のウェハを入れるが、均一性が悪いとか、ローディング効果（エッチ面積の大小によってエッチ速度が変化する）などの問題がある。これらの欠点を補うため1枚ずつ自動的に処理する装置も考案されている。(A)と(B)の方式では中性ラジカルが反応種の大部分を占めており、特にこれらの反応種に方向性を与えるような工夫はなされていない。したがってエッチ断面形状にはアンダーカットがある。アンダーカットがあると、オーバエッチ時間のばらつきにより、寸法精度が悪くなり、パターンの微細化にともない寸法制御が困難となる。(c)のマイクロ波プラズマエッチング装置は(a)と同じく2.45GHzのマイクロ波放電を利用するが、ミラー磁場を用いているため低ガス圧力での放電が可能である。また放電室とエッチング室はすぐ近くにあり、試料がミラー磁場内に置かれている点も(a)とは異なっている。一般に 10^{-4} Torr 台のガス圧力で動作させ、ほとんどの材料のエッチングが行われている。エッチング断面形状はアンダーカットがなく、マスク寸法どおりのエッチングが可能である。この方式は低ガス圧力プラズマを利用しているが、イオン化率が他の方式より高く（ $\sim 10^3$ 倍）、イオンのエッチング反応に寄与する割合が大きい。ただしイオンのエネルギーがフローティングポテンシャル（ ~ 20 eV）程度であるため、イオンによるスパッタ作用はほとんど無視できる。(d)の平行平板型（反応性スパッタエッチング）は高周波電極が装置内部にあるのが特徴である。試料表面に外部電源から電位が与えられるので、スパッタ作用が無視できない。Vossenは試料電位がプラズマ電位に対して300～600Vであると報告している¹¹⁾。この電位は高周波電源の仕様や放電条件によって異なるであろう。上下電極のどちらを高周波電極とするか、周波数は何Hz(30kHz, 385kHz, 13.56MHzが一般に用いられている)にするかは装置により異なっている。適用材料は豊富で、ほとんどすべての半導体材料がエッチングされる。動作ガス圧力は $10^{-2} \sim 1$ Torrの

範囲、ガス種はF系、Cl系ガスに混合ガス（He, Ar, H_2 , O_2 , など）が加えられている。エッチ断面形状は一般にはアンダーカットがないが、スパッタ作用によりマスク端部の減少があると、寸法変化を生じることがある。またPoly Si, Siにはアンダーカットがある場合が多い。

3-2 エッチ断面形状

通常のプラズマエッチング装置において、エッチング断面形状はガス圧力に依存する傾向にある。表3の(b)で示した円筒型装置では 10^{-4} Torr以下のデータがないので、図7に(c)のマイクロ波プラズマエッチで得られたエッチ断面形状のガス圧力依存性を示す¹²⁾。 5×10^{-4} Torrではほとんどアンダーカットはなく、 1×10^{-1} Torrでは等方的なエッチングによるアンダーカットが生じているのがわかる。エッチング断面形状は図8に示すような試料表面近傍に発生するイオンシース幅 d と分子およびイオンの平均自由行程 λ の長さに関係しており、以下のように考えられる。高ガス圧力（図8(a)）のとき、 λ は d より小さいためイオンシース内で粒子間の衝突が起り、試料表面に入射する反応種の方向性がなくなり、マスク下部がエッチングされる。低ガス圧力(b)の場合には λ が d より大きくなり、イオンシース内での衝突はほとんど起らない。イオンは基板に対して正の電位をもつプラズマ電位（ ~ 20 V）によって加速され、方向性を失うことなく試料表面に垂直に入射する。イオンが効果的な反応種である場合にはエッチ断面形状はアンダーカットがな

図7 マイクロ波プラズマエッチングにおけるSiエッチ断面形状のSEM像
マイクロ波パワー出力：180W
放電ガス： $CF_4 + 17\%O_2$
Alマスク膜厚：0.08μm

い。ただし低ガス圧力の場合でも、中性ラジカルが効果的な反応種である場合にはアンダーカットがある。

平行平板型装置の場合には一般に高ガス圧力領域で動作するのににもかかわらず、アンダーカットがない場合が多い。この理由はフローティングポテンシャルに比較して高い電位が試料に与えられるためで、イオンシース幅も大きくなるが、イオンシース内で衝突したイオンは高電圧によってドリフト方向が定められ方向性をもつためであろう。しかし平行平板の場合でも前記のガス圧力依存性は多少あるようである。エッチングは純粋な化学反応だけではなく物理的なスパッタエッチ作用、あるいは両者をあわせた作用によって行われる。すなわち CF_4 プラズマで SiO_2 をエッチングする場合をモデル的にみると以下のとおりである。

- (1) 化学反応 $\cdots \text{SiO}_2 + 4\text{F}^{(*)} \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow + \text{O}_2$
- (2) 物理的スパッタエッチ $\cdots \text{CF}_3^+$ イオン衝撃など
- (3) 化学反応+スパッタエッチ $\cdots$

$\text{SiO}_2 + n\text{F}^{(*)} \rightarrow \text{SiOF}_n$ の反応後にスパッタ作用がより効果的に起こる。

平行平板型ではイオンが効果的な反応種である場合とか、イオンのエネルギーが高くてスパッタ作用が大きい場合には、アンダーカットのないエッチングが行われる。通常 SiO_2 、Al などにはアンダーカットはないが、Si、Poly Si は中性ラジカルが寄与が大きいため、平行平板型でもアンダーカットを生じやすい。

以上のごとく反応種がイオンであるか中性ラジカルであるかによってエッチ断面形状が変化する。イオンと中

性ラジカル働きを調べるために、 CF_4 ガスを用いたときのマイクロ波プラズマエッチングで得られた Si と SiO_2 のエッチ速度のガス圧力依存性を図9に示す¹³⁾。 SiO_2 のエッチ速度はガス圧力の増加とともに単調減少している。このとき試料に入射するイオン量もほとんど同じように減少している。Si のエッチ速度は 10^{-2} Torr 近傍に鞍部があり、これよりガス圧力が高くなると上昇する。このように Si と SiO_2 のエッチ速度は異なった特性を示す。図10は試料表面にプラズマが照射しないよう

図9 マイクロ波プラズマエッチングにおける Si、 SiO_2 エッチ速度のガス圧力依存性

図8 プラズマエッチングのモデル

図10 マイクロ波プラズマエッチングにおける Si エッチ速度のガス圧力依存性。プラズマ遮蔽電極の有無によるエッチ速度の差を示す。

に遮蔽用のメッシュ電極を設けたときの Si のエッチ速度（破線）を示す。試料にはイオンも電子も入射しないので、中性ラジカルだけによる純粋な化学反応エッチングであると考えられる。一方 SiO_2 は遮蔽用メッシュを用いるとほとんどエッチングされない。この特性からプラズマ照射される Si のエッチングは、 10^{-2}Torr 以下では少なくともイオンが存在することによってのみ進行すると考えられる。イオンが寄与する現象は低ガス圧力プラズマにおいて、磁力線に対して試料面を傾けると、エッチ断面にわずかな傾斜が現われることから推察される。この傾斜が起こる理由はプラズマ中のイオンのドリフトが等方的でなく、ミラー磁場にそった方向性のあるドリフトによるものであると解析されている。マイクロ波プラズマエッチングにおける Si のエッチングは、低ガス圧力でイオンの寄与が大きく、高ガス圧力では中性ラジカルの働きが大部分となる。また SiO_2 のエッチングではイオンの寄与がなくてはならないと考えられる。

3-3 エッチングの機構

反応種となるイオンとか中性ラジカルにはどのような種類があるのか、またどのような反応が行なわれているのであろうか。この点がプラズマ化学エッチングにおける大きな難問である。その他の疑問を項目にわけると、

- (1) プラズマの状態はどうか、またプラズマ中でどのような反応が起きているのか。
- (2) プラズマと試料表面の間でどのような化学反応が進行するのか。
- (3) 反応生成物は何か。
- (4) 半導体素子特性に何がどのように影響するか

表4 プラズマエッチング反応に関係する物理量

状	態	物 理 量
プラズマ	プラズマ内	イオン・ラジカル・分子の種類 電子・イオン・ラジカル・分子の密度・温度・平均自由行程・衝突回数、プラズマ振動数、衝突断面積、デバイ半径
	イオン シース内	イオンシース幅 イオンエネルギー、イオン入射量 ラジカルエネルギー、ラジカル入射量
試料表面	反 応	基板温度、活性化エネルギー 反応時間、反応熱、反応種 イオン・ラジカルの吸着確率・吸着密度 中性ガス・不純物ガスの吸着確率・吸着密度
	気化・蒸発	反応生成物種、気化エネルギー、気化時間
生成物からの信号		反応生成物の種類、密度 (イオン、発光スペクトル、吸光スペクトル など)
装 置 条 件		ガス種、ガス圧力、ガス流量、排気速度 放電周波数、高周波パワー(パワー密度) 電極構造、電極材料、装置内壁材料 被エッチング材料、エッチング面積、エッチング室体積

などである。この内容を知るためには表4に示すような物理量を把握する必要があるだろう。しかし一般のエッチング装置で起こる現象は複雑で、装置条件以外に示した各物理量を測定するのは困難な場合が多い。

まずプラズマ中にあるガス種から考えよう。一般にエッチング装置はあらかじめ真空排気され、エッチング用ガスが導入されるが、プラズマが発生すると容器内壁からの脱離ガスがあるので、プラズマ中に存在するガスとして、

- (1) エッチング用ガス (F系, Cl系ガスおよび混合ガス)
- (2) エッチング反応生成物ガス (SiF_4 , AlCl_3 など)
- (3) 残留ガス (H_2 , H_2O , N_2 , CO , O_2 , CO_2 …)
- (4) 装置内壁から反応あるいはスパッタされたガス
(金属原子, 金属化合物, 高分子化合物 (ハイドロカーボン) H_2 , H_2O , O_2 , CO_2 …)

がある。これらのガスはプラズマ中で解離したり、イオン分子反応を起こして新たな分子を形成したりする。プラズマ中のイオン種を調べるのに質量分析計を用いて、Winters⁽⁴⁾ らは図11の質量スペクトルを得た。これは平行平板型装置の電極の小さな穴から正イオンをとり出した質量スペクトルで、放電ガスは $\text{CF}_4 + 38\%\text{O}_2$ 、ガス圧力は $3.2 \times 10^{-2}\text{Torr}$ である。検出されたイオン種は(1)に対応するものが C^+ , F^+ , CF^+ , CF_2^+ , CF_3^+ , O^+ , O_2^+ , (2)に対応するものが Si^+ , SiF^+ , SiF_2^+ , SiF_3^+ , SiF_4^+ , (3), (4)に対応するものはこのスペクトルからは判定しにくい。が、おそらく H^+ , H_2^+ , O^+ , O_2^+ などがあるだろう。その他新たな化合物分子として HF^+ , CO^+ , COF^+ , COF_2^+ ,

COF_3^+ , SiOF_3^+ , Si_2F_5^+ がみられる。ここで検出された正イオン以外の負イオンや中性ラジカルの存在については不明である。エッチング装置に結びつけた質量分析法では負イオンの分析例がなく、正イオンについても上記例以外には電子衝撃によるイオン化手段を用いるなど、プラズマを直接観測するための分析法になっていないものが多い。

中性ラジカルをみる手段に分光法がある。Harshbarger⁽⁵⁾ らの発光分析の例を図12に示す。 $\text{CF}_4 + 8\%\text{O}_2$ プラズマでは主に F^* , O^* , CO^* および N_2^* がみ

られる。下図は SiN (reactive plasma deposition 膜) 試料がある場合で、 CN^* 、 N_2^* 、 CO^* が主スペクトルである。 N_2^* は残留ガスおよびエッチングによって生じたものであり、 CO^* はプラズマ中で CF_4 と O_2 の反応から生成されたものと考えられる。 CN^* は試料の SiN の N あるいはプラズマ中の N_2 と CF_4 が反応したものであろう。質量分析で得られたイオン種と比較すると、中性ラジカルの場合には励起状態以外のもの、あるいは複雑な分子スペクトルの解析が困難であるため、イオンスペクトルほどの分析ができないようである。同じく中性ラジカルの測定法に気相の電子スピン共鳴吸収法 (ESR) による F、O、 O_2 の観測例¹⁰⁾もあるが、エッチング反応に結びつけるのはむずかしい。プラズマ中で起こる分子の解離、結合を含む反応機構を1つの実験手段だけで追跡するのは不可能に近い。多くの実験手段、多くのデータの総合的な解析による今後の発展を期待したい。

つぎにプラズマと試料表面の反応についてみると、いくつかの推論あるいは化学反応式が提唱されている。たとえば Si、 SiO_2 については以下の反応式が考えられている。

(1) Si エッチング

(2) SiO_2 エッチング

これらの反応式の導き方はそれぞれ理由がある。たとえば Si エッチングの2式目は段階的な反応式を次のように考えている。

これらの式が示すように Si に F が結合するには O が触媒的な働

きをしているとし、これらを総合して、

を導いている。3式目は O_2 がいない場合で、実験において C_2F_6 が観測されたことから導かれたものである。しかしこれら以外の反応が存在することも多々考えられるであろう。Coburn²²⁾ らは超高真空装置内で CF_4 放電から得られたイオンビームを照射した後、AES (Auger Electron Spectroscopy) と XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) により 試料表面に C が堆積することを

図11 平行平板型エッチング装置において、電極の小さな開孔部から引き出した正イオンの質量スペクトル
放電ガス： $\text{CF}_4 + 38\% \text{O}_2$
ガス圧力： $3.2 \times 10^{-2} \text{Torr}$
RF パワー：100W

図12 平行平板型エッチング装置における発光分析
上図は $\text{CF}_4 + 8\% \text{O}_2$ 放電からのスペクトル
下図は同じく SiN エッチング中のスペクトル

明らかにした。C膜はエッチングの妨げになるが、O₂混合プラズマの場合にはプラズマ中あるいは試料表面上のCと反応し、CO、CO₂となって除去される。このようにエッチングとデポジションの関係が重要であることも指摘されている。

その他プラズマと試料表面が化学反応をしている現象として、図13のようにエッチング中にケミカルミネッセンスおよび反応熱が測定されている²⁰⁾。これとは逆に試料温度を変化させ実効的な活性化エネルギーを求めている例を図14に示す²³⁾。図14はリンガラス (PSG) および SiO₂ を CF₄ プラズマでエッチングした場合、膜中のリン濃度によって反応性の差があることを示している。このように活性ガスプラズマを利用したエッチングでは化学反応がエッチングに寄与していることは事実であるが、詳細については理論的な検討も含め今後の課題である。

反応生成物については質量分析あるいは発光分析により Si 系材料からは Si-F 化合物、Al 系材料からは Al-Cl 化合物が観測されている。これらの化合物からの信号は一度試料表面から SiF₄、AlCl₃ となって気化した分子がプラズマ中で再び分解励起された場合のものを観測しているものと考えられる。

最後に半導体素子特性に与える要因は、

- (1) プラズマによる熱、光
- (2) イオン衝撃による素子の損傷
- (3) エッチング残渣、下地までエッチしてしまうこと、あるいはエッチ面のあれ、
- (4) 素子の電気的特性を劣化させる重金属あるいはアルカリ金属汚染

などである。(1)、(2)は熱処理(アニーリング)により問

図13 ケミカルドライエッチング装置における Poly Si エッチング中に生じるケミカルミネッセンスの強度と反応熱による Si 基板温度の時間変化

題はない。あるいはエッチングによるダメージはないとされている。(3)はスパッタ作用を減少させたり、選択性を向上させるようなエッチング条件が検討され、解決に向っているようである。(4)の汚染に関しては重金属の混入を防ぐための装置内壁の工夫や、Na などが混入しないような注意がはらわれている。汚染評価などのために SIMS, AES, XPS などの表面計測技術の利用もさかに行われている。

4. 今後の課題と展望

従来報告されてきたプラズマエッチング技術に関する研究内容は、エッチ速度、選択性、均一性、寸法精度(断面形状)などエッチングの特性向上のための報告が主であった。今後の課題はエッチング反応機構をはじめ基礎研究を充実させ、実用化に到るまで一貫した思想、理論的裏付けに基づいた技術として確立することであろう。実際にプラズマ中の反応種、反応生成物、活性化エネルギー、結晶面とエッチング速度の関係、エッチング反応とデポジション現象との関係などを把握するための研究も増えつつある。しかし前にも記したように一般のエッチング装置で表4に記したすべての物理量あるいは複雑な現象を解明するのは困難である。エッチング装置以外の各種実験装置により、基礎反応を見出す技術、および関連分野からの情報が欠かさないであろう。一般的な課題としては、

- (1) プラズマの発生機構とその状態
- (2) プラズマと壁との関係
- (3) 反応生成物の生成気化機構

図14 円筒型プラズマエッチングにおけるリンガラスのエッチング温度依存性

(4) 試料表面の状態

などの解明であろう。実用的な検討課題としては、

(1) 装置上の問題

(2) エッチング特性上の問題

(3) 半導体素子に関する問題

などがある。装置的な問題とは、どの装置がどの材料やプロセスに最も適するかをはじめ、各装置の性能限界を知ること、操作上の簡便さ、装置の保守、モニタリングシステムなどの機能に関する問題である。生産面からみればウェハの処理能力、自動化などが重要な課題となる。エッチング特性上の問題は最も多くの関心を集められており、その報告も多いが、ドライエッチングは化学的湿式エッチングに比べて選択性などの点で劣ることは確かである。このような欠点を改良する余地はあるだろう。半導体素子に与える最も大きな問題は汚染や損傷である。その他リソグラフィ技術などの関連技術あるいはデバイスからの要請により、新しいフォトリソ材料や複合膜などの基板材料が用いられるようになるであろう。その場合のドライエッチング法の検討が必要である。

以上いくつかの課題について述べてきたが、ドライエッチング技術は日々進歩しており、今では半導体集積回路製造工程にはなくてはならない技術となっている。近い将来にはサブミクロンデバイスも不可能ではないと期待されている。ドライエッチング技術の道を開く意味でも今後の研究成果、実用化のスピードアップが必要だろう。

なお、1, 2章は下元泰治, 3, 4章は奥平定之, 川本佳史が担当した。

文 献

- 1) 橋本哲一; 3 μ m MOSLSI プロセス, NIKKEI ELECTRONICS, 1979年3月5日号, No. 207, p. 150-171
- 2) O. Almén and G. Bruce; Collection and Sputtering Experiments with Noble Gas Ions, Nucl. Instr. Methods, **11**, 257-278 (1961)
- 3) O. Almén and G. Bruce; Sputtering Experiments in the High Energy Region, Nucl. Instr. Methods, **11**, 279-289 (1961)
- 4) R.V. Stuart and G.K. Wehner; Sputtering Yields at Very Low Bombarding Ion Energies, J. Appl. Phys., **33**, (7), 2345-2352 (1962)
- 5) G.S. Anderson, Wm. N. Mayer and G.K. Wehner; Sputtering of Dielectrics by High-Frequency Fields, J. Appl. Phys., **33**, (10), 2991-2992 (1962)
- 6) P.D. Davidse; RF Sputter Etching—A Universal Etch, J. Electrochem. Soc., **116**, (1), 100-103 (1969)
- 7) R.T.C. Tsui; Ion Etch Technique and Its Applications, Solid State Technol., **10**, (12), 33-38 (1967)
- 8) 皆方誠; リッジ形光導波路におけるエッチプロファ

イルの解析, 第26回春期応用物理学会予稿集, 30a-S-8, p. 306 (1979.3)

- 9) C.M. Melliard-Smith; Ion Etching for Pattern Delineation, J. Vac. Sci. Technol., **13**, (5), 1008-1022 (1976)
- 10) 堀池靖浩; LSI 製造へのドライエッチング技術, 本誌, **37**, (5), 42-54 (1979)
- 11) J.L. Vossen; Glow Discharge Phenomena in Plasma Etching and Plasma Deposition, J. Electrochem. Soc., **126**, (2), 319-324 (1979)
- 12) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata; Microwave Plasma Etching, JPN. J. Appl. Phys., **16**, (11), 1979-1984 (1977)
- 13) K. Suzuki, S. Okudaira and I. Kanomata; The Roles of Ions and Neutral Active Species in Microwave Plasma Etching, J. Electrochem. Soc., **127**, (6), 1024-1028 (1979)
- 14) H.F. Winters, J.W. Coburn and E. Kay; Plasma Etching—A “Pseudo-Black-Box” Approach, J. Appl. Phys., **48**, (12), 4973-4983 (1977)
- 15) W.R. Harshbarger, R.A. Porter and P. Norton; Optical Detector to Monitor Plasma Etching, J. Electronic Materials, **7**, (3), 429-440 (1978)
- 16) 広瀬昌彦, 小川一行; マイクロ波放電による原子状ラジカルの生成とその観測, 放電研究 No. 65, p. 15~20 (1971)
- 17) C.J. Mogab, A.C. Adams and D.L. Flamm; Plasma Etching of Si and SiO₂—The Effect of Oxygen Additions to CF₄ Plasma, J. Appl. Phys., **49**, (7), 3796-3803 (1978)
- 18) H.F. Winters; The Role of Chemisorption in Plasma Etching, J. Appl. Phys., **49**, (10), 5165-5170 (1978)
- 19) J.A. Bondur; Dry Process Technology, J. Vac. Sci. Technol., **13**, (5), 1023-1029 (1976)
- 20) Y. Horiike and M. Shibagaki; A Dry Etching Technology using Long-Lived Active Species Excited by Microwave, “Semiconductor Silicon 1977” Ed. H.R. Huff and E. Sirtl, pp. 1071-1081 (Electrochem. Soc. Princeton, N.J. 1977)
- 21) H.W. Lehmann and R. Widmer; Profile Control by Reactive Sputter Etching, J. Vac. Sci. Technol., **15**, (2), 319-326 (1978)
- 22) J. W. Coburn, H. F. Winters and T. J. Chuang; Ion-Surface Interactions in Plasma Etching, J. Appl. Phys., **48**, (8), 3532-3540 (1977)
- 23) 木下博, 神野清勝, 松元保男; 酸化シリコンのCF₄プラズマエッチングにおけるドーパントの効果, 第4回プラズマ化学研究会講演要旨, p. 3 (1976年10月)