

Ar/CF₄混合ガスの放電フロー中のシリコンのケミカルドライエッチング：エッチャント生成に関するAr活性種の同定

田中, 敦
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

岡野, 慎司
株式会社フジキン | 九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

辻, 正治
九州大学機能物質科学研究所

西村, 幸雄
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/16599>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 22 (3), pp.267-271, 2000-12. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
バージョン：
権利関係：



Ar/CF₄ 混合ガスの放電フロー中のシリコンの ケミカルドライエッチング

—エッチャント生成に関する Ar 活性種の同定—

田 中 敦*・岡 野 慎 司**
辻 正 治***・西 村 幸 雄***

(平成12年8月9日 受理)

Chemical Dry Etching of Silicon by Discharge Flow of Ar/CF₄ Gas Mixtures —Identification of Ar Active Species Responsible for the Formation of Etchant—

Atsushi TANAKA, Shinji OKANO, Masaharu TSUJI and Yukio NISHIMURA

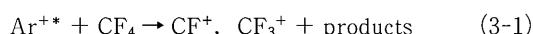
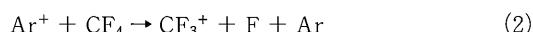
Chemical dry etching of Si by Ar/CF₄ gas mixtures has been studied using a discharge-flow apparatus. Active species of Ar generated by a microwave discharge of Ar/CF₄ mixtures are Ar(³P_{0,2}), Ar⁺(²P_{1/2,3/2}), and metastable Ar⁺⁺ ions. The responsible Ar active species for the formation of F atoms were examined by measuring the dependence of their relative concentrations on the Ar flow rate. The dependence of etch rate on the Ar flow rate was similar to that of Ar(³P_{0,2}). It was therefore concluded that the metastable Ar (³P_{0,2}) atoms are most significant active species for the generation of F atoms.

1. 緒 言

CF₄ プラズマを用いた Si のケミカルドライエッチングは半導体製造プロセスの基本加工技術であり、次世代の LSI 開発のため、プラズマ中に発生するイオンによる照射損傷がない高速エッチング技術の開発研究が活発に行われている¹⁾。最近、我々は新しい低損傷の高速エッチングプロセスの開発を目的として放電フロー型のケミカルドライエッチング装置を用いた Si のエッチングに関する研究を行っている²⁾⁻⁴⁾。この装置の特徴は、エッチャント生成用の放電部とエッチング室が分離されているために、基板がプラズマに直接接触せず、照射損傷の影響を除去できる点である。

一般にプラズマ中には原子・分子ラジカル、反応性分子、エネルギーをもったイオンや低エネルギー電子が存在し、それらは主にプラズマ中で複雑に反応しているため、気相におけるエッチャント生成機構の解明は、この分野においてきわめて重要である。我々の放電フロー型のケミカルドライエッチング装置を用いたこれまでの研究により単独の CF₄ でも Si のエッチングは可能であるが、Ar を添加すればエッチング速度

が約 50 Å/min から約 400 Å/min へ飛躍的に上昇することが見出されている⁴⁾。これは Ar/CF₄ 混合系では初めに誘電率が高い Ar がマイクロ波のエネルギーを吸収し、長寿命活性種である中性の Ar (³P_{0,2}) や正イオンである Ar⁺(²P_{3/2}), Ar⁺⁺ が生成し⁵⁾⁻⁷⁾, これらの活性種と CF₄ との二次反応で最も重要なエッチャントである F 原子が効率よく生成するためと考えられる。Ar/CF₄ 混合系での代表的な F 原子生成反応は以下の通りである⁴⁾⁽⁶⁾⁻⁸⁾。



このうち反応(2)の速度定数は当研究室で熱エネルギービーム装置を用いて $6.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ と決定されている⁹⁾。本研究では Ar/CF₄ 混合系でのエッチャントである F 原子生成に重要な Ar 活性種の同定を試みた。

*量子プロセス理工学専攻修士課程

**量子プロセス理工学専攻修士課程（現在 株式会社フジキン）

***機能物質科学研究所

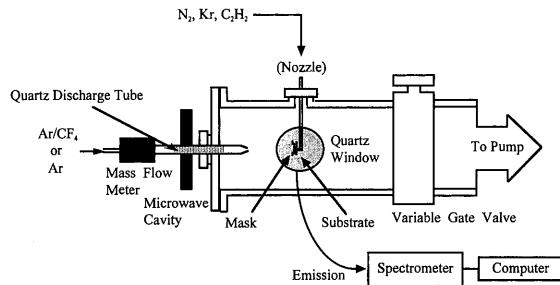


Fig. 1 A schematic diagram of the discharge flow type of chemical dry etching apparatus.

2. 実験

2.1 放電フロー型ケミカルドライエッティング装置
使用した放電フロー型ケミカルドライエッティング装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は内径10mm、長さ300mmの石英放電管と内径130mm、奥行き200mmのステンレス製のエッティング室からなる。石英放電管の先端を約4mm縮めることによりエッチャントの半径方向への拡散を抑制した。エッティング室の側面に直径50mmの石英ガラスの観測窓、デジタルピラニ真空計（日本真空技術社製：GP-2DA）、排気系出口を設置した。装置はメカニカルブースターポンプ（日本真空技術社製：PMB-003C、排気容量5000ℓ/min）とロータリーポンプ（アルカテル社製：T2063C、排気容量1420ℓ/min）を直列に結合して絶えず高速排気した。石英放電管部にマイクロ波発生空洞共振器（コイケエンジニアリング社製：MR-301、周波数2.45GHz）を設置し、マスフローメーターで流量を一定に保持した純ArガスまたはAr/CF₄混合ガスをマイクロ波発振器に導き放電させ、活性化学種を発生させた。

2.2 Si のエッティング実験

Si のエッティング実験では、Ar/CF₄混合ガスをエッティングガスとして導入し、基板には純度99.9%のSiウエハをダイヤモンドカッターで10mm四方に切断した単結晶Si(100)を使用した。基板はエッティング室側面に設置した基板ホルダー上に固定した。実験は放電中心部と基板間の距離が200mm、マイクロ波放電出力が80W、エッティング時間が30minで行った。エッティング速度は表面粗さ計Alpha-step 200（垂直方向分解能：5Å、水平方向分解能：400Å）を用いて測定した。表面粗さ計でSiのエッティング後の表面測定した結果の例を Fig. 2 に示す。この場合、約6000Åの鋭い溝がエッティングにより生成していることが分かる。エッティング速度はエッチャントの照射部とステンレスカバー上の非照射部を比較することにより測定した溝の深さから決定した。

発光検出系は集光レンズ、分光器、光電子増倍管、

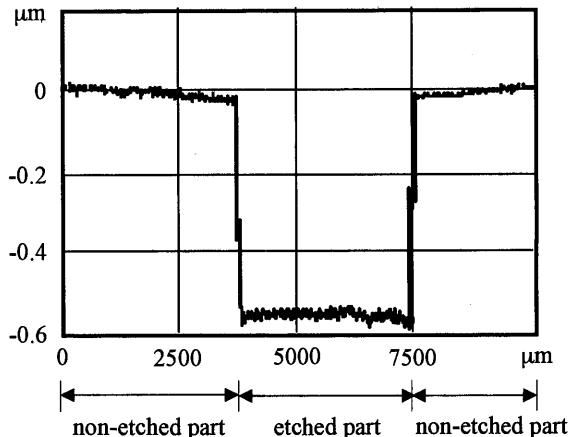


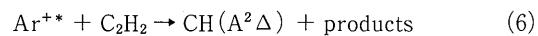
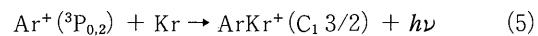
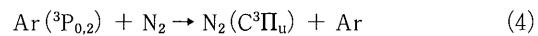
Fig. 2 A typical etching profile of the Si substrate.

直流増幅器、記録計、装置制御並びにデータ解析用パソコンより構成されている。反応により生じた発光は二枚の集光レンズによって分光器の入口上スリットに集光され、回折格子により分光される。分光された光は光電子増倍管によって電気信号に変換され、增幅されてチャート上に記録するかAD変換ボードを介してパソコンに取り込み解析した。分光器はSpex 1250M型 1.25m 分光器(1250本/mm、ブレーズ波長300nm)を用いた。分解能は約1~2Åで実験を行った。光電子増倍管は水冷装置(浜松ホトニクス社製C665)を装備した浜松ホトニクス社製R-376を使用した。分光感度の補正是標準ハロゲンランプと標準D₂ランプを用いて行った。

上記の高分解測定以外に分光器と光検出器を一体化したマルチチャンネル検出器(浜松ホトニクス社製:PMA-11)を用いた発光測定も行った。この装置では光検出素子に冷却型CCDリニアイメージセンサ、集光には有効受光径1mmの光ファイバを用いた。この装置を用いれば分光器の波長スキャンする時間が不要なため迅速測定が可能であったが、分解能は30Åと低かった。

2.3 Ar 活性種の相対濃度測定

三つのAr活性種(Ar*, Ar⁺, Ar⁺⁺)の濃度測定は下記に示す参考反応⁹⁾⁻¹²⁾により行った。



実験方法は純Arガスを放電させ、流量を200, 300, 100sccmに保持したN₂, Kr, C₂H₂を基板ホルダーの代わりに設置したガス導入ノズルから導入し、反応

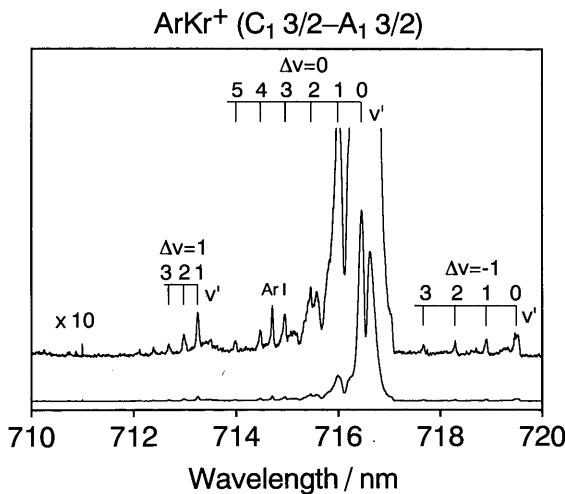


Fig. 3 Emission spectrum of ArKr^+ ($\text{C}_1 3/2 - \text{A}_1 3/2$) obtained from the Ar afterglow reaction of Kr.

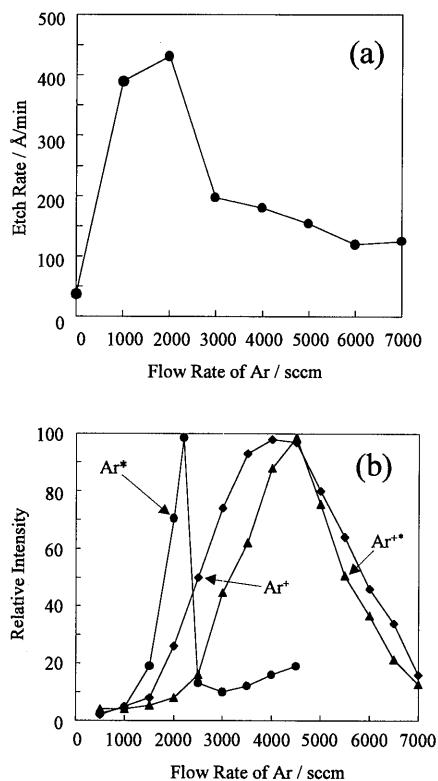


Fig. 4 (a) Dependence of Si etching rate on the Ar flow rate at a CF_4 flow rate of 70 sccm, a microwave power of 80W, an etch time of 30min, and a distance between the center of discharge and the Si substrate of 200mm. (b) Dependence of each Ar active species concentration on the Ar flow rate at N_2 , Kr, and C_2H_2 flow rates of 200, 300, and 100 sccm, respectively, and a distance between the center of Ar discharge and nozzle of 200mm.

(4)～(6)で生成する励起種からの発光スペクトルを測定した。結果の一例として Ar^+/Kr 反応で生成する ArKr^+ ($\text{C}_1 3/2 \rightarrow \text{A}_1 3/2$) 遷移の発光を Fig. 3 に示す。この710～720nm 領域に見られるヘテロクラス

ターイオンの発光は、当研究室で発見されたバンドである¹⁰⁾。各発光の強度変化を種々の Ar 壓で測定することにより、Ar 活性種の相対濃度の Ar 壓依存性を決定した。

3. 結果と考察

エッチング速度の Ar 流量依存性の結果を Fig. 4(a) に示す。 CF_4 流量は 70sccm で一定とした。エッチング速度は Ar 流量 2000sccm まで上昇し、それ以上で減少する傾向が見られる。Ar 流量 2000sccm では Ar を添加していないときよりもエッチング速度が約10倍増加していることが分かる。このエッチング速度の変化は既報のF原子濃度変化と同様の傾向を示した³⁾¹³⁾。

F 原子生成に関与する主要な Ar 活性種をエッチング速度の Ar 壓依存性と参考反応 (4)～(6) を用いて決定した Ar 活性種の相対濃度の Ar 流量依存性を比較した。得られた相対濃度の変化を、それぞれのピークの発光強度の値を 100 として換算した結果を Fig. 4(b) に示す。Ar 活性種濃度は $\text{Ar}({}^3\text{P}_{0,2})$ が Ar 流量 2000～2500sccm 付近、 Ar^+ が Ar 流量 4000sccm 付近、 Ar^{+*} が Ar 流量 4500sccm 付近にピークが認められる。Fig. 4(a) と Fig. 4(b) を比較するとエッチング速度と Ar^* 濃度の Ar 流量依存性のピーク位置がほぼ一致していることが分かる。また、 $\text{Ar}({}^3\text{P}_{0,2})$ 濃度の Ar 流量依存性は先に報告された F 原子濃度の Ar 流量依存性³⁾とも対応している。よって F 原子生成に関与する主要な Ar 活性種は $\text{Ar}({}^3\text{P}_{0,2})$ と考えられる。

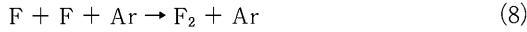
Ar 活性種の有効エネルギーを比較すると $\text{Ar}({}^3\text{P}_0)$ 、 $\text{Ar}({}^3\text{P}_2)$ が、それぞれ 11.75, 11.55 eV, $\text{Ar}^+({}^2\text{P}_{3/2})$ 、 $\text{Ar}^+({}^2\text{P}_{1/2})$ が、それぞれ 15.76, 15.92eV, $\text{Ar}^{+*}({}^4\text{D}_{5/2})$ 、 $\text{Ar}^{+*}({}^4\text{F}_{9/2})$, $\text{Ar}^{+*}({}^4\text{F}_{7/2})$, $\text{Ar}^{+*}({}^2\text{F}_{7/2})$ が、それぞれ 33.16, 33.38, 33.45, 34.25eV である⁵⁾¹⁴⁾。 CF_4 の中性分解による F 原子生成反応には以下の過程があり、各反応の反応熱 ΔH を eV 単位で示す¹⁵⁾。

	ΔH (eV)
$\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$	(7-1) 5.64
$\rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}_2$	(7-2) 7.81
$\rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{F}$	(7-3) 9.46
$\rightarrow \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F}$	(7-4) 13.18
$\rightarrow \text{CF} + 3\text{F}$	(7-5) 14.82
$\rightarrow \text{C} + 2\text{F}_2$	(7-6) 17.16
$\rightarrow \text{C} + \text{F}_2 + 2\text{F}$	(7-7) 18.80
$\rightarrow \text{C} + 4\text{F}$	(7-8) 20.44

上記の反応のうち $\text{Ar}({}^3\text{P}_{0,2})$ の反応で可能な過程は (7-1) から (7-3) である。 $\text{Ar}({}^3\text{P}_{0,2})/\text{CF}_4$ の全速度定

数は $4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ と測定されているが¹⁶⁾、出口チャンネル (7-1), (7-2), (7-3) の相対的寄与は決定されていない。一方 Ar⁺/CF₄ の全速度定数は $6.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ であり⁸⁾、Ar(³P_{0,2})/CF₄ 反応と比較して 17 倍も速いことが知られている。Ar⁺/CF₄ の方が Ar(³P_{0,2})/CF₄ よりも反応速度定数が一桁以上大きいにもかかわらず Ar⁺ の顕著な寄与が認められなかったのは、Ar(³P_{0,2}) の反応で特に多量の F 原子生成反応が存在しないことを考慮すると、Ar(³P_{0,2}) の絶対量が Ar⁺, Ar^{++*} と比較して著しく多いためであろう。

Fig. 4(a), (b) から明らかなように、Ar(³P_{0,2}) 濃度変化がピーク以降は急激に減少しているのに対して、エッチング速度はよりなだらかに減少している。このことはエッチング速度は Ar(³P_{0,2}) の濃度と完全には対応せず、Ar 流量が 2000sccm 以上では F 原子生成に Ar⁺ や Ar^{++*} 等のイオン種も関与していることを示している。エッチング速度が高 Ar 流量で低下するもう一つの理由として高 Ar 流量では、下記に示す F 原子と Ar との三体再結合反応が促進されたため F 原子濃度が低下することも考えられる⁴⁾。



Ar/CF₄ 系における Ar 活性種の反応への寄与を確認するために Ar に CF₄ を混合させ、Ar 活性種濃度を参考反応 (4)～(6) を用いて測定した。得られた発光スペクトルを **Fig. 5** に示す。CF₄ 流量は 100sccm, Ar 流量はそれぞれの Ar 活性種濃度の最大ピークを示した値に設定した。どの検出波長のピークも CF₄ を添加することにより完全に消失している。この実験事実は、いずれの Ar 活性種も放電部と基板間において完全に CF₄ と反応することを示唆している。ここでは特定の Ar 流量でのスペクトルしか示していないが、いずれの Ar 流量においても同様に Ar 活性種の完全な消失が見られた。このことは三つの全ての Ar 活性種は CF₄ との反応で反応領域では完全に消失していることを示している。この結果から Ar⁺, Ar^{++*} イオン種の寄与が低いのは、これらのイオンの CF₄ との反応性が低いためではないことを示唆しており、先の我々の Ar⁺/CF₄ の全速度定数が Ar(³P_{0,2})/CF₄ と比較して著しく速いという結果と対応している。Ar^{++*} も CF₄ との反応で消失したが、Ar⁺ と同様にエッチャント生成には Ar(³P_{0,2}) ほど重要ではないという結果が得られている。これは Ar^{++*}/CF₄ では F 原子生成速度が遅いか、Ar^{++*} イオン種の Ar(³P_{0,2}) に対する相対濃度が、Ar⁺ と同様に本研究の実験条件下では低いためと考えられる。

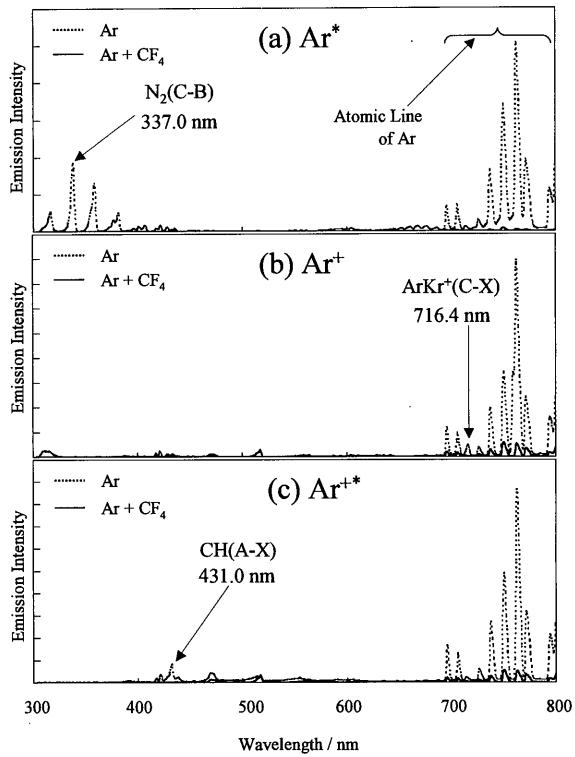


Fig. 5 Emission spectra of excited products by each reference reaction obtained without addition of CF₄ (dotted lines) and with the addition of CF₄ (solid lines). The other experimental parameters used are the same as those described in the caption of Fig. 4(b).

4. 結 論

本研究では Ar/CF₄ 混合プラズマにおける F 原子生成に関与する主要な Ar 活性種を調べるために Ar プラズマ中に主に存在している Ar 活性種 (Ar^{*}, Ar⁺, Ar^{++*}) の Ar 壓に対する濃度変化を測定した。得られた Ar 活性種濃度の Ar 流量依存性とエッチング速度の Ar 流量依存性を比較することにより Ar/CF₄ 混合プラズマにおける F 原子生成の主要な Ar 活性種を Ar(³P_{0,2}) と結論した。Ar⁺ や Ar^{++*} のエッチャント生成に関する寄与が低いのは、これらのイオン種の Ar(³P_{0,2}) に対する相対濃度が低いためと結論した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、表面粗さ計 Alpha-step 200 を使用させて頂いた九州大学機能物質科学研究所の今石宣之教授、またマルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス社製：PMA-11）を借用させて頂いた大熊照会と浜松ホトニクスに深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 徳山 巍, “半導体ドライエッチング技術” 産業図書 (1992).

- 2) 辻 正治, 西村幸雄, 九州大学機能物質科学研究所報告, **11**, 17 (1997).
- 3) M. Tsuji and Y. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6922 (1997).
- 4) M. Tsuji, S. Okano, A. Tanaka and Y. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6470 (1999).
- 5) M. Tsuji, in: "Techniques of Chemistry, Vol. 20", edited by J. M. Farrar, W. H. Saunders, Jr., John Wiley & Sons, New York (1988).
- 6) M. Tsuji, K. Kobayai, H. Kouno, H. Obase and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1127 (1991).
- 7) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno, Y. Nishimura and H. Obase, *J. Chem. Phys.*, **96**, 3649 (1992).
- 8) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8216 (1992),
- 9) T.D. Nguyen and N. Sadeghi, *Chem. Phys.*, **79**, 41 (1983).
- 10) M. Tsuji, M. Tanaka and Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 623 (1996).
- 11) K. Suzuki and K. Kuchitsu, *J. Photochem.*, **10**, 401 (1979).
- 12) I. Nishiyama, Y. Ozaki, K. Suzuki and K. Kuchitsu, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 258 (1979).
- 13) 岡野慎司, 九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻修士論文 (2000).
- 14) J.J. Leventhal, in: "Gas Phase Ion Chemistry Vol. 3 Ions and Light", edited by M.T. Bowers, Academic Press, Inc., Florida (1984) p. 336.
- 15) H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner, and J.T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **6**, Suppl 1, 778 (1977).
- 16) J. Balamuta, M.F. Golde, and A.M. Moyle, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3169 (1984).