



小特集 ドライエッチングの科学と技術の新局面

2. ドライエッチングのモデルとその実験検証

斧 高一, 江利口浩二

京都大学大学院工学研究科

(原稿受付: 2009年3月17日)

プラズマエッチングのモデリング, 特に, 微細加工形状進展を再現するためのモデルについて, 塩素系プラズマによる Si エッチングを中心に説明するとともに, プラズマダメージについても言及する. 著者等の新しい現象論的モデル (原子スケールセルモデル) は, これまでの多くの形状進展モデル (特性曲線法, スtringモデル, ショックトラッキング法, レベルセット法, レイトレイシングモデル, セルリムーバルモデル) と, 分子動力学 (MD) シミュレーションによる形状進展モデルとの中間に位置する. 原子スケールセルモデルは, 被エッチング表面を含む解析領域を, 基板原子 1 個を含む原子スケールの微小セルに分割して扱うことにより, ナノスケールのエッチング加工形状のみならず, 表面反応層・堆積層の構造や化学組成, 表面ラフネスなどを再現できる特徴を有する. また, 鋭い残渣・ノッチ・マイクロトレンチなどの形状異常の進展を再現できることも特徴である. 形状シミュレーションと実験との比較の一例も示し, このモデルの考え方と限界について議論する.

Keywords:

plasma etching, modeling, simulation, nanometer-scale etching, Si etching, gate electrode, shallow trench isolation (STI), chlorine- and bromine-containing plasmas, feature profile evolution, plasma damage

2.1 はじめに

プラズマを用いたドライエッチング技術の高精度・高性能化, および今後のナノスケールのプラズマエッチング技術の研究開発において[1-3], プラズマ反応装置(プラズマリアクタ)におけるプラズマの物理的・化学的状态とプラズマ・表面相互作用に関するより詳細で高度な理解, そしてそれらの高精度な制御が, 今後一層重要となる[4-7]. このような状況の下, プラズマエッチングのモデリング・シミュレーションは, 実験と相補的なバーチャルプロセスとよぶこともでき[8], 学術的な基礎過程の理解・解明の観点のみならず, 実用的な技術開発の高度化と効率化のためにも, その必要性・重要性がますます高まっている.

プラズマプロセスのモデリング・シミュレーションは, 一般に, プラズマリアクタ (装置) を対象とするプラズマシミュレーションと, 基板表面でのプロセスシミュレーションに大別できる[9]. 前者は, 装置シミュレーションと呼ぶことも多く, 基板や電極・リアクタ壁など固体表面上の空間電荷層 (イオンシース) の取り扱いも含む. 一方後者は, 前者あるいは実験から得た, 基板表面に入射する反応粒子の組成・フラックス・速度分布を入力パラメータとして, 基板表面での反応過程, さらに基板表面の微細パターン構造内の粒子輸送と表面反応過程についてモデリング・シミュレーションを行い, プロセス特性(速度, 形状, 選択性, 微視的均一性など)を予測する.

本章では, 塩素系プラズマによる Si エッチングを対象に, プラズマエッチングのモデリング, 特に, 微細加工形

状進展を再現するための新しい現象論的モデル (原子スケールセルモデル) について, 著者等の最近の研究を中心に[10-13], モデルの考え方, 形状シミュレーション結果, 実験との比較, および今後の課題について述べる. このモデルは, 被エッチング表面を含む解析領域全体を, 基板原子 1 個を含む原子スケールの微小セルに分割して扱うことにより, ナノスケールのエッチング加工形状のみならず, 表面反応層・堆積層の構造や化学組成, 表面ラフネスなどを再現できる特徴を有する. また本章では, プラズマエッチング時に生じるデバイスへのダメージについても言及する.

2.2 半導体プロセスにおけるシリコンエッチング

シリコンをベースとした半導体集積回路デバイス (Si-LSI) の製造工程において, Si エッチング技術は, フロントエンド (FEOL: front end of the line) プロセスに不可欠である. ここで, FEOL とは, Si ウエハにトランジスタやキャパシタを形成するプロセス (言い換えれば, 配線工程前までのプロセス) をさし, Si エッチングは, 金属酸化膜半導体型電界効果トランジスタ (MOSFET) 形成における多結晶 Si (poly-Si) ゲート電極加工, およびトレンチ素子分離やトレンチキャパシタ形成における単結晶 Si (c-Si) 基板のトレンチ (溝) 加工に用いられる[1, 8]. 図 1 に Si-LSI の基本的な断面構造の模式図を, また, 図 2 に poly-Si ゲート電極加工プロセスフローの例を示す. ゲート電極加工では, フォトレジストや CVD 酸化膜をマスクに (後者はハードマ

2. Modeling of Plasma-Surface Interactions and Profile Evolution during Dry Etching

ONO Kouichi and ERIGUCHI Koji

authors' e-mail: ono@kuaero.kyoto-u.ac.jp, eriguchi@kuaero.kyoto-u.ac.jp

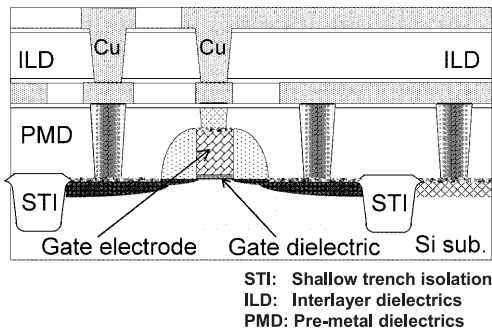


図1 Si-LSIの基本的な断面構造の模式図。

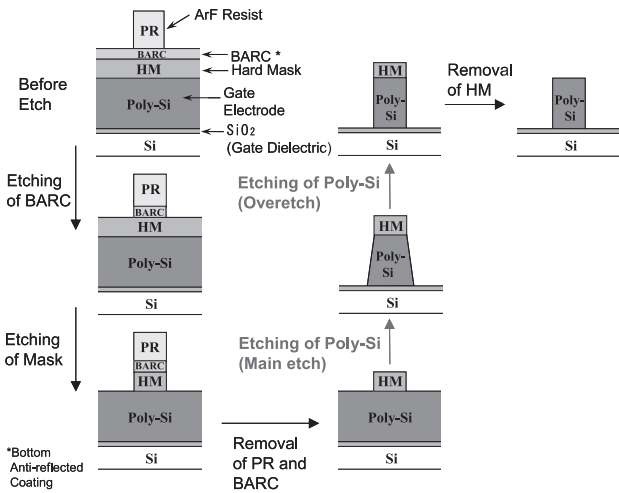


図2 Poly-Si ゲート電極加工プロセスフローの例。

スクともよばれる), 厚さ 0.1~0.2 μm の poly-Si 膜(あるいは WSi_x/poly-Si のような積層構造のポリサイド膜)を, ゲート長に相当する線幅 < 0.1 μm に加工する. (i)高い異方性(パターン側壁の垂直形状), (ii)高い寸法精度(側壁のボーイング・テーパ, 側壁裾部のテーパ/裾引き, 側壁に隣接した底面のノッチ・マイクロトレンチなどを抑制し, マスク幅と加工電極幅との差を最小化), (iii)オーバーエッチングに際して露出する厚さ 2~5 nm の薄い下地ゲート絶縁膜(熱酸化膜・熱酸化窒化膜など)に対する高い選択性, および (iv)ゲート絶縁膜に対する低ダメージが特に求められる.

一方, 近年, 素子分離の主流となっている浅いトレンチ素子分離 (STI: shallow trench isolation) のための Si 基板のトレンチ加工では, Si 基板上に窒化膜を形成後, トランジスタの活性化領域に相当するスペースをあけて, 窒化膜をマスクに, 深さ 0.2~0.3 μm, 幅 0.1~0.2 μm 程度の浅い溝を形成する. ここで求められるエッチング加工特性(特に形状)は上に述べたゲート電極の場合とはやや異なる. (i)側壁テーパ(垂直でなくテーパ形状), (ii)側壁上部・下部コーナーのラウンドネス(四角でなく丸みがかった形状), (iii)エッチング深さの精密制御(パターン底面の均一深さ), および (iv)Si 基板に対する低ダメージなどが求められる. STI では, Si 基板のトレンチ加工の後, 溝に CVD 酸化膜のような誘電体を埋め込むため, 埋め込みやすい(言い換えれば, 溝への CVD 酸化膜堆積に際して空隙のできない)溝形状が必要となる.

このような poly-Si ゲート電極加工, および Si 基板の STI 加工では, 形状制御性, さらに前者の場合には下地ゲート絶縁膜との選択性の観点から, 塩素系・臭素系プラズマが主として用いられる. エッチング表面反応機構の観点からいえば[4-7], フッ素系プラズマでは, F 原子と Si との反応性が高く, 自発的な化学反応によるエッチングが支配的で, パターン側壁にアンダーカットが入り等方的なエッチング形状に至りやすい. 一方, 塩素系 (Cl₂)・臭素系 (HBr) プラズマでは, Cl 原子・Br 原子と Si との反応性が低く, 自発的の化学反応よりイオンアシスト反応の方が支配的となり, さらに, パターン側壁および底面における保護膜形成過程を相補的に発現させる工夫を加えて, エッチングの高異方性および高選択性・低損傷性というトレードオフの強い要求を同時に満たす.

2.3 プラズマエッチングのモデリング

エッチング加工形状進展のモデルは, 一般に, (1)微細パターン構造内における反応粒子の輸送, (2)パターン内の被エッチング表面での反応過程, および (3)被エッチング表面/界面の時間進展(エッチング形状進展)の3つのモジュールから成る.

2.3.1 基板に入射する反応粒子と, 微細パターン内の粒子輸送

基板表面, および微細パターン内の被エッチング表面での反応過程は, まず, 表面に入射するイオンや中性の反応活性種の化学組成, 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), さらに表面温度によって決まる.

表 1 に, Cl₂ プラズマによる Si エッチングにかかわる反応粒子を示す[5, 6]. Cl₂/O₂ プラズマの場合も同様である. 表には, 反応粒子を, その発生源(反応ガス, 反応生成物, 壁からの不純物, マスク物質)と, 表面反応での役割(中性の反応活性種, イオン, 保護膜形成種(a)/堆積種, 保護膜形成種(b)/反応種), の観点から分類して示している. 実際のプロセス時のプラズマ中には, 反応ガス分子とそのフラグメントの中性活性種やイオンのほか, 基板からのエッチング反応生成物, 壁からの不純物, マスク材料からの物質などが含まれ, 基板表面へ入射し, 吸着・堆積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[4-7]. このような反応ガス以外に起源を有する反応粒子も, モデリン

表 1 Cl₂ プラズマによる Si エッチングにかかわる反応粒子の発生源と表面反応過程での役割[5, 6].

Role in Surface Reactions		Source			
		Feed Gas	Reaction Product	Impurity from Walls and Windows	Mask Material
Neutral Reactant		Cl ₂ , Cl			
Ion		Cl ₂ ⁺ , Cl ⁺		O ₂ ⁺ , O ⁺	
Surface Inhibitor	Depositing Species		SiCl _x , SiO _x , SiO _x Cl _y		C _x H _y ^{a)}
	Reactive Species			O ₂ , O	

a) In case of hard mask (or SiO₂ mask), Si and/or Si compounds similar to reaction products would occur.

グにおいて十分考慮する必要がある。

図3に、エッチング中の微細パターン（無限に長い2次元トレンチ構造）の概念図を示す。プラズマからシースを通過して、エッチング中の基板表面には、イオン、中性の反応活性種、保護膜形成種(a)/堆積種（エッチング副生成物）、堆積性ガス（ C_4F_8 , BCl_3 など）由来の保護膜形成種/堆積種、および保護膜形成種(b)/反応種が流入し（フラックスはそれぞれ Γ_i^0 , Γ_n^0 , Γ_p^0 , Γ_d^0 , Γ_o^0 ）、パターン内を輸送されて被エッチング表面に到達する。さらにパターン内の表面からは新たに入射粒子と基板原子との反応生成物（エッチング生成物）が脱離してエッチングが進むとともに（ Γ_q^s ）、パターン内を保護膜形成種/堆積種として輸送されて別の表面位置に到達する。プラズマは電氣的にはほぼ中性であるが、プラズマと接触する基板表面（および電極・チェンバ壁など固体表面）上には、空間電荷層であるイオンシースが形成され、正イオンはシース内の電界で加速され、基板表面にはほぼ垂直に入射する（プラズマ中での熱運動に起因して、シース内でガス分子との衝突がない場合でも、完全に垂直ではなく入射角度分布を有する）。一方、ガス分子や中性活性種など中性の反応粒子は、シースの影響を受けず、熱運動速度のまま表面に等方的に入射する。ここで、プラズマからはシースを通して電子も入射する。電子は、例えば基板が絶縁物の場合、微細パターン内表面の電荷蓄積、ひいてはパターン内でのイオン軌道の曲がりにかかわるが、表面反応自体には寄与しない。最近の極薄ゲート絶縁膜上の poly-Si ゲート電極加工や、Si 基板の STI 加工の場合、表面電荷蓄積の効果は小さく本章では考慮しない。

反応粒子の微細パターン内での粒子輸送は[14]、パターン内でほかの粒子との衝突はないとして、粒子フラックスの積分方程式、あるいは個々の粒子に対するモンテカルロ

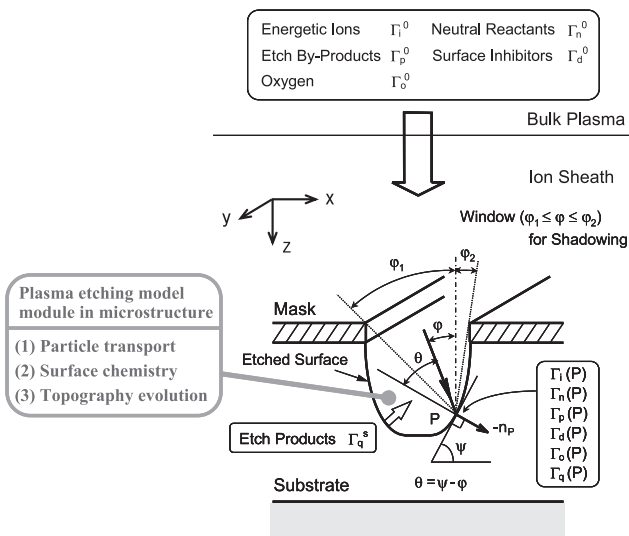


図3 エッチング中の微細パターン（無限に長い2次元トレンチ構造）の概念図。エッチング加工形状進展のモデルは、微細パターン構造内における(1)反応粒子の輸送、(2)被エッチング表面での反応過程、および(3)被エッチング表面/界面の時間進展（エッチング形状進展）、の3つのモジュールから成る。

法により計算して、パターン内の被エッチング表面の各位置への入射粒子フラックスと入射角度分布を求める。パターン内表面での中性粒子の反射（再放出）やイオンの反射（散乱）を考慮することも多い。

2.3.2 表面反応過程

表2に、 Cl_2 , Cl_2/O_2 プラズマによるSiエッチングにかかわる種々の表面反応過程を示す[12]。エッチング表面反応は[15]、①中性の反応活性種による自発的な化学反応（表中 Reaction (2) with (1)）、②イオンによる物理的/化学的スパッタリング（Reaction (3), $x=0$ ）、③イオンと中性活性種の相乗効果によるイオンアシスト反応（Reactions (3) with (1)）、および④保護膜形成（表面酸化：Reactions (5), (8) with (9)；保護膜/重合膜堆積：Reactions (10), (11) with (3), (9)）、に大別できる。エッチング形状の異方性と材料選択性・低損傷性を両立させるには、イオンアシスト反応③が最も重要な反応過程となる。なお表には、これら4種類のエッチング反応にかかわる、中性活性種の表面吸着（Reaction (1)）、吸着活性種のイオン衝撃による脱離（Reactions (4), (7)）、中性活性種の不飽和酸化表面への吸着（Reaction (6)）、酸化表面のイオンによるエッチング/スパッタリング（Reaction (9)）などの過程も示している。

保護膜形成④によるパターンの側壁保護は、中性活性種あるいは斜め入射イオンの側壁アタックの効果を抑制し、エッチング形状の異方性が向上する。さらに側壁への重合膜堆積を積極的に利用してテーパ形状を得ることもでき、またパターン底部の下地材料膜表面やマスク表面に材料選択的に堆積した重合膜は、中性活性種やイオン入射の効果を抑制し選択性に寄与する。このような保護膜形成は、エッチングの加工形状や寸法精度、選択性、およびそれらの微視的均一性に重大な影響を及ぼすため、イオンアシスト反応とともに、その反応機構の一層の理解と制御が、ナノスケールの高精度エッチングにも不可欠である。表面反応過程の詳細は著者の以前の解説に譲る[4-7]。関連する反応係数（吸着・付着確率、脱離率、エッチング・スパッタリング収率など）は、種々の粒子ビーム（ガス[16-24]、イオン[25-36]）を用いての表面反応のモデル実験、分子動力学（MD）シミュレーション[37-44]、種々のプラズマ実験（プラズマ・表面診断、モデリング）[45-49]、などにより求められているものを使う。ここで、脱離率およびエッチング・スパッタリング収率は、それぞれ、入射粒子/イオン1個あたり表面から脱離する吸着原子数、および基板原子数をさす。しかし、種々の被エッチング材料と反応粒子の組み合わせに対するデータがすべて揃っていないだけでなく、新材料のエッチングや新しい反応ガスによるエッチングを考える場合には、新たに、関連する反応係数の収集・創出が必要となる。

被エッチング表面の各位置での反応速度は、一般に、各微小表面における反応種・堆積種の被覆率の時間変化を、表2に示すような種々の表面反応過程を考慮した速度方程式により計算し、各微小表面のエッチング・堆積速度を求める[5,6]。この方法では、表面吸着/反応層は最表面の1原子層と仮定する。一方、下の2.3.3項に述べるセルモデル

では、被エッチング表面を構成する各微小セルに対して（各セルは基板原子1個を含む）、種々の表面反応過程による反応粒子の吸着・付着／堆積・脱離を計算し、基板原子1個を含む微小セルを除去あるいは付加することにより表面／界面の移動を表現し、エッチング・堆積速度を求める[10-13].

2.3.3 表面形状進展と、原子スケールセルモデル

エッチング加工形状進展シミュレーション（以下、形状シミュレーションと略す）の開発は、ドライエッチングが半導体プロセスの実用に供されだした1970年代後半あたりに始まるが[50]、本格的な研究開発は、計算機の発達にともない1980年代後半からであろう[51-53]. 形状シミュレーションにおける形状進展（表面／界面移動）の表現には、これまで、特性曲線法（method of characteristics）[54-57]、ストリングモデル（string model）[58-68]、ショックトラッキング法（shock-tracking method）[69, 70]、レベルセット法（level set method）[71-78]、レイトレイシングモデル（ray-tracing model）[79]、セルリムーバルモデル（cell removal model）[80-88]、など種々の手法が用いられてきたが、それぞれ長所・短所を有する。例えば、アルゴリズムが理解しやすく当初より広く用いられるストリングモデルは、2次元表面形状を多数の微小線素（直線と節）で近似的に表し、各線素の節の位置で、上の2.3.2項で述べた表面反応解析を行ってエッチング・堆積速度を求め、節ひいては線素を時間を追って移動させて表面形状の時間変化を計算する。しかし、計算中の線素の交差などの問題により、極微細パターン形状（高アスペクト比のパターン形状）や、鋭い残渣・ノッチ・マイクロトレンチなどの形状異常の進

展を表現することは難しく、また微小面素（平面と辺）を使っての3次元への展開も難しい。ストリングモデルを用いた形状シミュレーションの詳細は、著者の以前の解説に譲る（粒子輸送は粒子フラックスの積分方程式、表面反応過程は被覆率の速度方程式で扱う）[5, 6]。ショックトラッキング法やレベルセット法は、ストリングモデルの改良モデルであるが、例えば、近年よく用いられるレベルセット法は、2次元解析領域全体を格子（メッシュ）状に分割し、各格子点（グリッド）で反応過程解析を行い、レベルセット関数を用いて表面／界面形状とその時間変化を計算する。計算も比較的安定で、3次元への拡張も容易であるが、やはり鋭い形状異常の進展を表現することは難しい。これに対し、セルリムーバルモデル（セルモデル、セルラーモデルともよぶ）は、やや数学的厳密性に欠けるが、形状異常の進展も取り扱うことができ、また3次元への拡張も容易である。これまでのセルモデルではセルの1辺が5nm程度である。

図4に、著者等の原子スケールセルモデルの概念図を示す（無限に長い2次元トレンチ構造）[10-13]. 被エッチング表面（図中 Solid）を、基板 Si 原子1個を中央に含む矩形の微小セルに分割するとともに、パターン内（図中 Vacuum）も同じ大きさの矩形セルに分割して、解析領域を構成する。ここで、エッチングに際して矩形セルの変形はないものと仮定し、セルの1辺は原子スケール $L = \rho_{\text{Si}}^{-1/3} = 2.7 \text{ \AA}$ としている ($\rho_{\text{Si}} = 5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ は Si 基板の原子密度、また図中 y-方向／奥行は1セル分の長さ L)。入射反応粒子として、イオン (Cl^+)、中性の反応活性種 (Cl)、保護膜形成種(a)／堆積種 ($\text{SiCl}_x/\text{SiCl}_x\text{O}_y$)、保護膜形成種(b)／反応種

表2 Cl_2 , Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチングにおける表面反応過程[12].

Reaction	Process ^{a)}	Coefficient ^{b)}
(1) Neutral adsorption	$\text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} + \text{Cl(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + (x+1)\text{Cl(s)}$ ($x=0-3$)	$S_n = 1 - x/4$
(2) Spontaneous chemical etching	$\text{Si(s)} + 3\text{Cl(s)} + \text{C(g)} \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g})$	$\alpha_{\text{Si/Cl}}(T_s)$
(3) Ion-enhanced etching	$\text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} \xrightarrow{\text{Cl}^+} \text{SiCl}_x(\text{g})$ ($x=1-4$)	$(x/4)Y_{\text{Si/Cl}} + (E_i, \theta)$
(4) Ion-enhanced desorption	$\text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} \xrightarrow{\text{Cl}^+} \text{Si(s)} + (x-1)\text{Cl(s)} + \text{Cl(g)}$ ($x=1-4$)	$Y_n(E_i, \theta)$
(5) Surface oxidation	$\text{Si(s)} + x\text{O(s)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + (x+1)\text{O(s)}$ ($x=0, 1$)	$S_o = 1 - x/2$
(6) Surface chlorination of oxidized surfaces	$\text{Si(s)} + \text{O(s)} + x\text{Cl(s)} + \text{Cl(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + \text{O(s)} + (x+1)\text{Cl(s)}$ ($x=0, 1$)	$S_n = 0.5(1 - x/2)$
(7) Ion-enhanced desorption from oxidized surfaces	$\text{Si(s)} + \text{O(s)} + x\text{Cl(s)} \xrightarrow{\text{Cl}^+} \text{Si(s)} + \text{O(s)} + (x-1)\text{Cl(s)} + \text{Cl(g)}$ ($x=1, 2$)	$Y_n(E_i, \theta)$
(8) Surface oxidation of chlorinated surfaces	$\text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} + \text{O(s)}$ ($x=1, 2$) $\text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + 2\text{Cl(s)} + \text{O(s)} + (x-2)\text{Cl(g)}$ ($x=3, 4$) $\text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} + \text{O(s)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + 2\text{O(s)} + x\text{Cl(g)}$ ($x=1, 2$)	$S_o = 1$ $S_o = 1$ $S_o = 0.5$
(9) Etching or removal of oxidized surfaces through sputtering	$\text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} + \text{O(s)} \xrightarrow{\text{Cl}^+} \text{SiCl}_x\text{O(g)}$ ($x=1, 2$) $\text{Si(s)} + x\text{O(s)} \xrightarrow{\text{Cl}^+} \text{SiO(g)} + (x-1)\text{O(g)}$ ($x=1, 2$)	$Y_{\text{Si/Cl}^+}^{\text{sp}}(E_i, \theta)$
(10) Deposition of etch products from feature surfaces	$\text{SiCl}_x(\text{g}) \rightarrow \text{Si(s)} + x\text{Cl(s)}$ ($x=1-4$) $\text{SiO}_y(\text{g}) \rightarrow \text{Si(s)} + y\text{O(s)}$ ($y=1$) $\text{SiCl}_x\text{O}_y(\text{g}) \rightarrow \text{Si(s)} + x\text{Cl(s)} + y\text{O(s)}$ ($x=1, 2; y=1$)	$S_q = 0.002$ ~ 0.1
(11) Deposition of etch byproducts from the plasma	$\text{SiCl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si(s)} + 2\text{Cl(s)}$ $\text{SiCl}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + 2\text{Cl(s)} + \text{O(s)}$	$S_p = 0.1$ ~ 0.5

^{a)} (s) denotes species on the surface, while (g) denotes species in the gas phase (species incident on the surface from the gas phase, and species desorbed from the surface into the gas phase).

^{b)} S_j ($j = n, o, q, p$) denotes the sticking probability of neutrals, $\alpha_{\text{Si/Cl}}$ the reaction probability, $Y_{\text{Si/Cl}^+}$ the etch yield, Y_n the desorption yield, and $Y_{\text{Si/Cl}^+}^{\text{sp}}$ the sputtering yield, where T_s is the surface temperature, and E_i and θ the ion incident energy and angle onto surfaces.

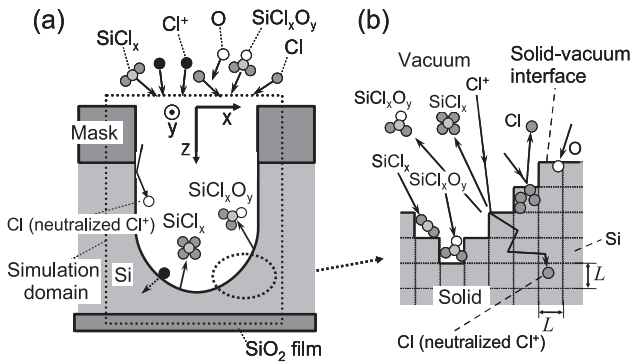


図4 原子スケールセルモデルの概念図[10-13]. 矩形セルの1辺の長さは $L = 2.7 \text{ \AA}$ (Si 基板の原子間距離). 2次元トレンチ構造のエッチングの場合, y 方向にも奥行き L を仮定し, 粒子の運動は位置空間2次元/速度空間3次元(2-d/3-v)で取り扱い, 形状進展は2次元で表す.

(O) の4種類を考え, またパターン内の被エッチング表面からの反応生成物 (SiCl_x , SiCl_xO_y) の脱離を考慮する. 微細パターン内の粒子輸送は, パターン内ではほかの粒子との衝突はないとし, パターン内表面での中性粒子の反射 (再放出) とともに, イオンの反射 (散乱) および内部への侵入も考慮して, 個々の粒子に対するモンテカルロ法により計算する. ここで, 粒子の運動は, 位置空間2次元/速度空間3次元 (2-d/3-v) で取り扱い, 各粒子を, 微小時間ステップ Δt ごとに一定の微小距離 (上記 L と同じ程度の距離) ずつ動かし, 粒子が存在する位置のセルが基板原子を含むセルに隣接したところで, 表面に到達/入射と判断する. なお, 基板原子や入射・脱離粒子などすべて, 大きさは質点として扱う.

図5に, 原子スケールセルモデルにおける粒子輸送, 表面反応過程, および表面/界面移動の取り扱い方の模式図を示す[10-13]. 図5(a)の中性反応種の表面への吸着・反射(再放出)では, 反応種の吸着は, 基板表面セルあたりCl原子4個までとし, 反射は基板表面温度のもと等方的(拡散反射)と仮定する. 保護膜形成種(b)/反応種の表面への吸着も同様であり, 表面セルあたりO原子は2個まで入る. 図5(b)の保護膜形成種(a)/堆積種や反応生成物の表面への付着/堆積では, 基板表面セルに, Si原子を中央を含む新たなセルを隣接して加えることにより, 表面/界面移動を表す. 図5(c)のイオンの表面での反射(散乱)や内部への侵入では, 入射イオンと基板原子との間の二体ポテンシャルにもとづき, 図6に示す模式図のように, 入射イオンの基板原子による古典的な弾性衝突過程を連続的に計算し, 表面反射や内部への侵入を表す[11, 13]. ここで, 表面が塩素化あるいは酸化されているか否かにかかわらず, 二体ポテンシャルとしてCl-Siに関するStillinger-Weber型ポテンシャル[37]を適用する. このようなイオンの表面反射の取り扱い方は, 著者等の原子スケールセルモデルの特徴の一つであり, 表面への入射エネルギー E_i と入射角 θ_i に対して, 粒子が反射する確率や, 反射粒子の反射角 θ_r とエネルギー E_r の分布などは計算より求め, MDシミュレーションによるデータ[39, 40]とほぼ一致する(MDでは, 清浄~2原子層程度塩素化されたSi表面まで似通っ

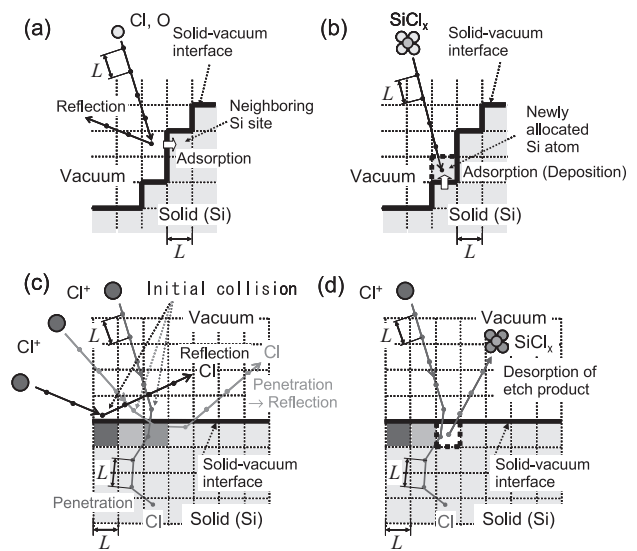


図5 原子スケールセルモデルにおける粒子輸送, 表面反応過程, および表面/界面移動の取り扱い方の模式図[10-13]. (a)中性反応種の表面への吸着・反射(再放出), (b)保護膜形成種(a)/堆積種や反応生成物の表面への付着・堆積, (c)イオンの表面での反射(散乱)や内部への侵入, (d)イオン入射による反応生成物(基板原子を含む化合物)の表面からの脱離. 保護膜形成種(b)/反応種の表面への吸着は(a)に, また中性の反応活性種のみによる化学エッチングは(d)と同様.

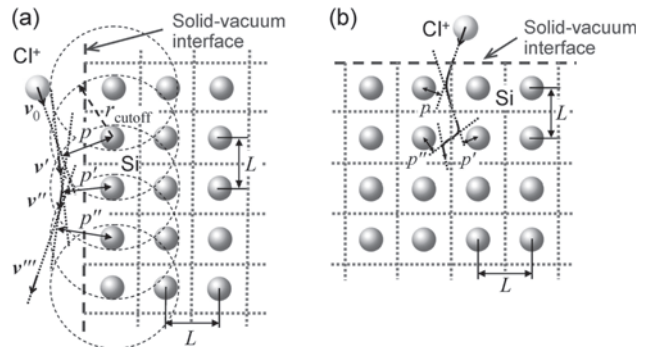


図6 イオンの表面での反射(散乱)や内部への侵入の解析法の模式図(図5(c)に対応)[11, 13]. 入射イオンと基板原子との間の二体ポテンシャルにもとづき, 入射イオンの基板原子による古典的な弾性衝突過程を連続的に計算し, 表面反射や内部への侵入を解析. 図中, v は入射イオンの速度ベクトル, p は衝突パラメータ, r_{cutoff} は二体ポテンシャルの cutoff 距離(Cl-Siに関するStillinger-Weber型ポテンシャルでは, $r_{\text{cutoff}} = 3.7 \text{ \AA}$).

たデータが示されている). これまでの形状シミュレーションでは, イオンの表面反射の反射角を, 鏡面反射 ($\theta_i = \theta_r$) [67, 68, 79, 83-85] やガウス分布 [80-82] などと仮定していた. なお, 入射イオンが表面から基板内部に侵入した場合には, 基板原子との衝突を繰り返すことにより, 徐々にそのエネルギーを失い, 基板内部のセルに反応種としてとどまる.

また, 図5(d)のイオン入射による反応生成物(基板原子を含む化合物)の表面からの脱離によるエッチング・スパッタリングでは, イオン入射エネルギー E_i (イオンが表面反射する場合は, 入射と反射のエネルギー差 $\Delta E = E_i - E_r$, 言い換えれば入射粒子との衝突により基板

原子が得たエネルギー)に基づきエッチング・スパッタリング収率を算出し、基板表面セルを取り除くことにより、表面/界面移動を表す。ここで、著者等の原子スケールセルモデルでは、エッチング収率のイオン入射角度依存性 $f(\theta_i)$ ($Y_{SiCl_4}(E_i, \theta_i) = A(E_i^{1/2} - E_{th}^{1/2})f(\theta_i)$ [28], ここで A は定数, E_{th} はしきいエネルギーで、ともに入射粒子と基板の種類、および基板表面状態に依る) は仮定する必要がなく、表面でのイオンの反射確率 (ひいては内部への侵入確率) をもとに計算され、ビーム実験[32-34] や MD シミュレーション[41, 42] とほぼ一致するデータが得られる。なお、スパッタリング収率のイオン入射角度依存性 $g(\theta_i)$ は仮定する。エッチング・スパッタリング収率が1を超える場合には、さらに隣接する表面セルを除去して対応する。また、エッチング・スパッタリングによる反応生成物の脱離も、中性反応種の反射・脱離と同様、基板表面温度のもと等方的と仮定する。中性の反応活性種のみによる化学エッチングも同様であり、Cl 原子が4個入った基板表面セルを、反応種による飽和 ($SiCl_4$) セルとして、表面温度に依存する自発的な化学エッチング反応率を算出して、表面セルを取り除く。

図7に、原子スケールセルモデルにおける表面垂線 (surface normal) の取り扱い方の模式図を示す[10-13]。基板表面について、該当する基板表面矩形セルの4辺に、他の基板セルが隣接しているか否かにより表面垂線の方向を決め (four-point technique), イオンや中性粒子の表面入射角・反射角, 表面からの脱離粒子の脱離角度の基準とする。なお、セルモデルでは、基板原子を内包するセルが孤立して空間に孤立することがある。このような状態が生じていないかどうか、時間ステップごとに調べ、孤立した基板セルは、適宜、すぐ近くの基板表面セルに接続するか、あるいは消去する操作を施す必要がある。このような表面垂線の決め方、および孤立した基板セルの処理は、セルモデルにおいて、最も重要かつ数学的不確定さが残る問題であろう。

2.3.4 形状シミュレーション, および実験との比較

図8に、原子スケールセルモデルを用いた Cl_2 プラズマ

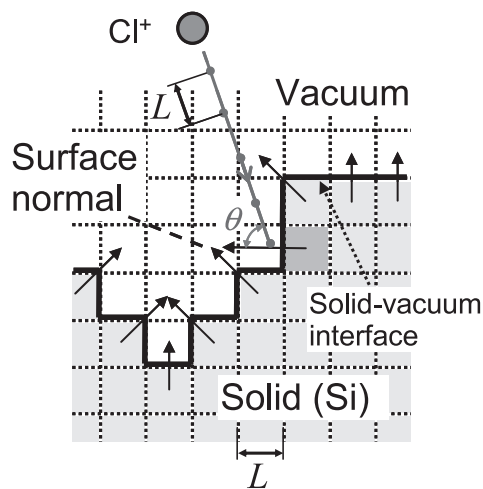


図7 原子スケールセルモデルにおける表面垂線 (surface normal) の取り扱い方 (four-point technique) の模式図[10-13]。

による Si エッチング形状シミュレーションの一例を示す [11, 13]。模擬した構造は、種々の寸法のライン・アンド・スペース (L&S) パターンで (ライン幅 100 nm, スペース幅 30, 50, 70, 100, 200, 500 nm, Si 膜厚 200 nm/SiO₂), マスク (高さ 50 nm) は不活性でエッチング中の変化はないとした。また、イオン入射エネルギー $E_i = eV_{sh} = 100$ eV, イオンの入射エネルギーと熱運動エネルギーとの比 $R = eV_{sh}/kT_i = 200$ ($kT_i = 0.5$ eV), イオン入射フラックス $\Gamma_i^0 = 1 \times 10^{16}$ cm⁻²s⁻¹, 中性の反応活性種とイオンの入射フラックス比 $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0 = 100$ (圧力 10 mTorr 台の中・高密度プラズマの場合に相当), 基板表面温度 $T_s = 300$ K, Si 中の不純物 (ドーパント) 密度 $N_e = 1 \times 10^{18}$ cm⁻³ (ほぼ non-doped Si), および、酸素流入ゼロ ($\Gamma_o^0 = 0$) を仮定した。図では、エッチングはほぼジャストエッチであり (下地 SiO₂ に到達するあたりまでエッチング), 形状進展は 10 s ごと, また 500 nm スペースのエッチング速度 ER も示し

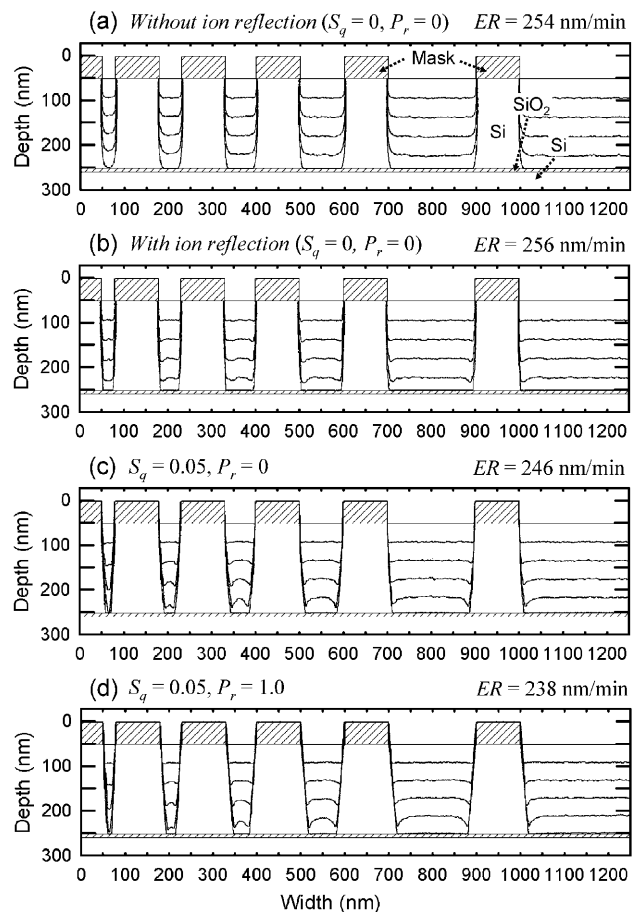


図8 原子スケールセルモデルを用いた Cl_2 プラズマによる Si エッチング形状シミュレーション[11, 13]。この計算例では、 $E_i = eV_{sh} = 100$ eV, $R = eV_{sh}/kT_i = 200$ ($kT_i = 0.5$ eV), $\Gamma_i^0 = 1 \times 10^{16}$ cm⁻²s⁻¹, $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0 = 100$, $T_s = 300$ K, $N_e = 1 \times 10^{18}$ cm⁻³, および、酸素入射ゼロ ($\Gamma_o^0 = 0$) を仮定し、形状進展は 10 s ごと, また 500 nm スペースのエッチング速度 ER も示す。(a)は表面でのイオン散乱を考慮していないが、(b)~(c)ではイオン散乱を考慮。また、(a), (b)はエッチング生成物・副生成物の堆積は考慮していないが、(c)ではエッチング生成物の再堆積 ($S_q = 0.05$), (d)ではさらにエッチング副生成物の流入・堆積 ($P_r = 1.0$, $S_p = 0.1$) を考慮。

た. 考慮した表面反応過程は先に表 2 に示したとおりであるが, 反応係数の詳細は著者等の論文に譲る [12]. パターン内表面から脱離するエッチング生成物の影響がなく ($S_q = 0$), またプラズマからのエッチング副生成物の流入もない ($\Gamma_p^0 = 0/P_r = 0$) として, 表面でのイオン散乱を考慮しない場合 (図 8 (a)) と考慮した場合 (図 8 (b)) を比較すると, パターン側壁でのイオン散乱により, 側壁に隣接したパターン底面にマイクロトレンチが形成され, 時間とともに (エッチング深さが深くなるとともに) 発達することがわかる. また, イオン散乱を考慮しない場合には, 中性粒子に対する微細パターンの幾何学的シャドーイング (中性シャドーイング) 効果に起因する RIE ラグ (reactive ion etching lag, 狭いパターンほどエッチング深さが浅い) が見られるが, イオン散乱の効果を入れると逆 RIE ラグ (inverse reactive ion etching lag, 狭いパターンほどエッチング深さが深い) が生じる. この一見奇異な現象は, 中性活性種の入射が少ない場合 ($\Gamma_n^0/\Gamma_i^0 = 100 \rightarrow 10$) には見られなく, イオン散乱を考慮した場合でも, RIE ラグのままであるとともに, マイクロトレンチも形成されない. これらのことは, パターン側壁でのイオン散乱により, 側壁隣接底面では, 入射イオンフラックスが増大し, 中性活性種が十分存在する場合 (Γ_n^0/Γ_i^0 が大きい場合), イオンアシスト反応によるエッチング速度が増大し, マイクロトレンチ形成と逆 RIE ラグに至ることを示唆する (狭いパターンでは, 両側壁に隣接した底面のマイクロトレンチが合体し, 実質的なエッチング深さが深くなる).

パターン内表面から脱離したエッチング生成物の側壁への再入射→再堆積を考えると (図 8 (c), $S_q = 0.05$), 側壁形状はテーパになるが, テーパ形状の裾引きが生じ (底面に近い側壁ほどテーパが顕著), マイクロトレンチもより顕著になることがわかる. 前者は, パターン底面から脱離した生成物が, 底面近くのパターン側壁に再堆積すること, 一方後者は, 垂直な側壁に比べてテーパ側壁の方が, 側壁でのイオン散乱により側壁隣接底面での入射イオンフラックスが増大することに起因する. さらに, プラズマから (パターン上方から) のエッチング副生成物の流入も考慮すると (図 8 (d), $P_r = 1.0, S_p = 0.1$), パターン側壁上部への堆積が顕著になり, テーパ形状の裾引きは目立たなくなる. ここで, P_r は, 著者等が導入した再流入確率 (returning probability) とよぶパラメータであり, パターン内表面から脱離してプラズマ中 (パターン外) に一旦出たエッチング生成物が, パターン方向に戻る確率を表す. したがって, エッチング副生成物の流入フラックスは, エッチング生成物のパターン外へ抜けるフラックスを (Γ_q^s) とすると, $\Gamma_p^0 = P_r(\Gamma_q^s)$ と表され (平坦な基板表面では $\Gamma_q^s = (\Gamma_q^s)'$), 図の計算では, フラックス比は $\Gamma_p^0/\Gamma_i^0 \approx 0.51$ 程度である.

図 9 に, 原子スケールセルモデルを用いた Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチング形状シミュレーションの一例を示す [11, 13]. 計算条件や図の表示法は図 8 と同じである. ただし下地 SiO_2 膜は存在しなく, プラズマからのエッチング副生成物の流入も考えていない ($P_r = 0/\Gamma_p^0 = 0$). これらは, 図 8 (c) の状況から出発して, プラズマからの酸素流入量を徐々に増やしたものである ($\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 0 \rightarrow$ (a) 0.1, (b) 0.5, (c) 2.0, (d) 20).

の状況から出発して, プラズマからの酸素流入量を徐々に増やしたものであり ($\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 0 \rightarrow 0.1 \sim 20$), 形状進展の描写は 10 s ごとである. パターン内表面では, 表面酸化により, 底面のエッチング反応が抑制され, エッチング速度が低下する. また, 酸素の中性シャドーイング効果のため, 逆 RIE ラグがより顕著になる (図 9 (a), $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 0.1$). 酸素の量が増えると, パターン底面の局所表面酸化により SiO_2 マイクロマスクが生じ, 残渣 (マイクロピラー) が広いパターン底面で特に顕著になる (図 9 (b), (c), $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 0.5, 2.0$). 酸素流入量がさらに増大すると, パターン底面の表面酸化がさらに促進され, 残渣は消え, 底面全体がイオンによる酸化膜エッチング/スパッタリングの様相を呈し, エッチング/スパッタリング速度がさらに低下する. また, イオンに対する微細パターンの幾何学的シャドーイング (イオンシャドーイング) 効果は中性シャドーイングと比較して小さく, エッチング深さのパターン依存性が消える (RIE ラグ, 逆 RIE ラグとも目立たなくなる) (図 9 (d), $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 20$). このようなエッチングによる nm スケールの表面凹凸 (ラフネス) や鋭い残渣を表現できることは, 著者等の原子スケールセルモデルの大きな特徴である.

図 10 に, Cl_2 プラズマおよび Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチングについて, 形状シミュレーションと実験の比較の一例を示す. 計算および実験の詳細は著者等の論文に譲る [11]. 計算・実験について, Cl_2 プラズマではパターン側壁の堆積膜厚が薄く, 裾引きが顕著であること, 一方, Cl_2/O_2 プラズマでは側壁の堆積膜厚が特に側壁上部で厚く (また広いパターン側壁ほど厚い), 裾引きが見られず, 側壁はほぼ直線的なテーパであることがわかる. 先に述べたとおり (図 8), 裾引きは, パターン底面から脱離したエッチング生成物の側壁への再堆積, 一方, パターン側壁上部の堆積は, プラズマから中性シャドーイング効果の下でパターン内に流入したエッチング副生成物の側壁への堆積に起因

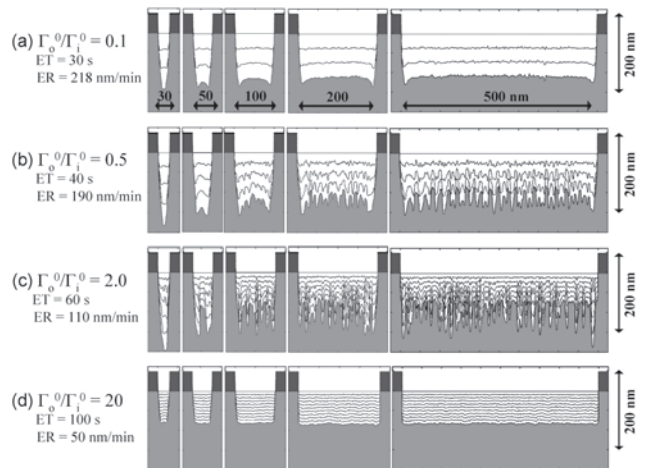


図 9 原子スケールセルモデルを用いた Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチング形状シミュレーション [13]. この例の計算条件や図の表示法は図 8 と同じである (形状進展の描写は 10 s ごと). ただし下地 SiO_2 膜は存在しなく, プラズマからのエッチング副生成物の流入も考えていない ($P_r = 0/\Gamma_p^0 = 0$). これらは, 図 8 (c) の状況から出発して, プラズマからの酸素流入量を徐々に増やしたものである ($\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 0 \rightarrow$ (a) 0.1, (b) 0.5, (c) 2.0, (d) 20).

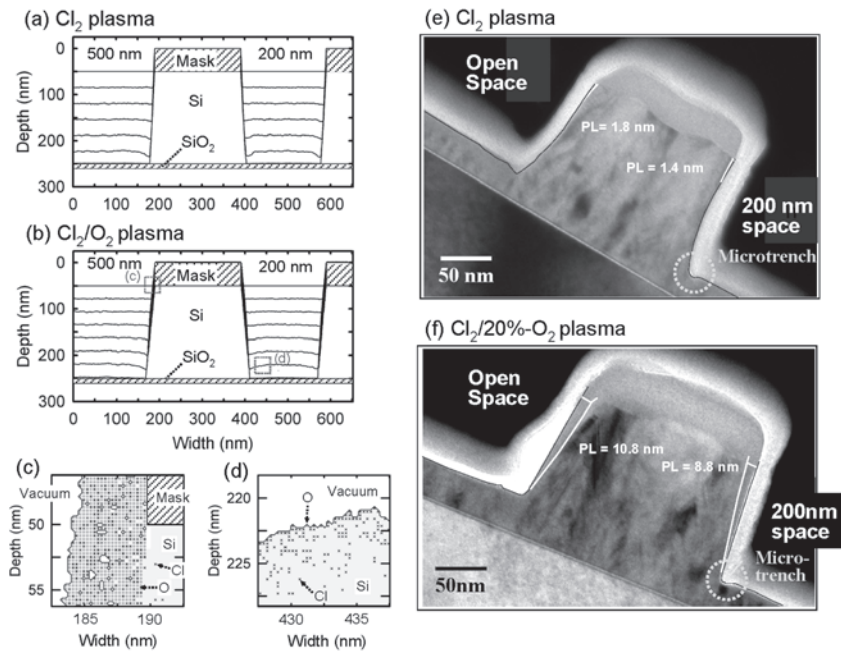


図10 Cl_2 プラズマおよび Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチングに関する形状シミュレーションと実験の比較[11]. この計算例では, $E_i = eV_{sh} = 100 \text{ eV}$, $R = eV_{sh}/kT_i = 200$ ($kT_i = 0.5 \text{ eV}$), $\Gamma_i^0 = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{\text{O}}^0/\Gamma_i^0 = 100$, $T_s = 300 \text{ K}$, $N_e = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $S_q = 0.05$, また, 形状進展は 10 s ごとに示す. (a) は酸素・エッチング副生成物の流入がない場合, ($\Gamma_{\text{O}}^0/\Gamma_i^0 = 0$, $\Gamma_{\text{P}}^0/\Gamma_i^0 = 0$), (b) は酸素・副生成物の流入がある場合 ($\Gamma_{\text{O}}^0/\Gamma_i^0 = 1.0$, $\Gamma_{\text{P}}^0/\Gamma_i^0 = 1.3$, $S_p = 0.1$) を示す. (c), (d) は (b) に示す形状表面の側壁および底面の拡大図. (e), (f) は, Cl_2 および $\text{Cl}_2/20\%-\text{O}_2$ プラズマによる Poly-Si エッチング断面の TEM 写真.

する. Cl_2 プラズマで顕著な側壁の裾引きは, エッチング生成物の側壁への再堆積が狭いパターンほど頻繁であるため, 狭いパターンほど一層顕著である. Cl_2/O_2 プラズマでは, プラズマから流入した酸素による側壁表面の酸化も, エッチング副生成物の堆積と相乗し, 副生成物の流入→堆積のみの場合と比較して側壁の堆積膜厚は厚くなる. また, 副生成物・酸素の流入とも, 中性シャドーイングの影響を受けるため, 側壁堆積膜厚 (および側壁テーパ度) は, 広いパターンほど大きい. マイクロトレンチに関しては, 実験では, 狭いパターンで顕著あり, また, Cl_2 プラズマの方が Cl_2/O_2 プラズマの場合より顕著であるが, 計算でまだ十分再現できていない.

なお, 図10 (c), (d) のように形状を拡大して見ると, パターン側壁・底面のラフネスや, 表面における Cl, O 原子の分布を示すことができ, 著者等の原子スケールセルモデルの特徴である. 図中, 側壁の堆積膜厚は厚く, 堆積層内に Cl も O も存在している (O 原子の方が多い). 一方, 底面は, 常にイオン衝撃にさらされてエッチングが進展しているため表面反応層は薄く, Cl 原子の方が O 原子に比べて多い. これら Cl 原子は, 表面から侵入した Cl^+ イオンがエネルギーを失って内部にとどまったものであり, パターン底面で, 表面から深く (5 nm 近く内部) まで分布している.

図11に, 酸素の量が多い Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチングについて, 形状シミュレーションと実験の比較の一例を示す. 計算および実験の詳細は著者等の論文に譲る [13]. 計算・実験について, 先に述べたとおり (図9), 酸素流入が増えると, パターン底面の局所表面酸化により, 残渣 (マイクロピラー) が顕著に見える. 図11 (b) のように形状を拡大して見ると, 残渣の上部 (凸部) の表面には O

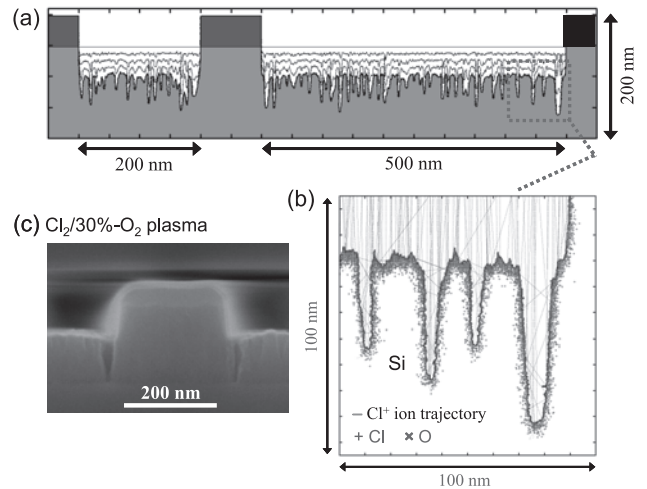


図11 酸素の量が多い Cl_2/O_2 プラズマによる Si エッチングに関する形状シミュレーションと実験の比較[13]. この計算例は, 図9 (c) と同じものである (形状進展の描写は 10 s ごと). (b) は, (a) に示す形状表面の底面部分の拡大図 (パターン内におけるイオン軌道の一部も含む). (c) は, $\text{Cl}_2/30\%-\text{O}_2$ プラズマによる poly-Si エッチング断面の SEM 写真.

原子が多く存在し, イオン入射によるエッチング/スパッタリングが抑制されるが, 残渣の下部 (凹部) の表面では, 中性シャドーイング効果に起因して O 原子が少なく, イオン入射によるエッチング/スパッタリングが進行して残渣形状が発達することがわかる (図11 (b) にはイオン軌道の一部も描いた). なお, 残渣下部表面に存在する Cl 原子は, やはり, Cl^+ イオンがエネルギーを失いとどまったものである (Cl 原子は, O 原子と同様, 中性シャドーイングのため, 残渣凹部奥深くにまで入れない).

2.4 プラズマダメージ

現在、ドライエッチングに代表されるプラズマプロセスは、システム LSI 製造工程において中心的な役割を担っている。最小寸法が 32 nm 以下の次世代高性能システム LSI の実現には、プラズマプロセスが必須であり、高加工精度（高い寸法制御性）には、高い異方性をもったプラズマプロセスの理解と制御が不可欠である。プラズマプロセスは、加工工程（ドライエッチング）、金属・誘電体・絶縁体材料の成膜工程、フォトリソ除去、プラズマ窒化などの表面処理、などに広く利用されている。ドライエッチング装置におけるプラズマ形成方法は、平行平板容量結合型プラズマ (CCP: capacitively coupled plasma) から始まり、1980 年代後半から電子サイクロトロン共鳴型プラズマ (ECR: electron cyclotron resonance) および磁場印加型プラズマ (MERIE: magnetically enhanced reactive ion etching plasma)、1990 年代半ばから、誘導結合型プラズマ (ICP: inductively coupled plasma)、表面波励起型プラズマ (SWP: surface-excited plasma)、が広く用いられ初めた[7]。しかしながら、プラズマプロセスの積極的な利用とデバイスの微細化の進展の要請[2]によるプラズマ密度の高密度化、低圧力化（高真空化）は、プラズマとデバイスとの”望ましくない”相互作用による欠陥形成過程、すなわち“プラズマダメージ”の問題を露呈してきている[89]。“プラズマダメージ”には、その対象となる欠陥形成機構から、(A) プラズマからの荷電粒子の流れに起因する電氣的ダメージ、(B) 高エネルギーイオンなど粒子の衝突による物理的ダメージ、(C) プラズマからの高エネルギーフォトン照射による光照射ダメージの 3 つに分類できる[89]。図12に、典型的なプラズマダメージのメカニズムについて示す。

2.4.1 電氣的ダメージ（チャージングダメージ）

通常、プラズマダメージといえは、チャージングダメージが連想されることが多い。チャージングダメージは MOS (Metal Oxide Semiconductor) トランジスタのゲート絶縁膜の破壊・劣化をもたらす（図12(a)参照）。1983年にチャージングダメージが公に報告されて以来[90]、デバイス動作不能をもたらす重大な課題として認識され、精力的に研究されてきた。チャージングダメージは、プラズマ、プラズマと接しているデバイス表面、基板(ウエハ)、の間に発生する電位差が誘発するプラズマからの伝導電流が、デバイス中を流れることにより生じる。この伝導電流によりゲート酸化膜 (SiO₂) 中や SiO₂/Si 基板界面に存在する Si-O、Si-H、Si-OH などの結合が切断される。切断された結合は、電荷の捕獲準位になり、微視的には絶縁体としての特性が劣化する。1990年代に入ってから、金属配線長に依存したチャージングダメージとしてアンテナ効果が注目された[91, 92]。

チャージングダメージを誘発するプラズマからの伝導電流 J_{plasma} は、電子温度 n_e 、電子密度 T_e の関数としてイオン電流、電子電流の和として表される。例えば、簡単なシース構造モデルでは、

$$J_{\text{plasma}} = J_i + J_e \tag{1}$$

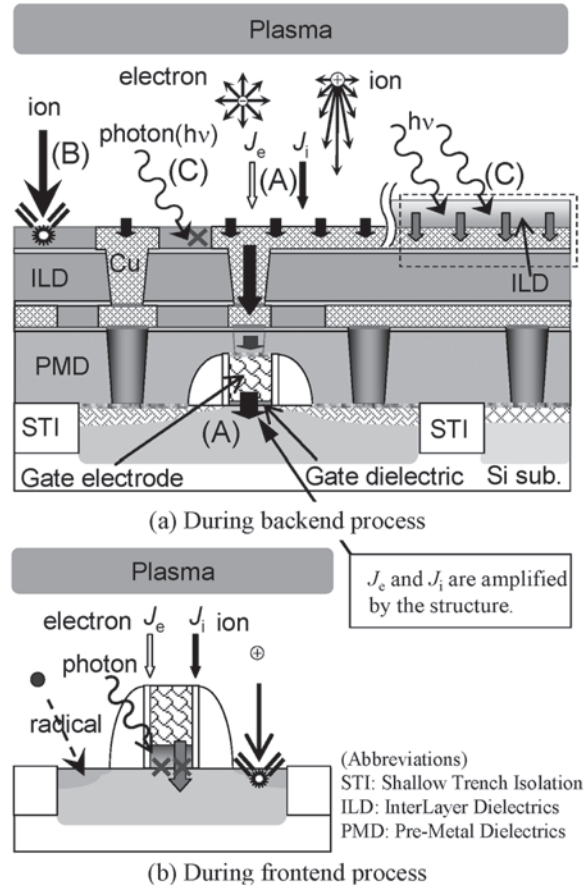


図12 プラズマダメージメカニズムの概念図。(backend は配線形成工程、frontend はトランジスタ形成工程に対応)。

$$J_i = 0.61en_e\sqrt{\frac{eT_e}{M}} \tag{2}$$

$$J_e = -\frac{1}{4}en_e\sqrt{\frac{8eT_e}{\pi m}} \exp\left(\frac{V_{\text{sh}}}{T_e}\right) \tag{3}$$

ここで、 e は電荷素量、 M はイオンの質量、 m は電子の質量、 V_{sh} はシースにかかる電位差 (<0) である。 J_{plasma} は時間に依存する。一方、MOS トランジスタを特性・信頼性を決定するゲート酸化膜を流れる Fowler-Nordheim (F-N) トンネル電流特性は、

$$J_{\text{FN}} = A \cdot \left(\frac{V_{\text{ox}}}{d}\right)^2 \exp\left(-\frac{B}{V_{\text{ox}}d}\right) \tag{4}$$

ここで、 A, B は材料で決まる定数、 V_{ox} はゲート酸化膜にかかる電圧、 d はゲート酸化膜厚である。チャージングダメージは、上記の J_{plasma} と J_{FN} により形成される閉回路（電位差 $V_{\text{sh}} - V_{\text{ox}}$ を基準）を考えて議論されることが多い。アンテナ効果の場合は[91, 92]、アンテナ比 r (=プラズマに露出する配線面積/ゲート面積) を用いて、実効的に J_{plasma} を r 倍した電流値を考える[92]。ゲート酸化膜の薄膜化が進むと、(4)式を直接トンネル電流の式に置き換えて議論する。ゲート酸化膜の薄膜化が進展する (d が小さくなる) と、大きな直接トンネル電流の影響で、チャージングダメージが減少する、という議論が多い。しかしながら、薄膜化に伴いチャージングダメージが増大するのか？、あ

るいは、減少するのか?については、相反する報告例もあり[93, 94], 結論が出ていないのが現状である。

2.4.2 物理的ダメージ

プラズマとプラズマに接しているデバイスとの間には、シースが形成される。シース内に形成される電界は、イオンをデバイス表面に向けて加速する。その結果、加速されたイオンによるデバイスへの物理的な衝撃(物理的ダメージ)が必ず発生する(図12(b)参照)。一般に数100 W~数kWの電力を投入するプラズマエッチング装置においては、投入する電力の周波数にも依るが、実効的には数100 Vの電位差がシース内に発生している。したがって、シース内においてイオンの衝突が無視できる場合、基板に到達するイオンのエネルギーは数100 eVに達することになる。そのような場合、加速されたイオンは、表面反応層だけでなく、デバイス内部深くまで侵入する。一見単純なメカニズムに思われる物理的ダメージは、以前から報告されているが[95], 最近になって、そのスケールが問題視されている。この物理的ダメージによって生じる表面反応層(ダメージ層)および物理的ダメージ層の膜厚は、~数nmであり[89, 96, 97], この値はプラズマパラメータで決定される。デバイスはスケールリング則に従って急激に微細化しているが、プラズマは劇的にはスケールリングできない。近い将来、物理的ダメージ層厚が、デバイスの特性寸法およびその許容バラツキ範囲に対して無視できなくなると予想され、将来のデバイスの実現を阻止することになる。

2.4.3 光照射ダメージ

プラズマからの高エネルギーフォトンがデバイスに照射することにより発生する光誘起伝導機構[98]や欠陥形成機構[99]が光照射ダメージである。Low- k と呼ばれる層間絶縁膜材料(図12(a)のILD)が用いられるようになり、光照射ダメージが注目され始めている。Low- k 膜中のSi-O, Si-C結合の変化は誘電率の変化(増加)をもたらし、結果、配線間容量の変化により回路遅延が発生するためである。新規のlow- k 膜導入に伴い、ますます光照射ダメージは重要となる。

今後もLSI製造工程におけるプラズマプロセスの位置付けの重要さは普遍であり、さらに、新たな機能素子開発においても、プラズマプロセスは、低温プロセス、異方性加工プロセスという視点からも必須である。上記のプラズマダメージに対して鑑みた場合、その対策には、統一的・科学的理解とともに、プラズマプロセス設計、デバイス設計、材料設計、回路設計の各方面からの取り組みが重要である。

2.5 おわりに

プラズマエッチングのモデリング、特に、微細加工形状進展を再現するためのモデルについて、塩素系プラズマによるSiエッチングを中心に説明し議論するとともに、さらに、プラズマダメージにも言及した。著者等の新しい現象論的モデル(原子スケールセルモデル)は、これまでの多くの形状進展モデル(特性曲線法、ストリングモデル、ショックトラッキング法、レベルセット法、レイトレイシ

ングモデル、セルリムーバルモデル)と、MDシミュレーションによる形状進展モデル(現在の計算機の能力で、<10 nm程度のパターンは扱える)[100]との中間に位置する。この原子スケールセルモデルは、被エッチング表面を含む解析領域を、基板原子1個を含む原子スケールの微小セルに分割して扱うことにより、ナノスケールのエッチング加工形状のみならず、表面反応層・堆積層の構造や化学組成、表面ラフネス、などを再現できる特徴を有する。また、鋭い残渣・ノッチ・マイクロレンチなどの形状異常の進展を再現できることも特徴である。

ほかの被エッチング材料やエッチング反応種の組み合わせについても、同様に、原子スケールセルモデルを用いて解析と議論ができるが、関連する表面反応係数(吸着・付着確率、脱離率、エッチング・スパッタリング収率など)のデータを新たに必要とする場合も多く(例えば、本小特集第4章のhigh- k ゲートエッチング、またBr/Si反応系のデータもF/Si, Cl/Siに比べて少ない)、ビーム実験、MDシミュレーション、プラズマ実験などによる基礎的データの創出・蓄積が必要不可欠である。著者等は、最近、Br/Si系に関する反応係数のデータをMDシミュレーションにより求め[101-104], 原子スケールセルモデルに適用するとともに、塩素系(Cl₂)・臭素系(HBr)プラズマによるSiエッチングについて、新たに、MDによる形状進展シミュレーションも行おうとしている。また、プラズマダメージを含めた、エッチングによる膜物性の変化、ひいては電気特性の変化についてのモデリングにも取り組もうとしている。いずれにせよ、バーチャルプロセスともいえるシミュレーションと実際のデバイス作製プロセスとの不断の比較により、シミュレーションに基づく物理・化学モデルをブラッシュアップして高精度化していくことが、実用のみならず基礎的研究の観点からも重要かつ有効である。

謝 辞

本稿中における著者等の研究の一部は、日本学術振興会からの科学研究費補助金の援助を受けて行われた。

参 考 文 献

- [1] H. Abe, M. Yoneda and N. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1435 (2008).
- [2] International Technology Roadmaps for Semiconductors (ITRS) 2007 Edition, 2008 Update [<http://www.itrs.net>]
- [3] E. Pargon, M. Darnon, O. Joubert, T. Chevolleau, L. Vallier, L. Mollard and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1913 (2005).
- [4] 斧 高一: プラズマ・核融合学会誌 **75**, 350 (1999), and references therein.
- [5] 斧 高一: 応用物理 **68**, 513 (1999), and references therein.
- [6] 斧 高一: 次世代 ULSI プロセス技術(広瀬全孝編, リアライズ社, 2000), 第10章第10.3節, pp. 436~454, and references therein.
- [7] 斧 高一: 表面技術 **51**, 785 (2000).
- [8] J.D. Plummer, M.D. Deal and P.B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling* (Prentice Hall, New Jersey, 2000).

- [9] 斧 高一: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 2004 (2004).
- [10] Y. Osano and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8650 (2005).
- [11] Y. Osano, M. Mori, N. Itabashi, K. Takahashi, K. Eriguchi and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8157 (2006).
- [12] Y. Osano and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. B **26**, 1425 (2008).
- [13] H. Tsuda, Y. Osano, S. Irie, M. Mori, K. Eriguchi and K. Ono, Bull. Am. Phys. Soc. **53**, 19 (2008) (61st GEC, Dallas, TX, Oct. 2008, Paper Paper DT1-3); and also to be prepared for publication.
- [14] G. Kokkoris, A.G. Boudouvis and E. Gogolides, J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 2008 (2006).
- [15] H.F. Winters and J.W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161 (1992).
- [16] J.R. Engstrom, M.M. Nelson and T. Engel, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1837 (1989).
- [17] J.R. Engstrom and T. Engel, Phys. Rev. B **41**, 1038 (1990).
- [18] L.J. Whitman, S.A. Joyce, J.A. Yarmoff, F.R. McFeely and L.J. Terminello, Surf. Sci. **232**, 297 (1990).
- [19] P. Gupta, P.A. Coon, B.G. Koehler and S.M. George, J. Chem. Phys. **93**, 2827 (1990).
- [20] W. Müller-Markgraf and M.J. Rossi, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 217 (1991).
- [21] D.J.D. Sullivan, H.C. Flaum and A.C. Kummel, J. Phys. Chem. **97**, 12051 (1993).
- [22] H.C. Flaum, D.J.D. Sullivan and A.C. Kummel, J. Phys. Chem. **98**, 1719 (1994).
- [23] M. Tanaka, T. Shirao, T. Sakai, K. Shudo, H. Washio and N. Kaneko, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1358 (2002).
- [24] M. Tanaka, E. Yamakawa, T. Shirao and K. Shudo, Phys. Rev. B **68**, 165411 (2003).
- [25] T. Mizutani, C.J. Dale, W.K. Chu and T.M. Mayer, Nucl. Instrum. Methods B **7/8**, 825 (1985).
- [26] D.J. Oostra, R.P. van Ingen, A. Haring, A.E. de Vries and G.N.A. van Veen, Appl. Phys. Lett. **50**, 1506 (1987).
- [27] D.J. Oostra, A. Haring, R.P. van Ingen and A.E. de Vries, J. Appl. Phys. **64**, 315 (1988).
- [28] Ch. Steinbrüchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).
- [29] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai and T. Kure J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 796 (1991).
- [30] T. Sakai, A. Sakai and H. Okano, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3089 (1993).
- [31] M. Balooch, M. Moalem, Wei-E. Wang and A.V. Hamza, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 229 (1996).
- [32] J.P. Chang and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 610 (1997).
- [33] J.P. Chang, J.C. Arnold, G.C.H. Zau, H.-S. Shin and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1853 (1997).
- [34] J.P. Chang, A.P. Mahorowala and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 217 (1998).
- [35] S.A. Vitale, H. Chae and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2197 (2001).
- [36] W. Jin, S.A. Vitale and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 2106 (2002).
- [37] H. Feil, J. Dieleman and B.J. Garrison, J. Appl. Phys. **74**, 1303 (1993).
- [38] M.E. Barone and D.B. Graves, J. Appl. Phys. **78**, 6604 (1995).
- [39] B.A. Helmer and D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 3502 (1998).
- [40] B.A. Helmer and D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2759 (1999).
- [41] D.E. Hanson, A.F. Voter and J.D. Kress, J. Appl. Phys. **82**, 3552 (1997).
- [42] D.E. Hanson, J.D. Kress and A.F. Voter, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1510 (1997).
- [43] H. Ohta and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2373 (2001).
- [44] D. Humbird and D.B. Graves, J. Appl. Phys. **96**, 791 (2004).
- [45] E.A. Ogryzlo, D.E. Ibbotson, D.L. Flamm and J.A. Mucha, J. Appl. Phys. **67**, 3115 (1990).
- [46] T. Morimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1253 (1993).
- [47] A.D. Bailey III, M.C.M. van de Sanden, J.A. Gregus and R.A. Gottscho, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 92 (1995).
- [48] K. Nishikawa, T. Oomori and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 127 (1999).
- [49] L. Desvoivres, L. Vallier and O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 420 (2001).
- [50] R.E. Jewett, P.I. Hagouel, A.R. Neureuther and T. Van Duzer, Polymer Eng. Sci. **17**, 381 (1977).
- [51] D.S. Ross, J. Electrochem. Soc. **135**, 1235 (1988).
- [52] D.S. Ross, J. Electrochem. Soc. **135**, 1260 (1988).
- [53] J.I. Ulacia F.C.J. Petti and J.P. McVittie, J. Electrochem. Soc. **135**, 1521 (1988).
- [54] E.S.G. Shaqfeh and C.W. Jurgensen, J. Appl. Phys. **66**, 4664 (1989).
- [55] J.C. Arnold and H.H. Sawin, J. Appl. Phys. **70**, 5314 (1991).
- [56] V.K. Singh, E.S.G. Shaqfeh and J.P. McVittie, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1091 (1992).
- [57] B. Abraham-Shrauner, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2347 (1994).
- [58] T.J. Cotler, M.S. Barnes and M.E. Elta, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 542 (1988).
- [59] J.I. Ulacia F and J.P. McVittie, J. Appl. Phys. **65**, 1484 (1989).
- [60] C.W. Jurgensen and E.S.G. Shaqfeh, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 1488 (1989).
- [61] E.S.G. Shaqfeh and C.W. Jurgensen, J. Appl. Phys. **66**, 4664 (1989).
- [62] A. Misaka, K. Harafuji, M. Kubota and N. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 4363 (1992).
- [63] K. Harafuji and A. Misaka, IEEE Trans. Electron Devices **42**, 1903 (1995).
- [64] M. Tuda, K. Ono and K. Nishikawa, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3291 (1996).
- [65] M. Tuda, K. Nishikawa, and K. Ono, J. Appl. Phys. **81**, 960 (1997).
- [66] K. Harafuji, M. Ohkuni, M. Kubota, H. Nakagawa, and A. Misaka, IEEE Trans. Electron Devices **46**, 1105 (1999).
- [67] M.A. Vyvoda, M.L. and D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 3293 (1999).
- [68] M.A. Vyvoda, M.L. and D.B. Graves, H. Lee, M.V. Malyshv, F.P. Klemens, J.T.C. Lee and V.M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 820 (2000).
- [69] S. Hamaguchi, M. Davie, R.T. Farouki and S. Sethuraman, J. Appl. Phys. **74**, 5172 (1993).
- [70] S. Hamaguchi and M. Dalvie, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2745 (1994).
- [71] J.A. Sethian, *Level Set Methods and Fast Marching Methods: Evolving Interfaces in Computational Geometry, Fluid Mechanics, Computer Vision, and Materials Science*, 2nd ed. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999).

- [72] H.H. Hwang, T.R. Govindan and M. Meyyappan, J. Electrochem. Soc. **146**, 1889 (1999).
- [73] Y.H. Im, Y.B. Hahn and S.J. Pearton, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 701 (2001).
- [74] H.H. Hwang, M. Meyyappan, G.S. Mathad and R. Ranade, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2199 (2002).
- [75] S. Osher and R. Fedkiw, *Level Set Methods and Dynamic Implicit Surfaces*, in Applied Mathematics Sciences, Vol. 153 (Springer, New York, 2003).
- [76] A.L. Magna and G. Garozzo, J. Electrochem. Soc. **1150**, F 178 (2003).
- [77] T. Shimada, T. Yagisawa and T. Makabe, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L132 (2003).
- [78] G. Kokkoris, A. Tserepi, A.G. Boudouvis and E. Gogolides, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1896 (2004).
- [79] D.J. Cooperberg, V. Vahedi and R.A. Gottscho, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1536 (2002).
- [80] G.S. Hwang and K.P. Giapis, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 70 (1997).
- [81] G.S. Hwang and K.P. Giapis, J. Appl. Phys. **84**, 683 (1998).
- [82] K.P. Giapis and G.S. Hwang, Thin Solid Films **374**, 175 (2000).
- [83] A.P. Mahorowala and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1064 (2002).
- [84] A.P. Mahorowala and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1077 (2002).
- [85] A.P. Mahorowala and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1084 (2002).
- [86] W. Jin and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 911 (2003).
- [87] E. Zakka, V. Constantoudis and E. Gogolides, IEEE Trans. Plasma. Sci. **PS-35**, 1359 (2007).
- [88] G. Kokkoris, V. Constantoudis, P. Angelikopoulos, G. Bou-lousis and E. Gogolides, Phys. Rev. B **76**, 193405 (2007).
- [89] K. Eriguchi and K. Ono, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 024002 (2008).
- [90] Y. Yoshida and T. Watanabe, *Proc. Symp. Dry Process*, Tokyo (1983) p. 4.
- [91] W.M. Greene, J.B. Kruger and G. Kooi, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 366 (1991).
- [92] K. Eriguchi, Y. Uraoka, H. Nakagawa, T. Tamaki, M. Kubota and N. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 83 (1994).
- [93] S. Krishnan and A. Amerasekera, *Proc. Int. Rel. Phys. Symp.* Reno, NV (1998) p. 302.
- [94] D. Park and C. Hu, *Proc. Int. Symp. Plasma Process-Induced Damage*, Monterey, CA (1997) p. 15.
- [95] T. Yunogami, T. Mizutani, K. Suzuki and S. Nishimatsu, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2172 (1989).
- [96] H. Wada, M. Agata, K. Eriguchi, A. Fujimoto, T. Kanashima, and M. Okuyama, J. Appl. Phys. **88**, 2336 (2000).
- [97] K. Egashira, K. Eriguchi and S. Hashimoto, *Int. Electron Device Meet.: Technical Digests*, San Francisco (1998) p.563.
- [98] A. Cacciato, A. Scarpa, S. Evseev and M. Diekema: Appl. Phys. Lett. **81**, 4464 (2002).
- [99] M. Okigawa, Y. Ishikawa and S. Samukawa, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 2448 (2003).
- [100] J. Vegh, Bull. Am. Phys. Soc. **53**(10), 74 (2008) (61st GEC, Dallas, TX, Oct. 2008, Paper QR1-4).
- [101] A. Iwakawa, H. Ohta, K. Eriguchi and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6464 (2008).
- [102] H. Ohta, A. Iwakawa, K. Eriguchi and K. Ono, J. Appl. Phys. **104**, 073302 (2008).
- [103] A. Iwakawa, T. Nagaoka, H. Ohta, K. Eriguchi and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8560 (2008).
- [104] T. Nagaoka, H. Ohta, K. Eriguchi and K. Ono, J. Appl. Phys. **105**, 023302 (2009).