

小特集 プラズマとナノ界面の相互作用

5. プラズマエッチングにおけるナノスケール表面形状揺らぎ

5. Nanometer-Scale Surface Feature Fluctuation in Plasma Etching

斧 高一, 中崎暢也, 津田博隆*, 鷹尾祥典**, 江利口浩二

ONO Kouichi, NAKAZAKI Nobuya, TSUDA Hiroataka*, TAKAO Yoshinori** and ERIGUCHI Koji

京都大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻

(原稿受付: 2014年6月9日)

プラズマエッチングにおいて基板表面に生じる微小なラフネスは、ナノスケールのプラズマ・表面相互作用の時間・空間的不均一性(揺らぎ)に起因すると考えられる。モンテカルロ法をベースとした独自の3次元原子スケールセルモデル(ASCeM-3D)に基づくエッチング加工形状進展シミュレーションを構築して、ナノスケールデバイス作製で問題となるパターンの上底面・側壁に生じるナノスケールの表面ラフネスとリップル構造(イオン入射角度に依存)を再現した。さらに、実験と古典的分子動力学シミュレーションをあわせてこれらの形成機構解明にせまる。

Keywords:

plasma etching, nanometer-scale surface feature fluctuation, stochastic process, surface roughening and rippling, line edge roughness, line width roughness, ULSI, MEMS

5.1 はじめに

プラズマを用いた微細加工(プラズマエッチング)は今日、ULSI(ultra large scale integration)やMEMS(micro-electro mechanical system)デバイス作製など先端技術分野で不可欠のトップダウン微細加工プロセスである[1-3]。ULSIデバイスの素子や回路パターンの寸法(溝幅, 線幅, 孔径, 柱径など)は現在30~20 nmのレベルにあるが, 今後数年の間に10 nmレベルとなり, 10年後には数nmのデバイスも視野に入る[4]。トランジスタ形成にかかわるプロセスにおいて, たとえば10 nm幅のゲート加工において許容される電極形状の加工寸法精度は1 nm以下である。また, 厚さ2 nm以下と薄い下地ゲート絶縁膜を削らない高い選択性も求められ, さらに, ゲート絶縁膜の下に広がる半導体基板の変質(ダメージ)層も1 nm以下に抑える必要がある。このように, 10 nmレベルのエッチングには, 原子1~数個の原子層レベルの高い加工精度が不可欠となる[5]。

プラズマエッチングには今後も引き続き, ①微細パターンの加工性(形状異方性と寸法精度, 材料選択性), ②損傷性(ダメージ)とともに, それらの③チップ・セルサイズレベルでの微視的な均一性(パターン密度・寸法・アスペクト比依存性), ④ウエハスケールの巨視的な均一性, および ⑤大口径基板に対する生産性(プロセス速度, 制御性, 再現性), の観点から不断の技術開発・改善が求められる[6]。最近では, フィン型トランジスタ(fin-type field effect transistor, FinFET: 3次元立体構造の電界効果型ト

ランジスタ), 高誘電率(high- k)ゲート絶縁膜やキャパシタ絶縁膜, メタル電極, 低誘電率(low- k)層間絶縁膜など, 新しいデバイス構造[7, 8]や材料[6]への対応も求められる。今後のナノスケールのプラズマエッチング技術の高精度化において, プラズマと基板表面との相互作用に関するより詳細で高度な理解と高精度な制御が一層重要となる[9]。

プラズマエッチングでは基板表面が削れ, 表面(真空と基板との界面)は時間とともに後退する。その時の表面をナノスケールでリアルタイムにその場観察すると, 表面の微細な形状は時間・空間的に揺らいている(はずである)。このような実験観察は結晶成長の分野などで行われているが, プラズマエッチング分野での報告は見当たらない。プロセス後の基板表面を観察すると, 光学顕微鏡ではなめらかに見えるが, SEM(scanning electron microscope)やAFM(atomic force microscope)では多くの微細な凹凸が見え, エッチング時のプラズマと表面との相互作用により, 表面にはナノスケールの凹凸(ラフネス)が生じ発達することがわかる。このようなナノスケールの表面ラフネスは, デバイスのパターン寸法がマイクロメートル世代では特に注目されなかったが, パターン寸法がナノメートルレベルのデバイスでは, 求められる加工寸法精度がラフネスと同じ程度となり, その特性ばらつきを左右する大きな要因と考えられ今日に至る。本章では, プラズマエッチングにおけるナノスケールの表面形状の揺らぎとその結果生じる表面ラフネスについて, 形成メカニズムのモデリングとシミュレーション, ならびにその実験検証に関する筆者

Graduate School of Engineering, Kyoto University, KYOTO 615-8540, Japan

*現在: 株式会社東芝 セミコンダクター&ストレージ社, **現在: 横浜国立大学大学院工学研究院

Corresponding author's e-mail: ono@kuaero.kyoto-u.ac.jp

らの最近の研究を紹介する[10-15].

5.2 プラズマエッチングにおける表面の揺らぎとラフネス

ナノスケールではプラズマから基板表面に入射する反応粒子の数が少ない. たとえば, 表面 $A=1 \text{ nm}^2$ を深さ $D=1 \text{ nm}$ 加工するに際して表面に入射するイオンは, 典型的なエッチング条件 (イオン入射フラックス $\Gamma_i^0=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, エッチング速度 $ER=100 \text{ nm/min}$; エッチング時間 $\Delta T=D/ER$) において $\Gamma_i^0 A \Delta T \approx 60$ 個程度であり, ナノスケールの表面においてイオン入射は時間・空間的に不均一である. 一方, 中性の反応種はイオンの $10^2 \sim 10^3$ 程度数多く入射するが, プラズマエッチングにおける主要な表面反応であるイオンアシスト反応では, 表面へのイオン入射がエッチング反応の生起を決定づける. したがって, ナノスケールのプラズマエッチングにおいて, イオン入射の時間・空間的不均一性 (揺らぎ, 変動ともいえる) が, エッチング表面反応, ひいては表面の微細形状の時間・空間的な揺らぎを生じ, ラフネス形成に至る. いいかえれば, プラズマ・表面相互作用の時間・空間的な揺らぎがナノスケールの加工精度に影響を及ぼすと考えられる.

プラズマエッチングによって基板表面のラフネスは増大する[16-23]. 図1に示すようなナノスケールの微細トランジスタにおいて, パターン底面のラフネスは底面の不均一性を生じ, 底面のラフネスが大きいと, 基板リセスやダメージによってトランジスタ間の特性ばらつきを生じる[24]. 一方パターン側壁のラフネスは, ゲート電極側壁などにリップル状のライン端ラフネス (line edge roughness, LER) を生じ, LERが大きいと, ライン幅ラフネス (line width roughness, LWR: ライン幅の奥行き方向の変動) が大きくなり, ライン幅すなわちゲート長に関してトランジスタ間の加工寸法ばらつき, ひいては, しきい値電圧などについてトランジスタ間の特性ばらつきを生じる[7, 25]. さらに, 3次元立体構造のFinFETでは, フィンの上面と側壁表面にトランジスタのチャンネル (導電層) を

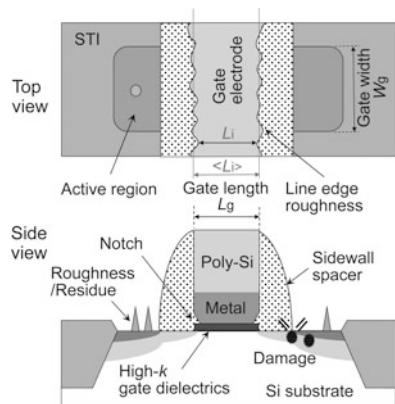


図1 微細トランジスタのパターン底面および側壁で問題となる表面ラフネスの概要 (平面トランジスタ). 10 nm レベルのデバイスではゲート長 $L_g \sim 10 \text{ nm}$, ゲート幅 $W_g \sim 30 \text{ nm}$ 程度であり, 図中, ライン幅 L_i の値のその平均値 $\langle L_i \rangle$ に対する変動について, W_g にわたる二乗平均平方根をライン幅ラフネス LWR と呼ぶ.

形成するため, ゲート電極のみならずフィンの LER, LWR も問題となる[7, 8].

パターン側壁の LER は, リソグラフィ工程におけるエッチングマスクの加工精度や (マスク側壁端の凹凸が被エッチング薄膜や基板のパターン側壁に転写される)[7, 8, 25], 被エッチング薄膜の結晶粒界 (パターン側壁に露出した結晶粒界がエッチングされ, その凹凸がパターン側壁底部に転写される) に依存する. 塩素系・臭素系 (Cl_2 , HBr) プラズマによる多結晶 (poly-)Si ゲート電極加工[26] や結晶 (c-)Si 基板のフィン加工[8] において, 堆積性ガス (CF_4) を添加したり, 反応生成物の堆積性が比較的強いエッチングガス (HBr) の添加により側壁保護効果を増大して側壁ラフネス減少に至る. 一方, LER など表面ラフネスは, プラズマと被エッチング表面との直接的な相互作用にも要因があると考えられるが, プラズマエッチングにおける表面ラフネス形成のメカニズムの理解は十分でない. パターン側壁では特にマスク起因のラフネスとの峻別が難しい.

5.3 モデリング・シミュレーション

プラズマエッチングによる微細加工形状進展について, 筆者らは, モンテカルロ (Monte Carlo, MC) 法をベースとした原子スケールセルモデル (atomic-scale cellular model, ASCeM) を開発し, 2次元モデル (ASCeM-2D; 位置空間2次元・速度空間3次元) により, トレンチ加工における種々の形状異常や, 加工特性のパターン幅依存性の発現メカニズムに関する研究を行ってきた[9, 27, 28]. しかし, ASCeM-2D モデルでは, ナノスケールの表面ラフネスやパターン側壁の LER, LWR を再現できず, 3次元モデル (ASCeM-3D; 位置・速度空間3次元) を新たに開発した[10-13]. ASCeM では, 基板表面に入射する反応粒子のパラメータ (イオン・中性粒子の入射時間, 位置, 角度, エネルギー), および反応粒子と基板表面との相互作用 (表面反応, 表面散乱) の決定に用いる乱数/確率過程 (stochastic process) を通して, プラズマ・表面相互作用の時間・空間的な揺らぎの効果が考慮されている.

5.3.1 ASCeM-3D モデル

図2に, ASCeM-3D モデルの模式図を示す[10-13]. 被エッチング基板表面を, 基板 Si 原子 1 個を中心を含む微小

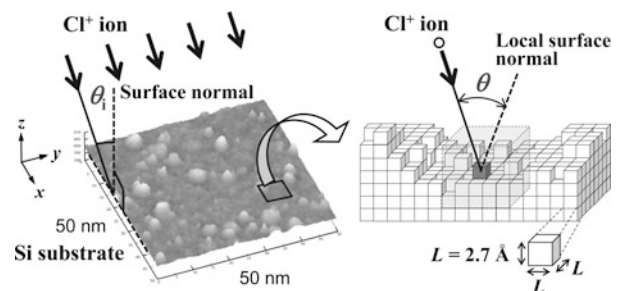


図2 3次元原子スケールセルモデル (ASCeM-3D) の模式図. 解析領域の断面は一辺 50 nm の正方形, 高さ 640 nm であり, 解析領域は数多くの微小立方体セル (1辺 $L=2.7 \text{ \AA}$) から構成される.

立方体セルに分割し、基板の上部空間も同じ大きさの微小立方体セルに分割して解析領域を構成する。ここで、ASCeM モデルを特徴づける微小セルの1辺は原子スケール $L = \rho_{\text{Si}}^{-1/3} = 2.7 \text{ \AA}$ であり ($\rho_{\text{Si}} = 5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ は Si 基板の原子密度)、エッチングに際してセルの変形はないと仮定する。解析領域の断面は一辺 $W = 50 \text{ nm}$ の正方形、高さ 640 nm で、基板は計算開始時 ($t = 0$) に平坦な表面を有し解析領域の下層 630 nm を占め (基板セル数 $185 \times 185 \times 2333 \approx 8 \times 10^7$)、反応粒子は解析領域の上端から1個ずつ入射する。基板表面のイオン入射位置での局所表面垂線 (local surface normal) は、当該表面セルに関して周囲 $5 \times 5 \times 5 = 125$ 個のセルにおける Si 原子の有無によって決め (modified four-point technique)、イオンによるエッチング収率などの算出に供される。ASCeM のようなセルモデルにおいて、局所表面垂線の決定法はキーの計算テクニックである。なお、この基板モデルは Si 結晶構造を考慮しているものでなく、ASCeM は基板の結晶性に依存する現象を再現することはできない。

塩素系 (Cl_2 , Cl_2/O_2) プラズマによる Si エッチングにおける入射反応粒子として、イオン (Cl^+)、中性の反応種 (Cl 原子)、保護膜形成堆積種 (反応副生成物: SiCl_x , SiCl_xO_y)、保護膜形成反応種 (O 原子) の4種類を考え、また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。ここで、基板原子や入射・脱離粒子はすべて質点として扱う。粒子輸送に関して、解析領域の上部空間 (微細構造空間, 真空) でほかの粒子との衝突はなく、個々の粒子は微小時間 Δt ごとに一定の微小距離 L 動くとする。そして、粒子が存在する位置のセルが基板表面セルに隣接したところで、当該粒子は表面に到達し入射と判断する。また、水平方向には周期境界条件を課す。

ASCeM モデルでは、中性反応種の吸着と反射 (再放出)、酸化、化学的エッチング、イオン誘起エッチング、物理的スパッタリング、反応生成物・副生成物の表面への付着と堆積など種々の表面反応過程が考慮され、粒子輸送とともに MC 法を用いて解析される。ここで、中性反応種の基板表面への吸着・再放出では、反応種の吸着は、表面セルあたり Cl 原子4個までとし、再放出は表面温度のもと等方的 (拡散反射) と仮定する。保護膜形成反応種の表面への吸着 (酸化) も同様であり、表面セルあたり O 原子は2個まで入る。保護膜形成堆積種 (反応生成物・副生成物) の表面への付着・堆積では、Si 原子を中央に含む新たなセルを基板表面セルに隣接して加えることにより表面 (真空と基板との界面) の移動を表す。

さらに、イオンの基板表面での反射 (散乱) や内部への侵入を考慮する。入射イオンと基板原子との間の2体ポテンシャル (ZBL [Ziegler-Biersack-Littmark] 型) 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、表面での反射や内部への侵入を表す。このイオンの表面散乱過程の取り扱いが ASCeM モデルのもう一つの特徴であり、表面への入射エネルギー E_i (表面散乱する場合は、入射と反射のエネルギー差 $\Delta E = E_i - E_r$) と、局所表面垂線に対する局所入射角 (local angle of inci-

dence) θ に基づき、表面からの反応生成物の脱離の確率、すなわちイオンアシスト反応によるエッチング収率と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の移動を表す。ここで、基板セル (Si 原子を含むセル) が宙に浮いて孤立することがあり (具体的には、当該基板セルの下方の基板セルにイオンが入射してエッチングされ、当該セルが宙に孤立する)、ASCeM のようなセルモデルにおいて、孤立基板セルの処理法がもう一つのキー計算テクニックである。なお、反応生成物の脱離も、表面温度のもと等方的と仮定する。

5.3.2 ラフネス・リップルの形成と時間進展

図3に、 Cl_2 プラズマによる Si エッチングに関する ASCeM-3D シミュレーションの一例を示す ($t = 20 \text{ s}$) [11-13]。基板表面に対するイオン入射角度 θ_i に依存して表面ラフネスの様相が異なる。具体的には、エッチング開始直後は、いずれの入射角度 θ_i においても微小な表面ラフネスがランダムに形成され、時間の経過とともに、(1) $\theta_i = 0^\circ$ (垂直入射) ではランダムな凹凸が発達する。一方、(2) $\theta_i = 45^\circ$ の斜め入射では、 $t > 5 \text{ s}$ あたりからイオン入射に直交する方向に伸長する凸構造が現れ、時間とともにリップル状 (波状) の周期構造が形成される。(3) さらに大きな角度 $\theta_i \geq 75^\circ$ (斜入射) では、比較的早い時間から ($t > 1 \text{ s}$) イオン入射に平行な方向に伸長する細かいリップルが現れ時間とともに顕著になる。時間進展の詳細なイメージ ($t = 0 \sim 120 \text{ s}$) は筆者らの最近の論文に譲る [13]。図の ASCeM-3D 計算では、 Cl^+ イオン入射エネルギー $E_i = eV_{\text{sh}} = 100 \text{ eV}$ 、イオンの入射エネルギーと熱運動エネルギーとの比 $R = eV_{\text{sh}}/kT_i = 200$ ($kT_i = 0.5 \text{ eV}$)、イオンの入射フラックス $\Gamma_i^0 = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、中性反応種 Cl とイオンの入射フラックス比 $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0 = 100$ (圧力 10 mTorr 程度の高密度プラズマに相当)、中性粒子温度 $T_n = 500 \text{ K}$ 、基板表面温度 $T_s = 320 \text{ K}$ 、基板中の不純物 (ドーパント) 密度 $N_e = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (ほぼ non-doped Si) を仮定している。また、微細凹凸表面から脱離した反応生成物 SiCl_x の微細凹凸表面 (マイクロラフネスの側壁や底面) への再入射 → 再

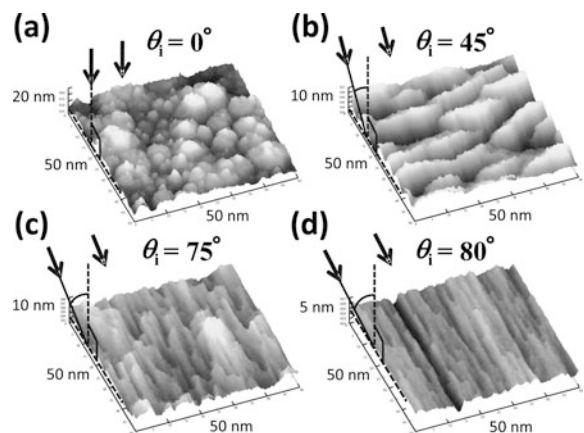


図3 Cl_2 プラズマによる Si エッチングに関する ASCeM-3D シミュレーションの一例。基板表面に対するイオン入射角度が $\theta_i =$ (a) 0° , (b) 45° , (c) 75° , (d) 80° におけるエッチング開始後 $t = 20 \text{ s}$ の表面形状。ASCeM-3D 計算条件は本文参照。

堆積は付着確率 $S_q = 0.05$ として考慮しているが、プラズマから基板表面への酸素や反応副生成物の流入はないとしている ($\Gamma_o^0 = 0, \Gamma_p^0 = 0$)。ここで、 $\theta_i = 0^\circ$ は平坦基板の表面や微細パターンの上面・底面に、 $\theta_i = 45^\circ$ や $\theta_i \geq 75^\circ$ はパターン側壁表面の状況に対応する。

図4に、ASCeM-3Dシミュレーション結果から算出したSiエッチング速度 ER と、表面の二乗平均ラフネス (root-mean square roughness) RMS の時間進展を示す ($\theta_i = 0^\circ \sim 85^\circ$, $E_i = 100$ eV, $t = 0 \sim 120$ s) [11-13]。 ER はエッチング開始後すぐに定常値を示すが、 RMS は、少しの誘導時間 (induction time, $t < 5$) の後、時間とともに発達する (RMS は、 $\theta_i = 0^\circ$ では $t < 20$ s, $\theta_i = 45^\circ$ では $t < 60$ s でほぼ定常、斜入射 $\theta_i \geq 75^\circ$ では $t > 120$ s 以降もまだ増大)。なお、斜入射 $\theta_i \geq 75^\circ$ においてイオン入射方向と平行に形成される深い溝 (たとえば、図3(d), $\theta_i = 80^\circ$) は計算の再現性に乏しい。深い溝形成の有無は、ASCeMにおける乱数 (確率過程) に起因すると考えられるが、実際のプラズマエッチングのパターン側壁でも同様な現象が生じていると推測される。

このような表面ラフネスの大きさや形状ならびにリップル構造は、(i)イオン入射角度 θ_i と(ii)エッチング時間 (プラズマ暴露時間) $t = \Delta T$ のみならず、(iii)イオン入射エネルギー E_i 、(iv)中性反応種とイオンの入射フラックス比 Γ_n^0/Γ_i^0 、(v)酸素とイオンの入射フラックス比 Γ_o^0/Γ_i^0 、(vi)反応副生成物とイオンの入射フラックス比 Γ_p^0/Γ_i^0 、および(vii)イオン入射角度分布 $\Delta\theta_i$ に依存するが、(viii)イオン入射エネルギー分布 ΔE_i にはほとんど依らない。さらに(ix)基板表面温度 T_s 、(x)イオンの表面散乱 (微細凹凸表面/マイクロラフネス表面でのイオン散乱)、および(xi)反応生成物の表面付着確率 S_q にも依存する。これらパラメータ依存性の詳細は筆者らの最近の論文に譲る [13]。

イオン入射角度に依存するナノスケールの表面ラフネスの発現は、希ガスイオンビーム ($E_i =$ 数100 eV~数keV) とSiをはじめとする種々の材料表面との相互作用において知られ、1980年代から機構解明にかかわる活発な実験・理論的研究が行われている [29-36]。また、应用的にも、イオンビームによるナノ構造形成法として関心が高い [35]。一方、プラズマエッチングでは、パターン側壁におけるイオン入射が斜入射であり、イオン入射角度に依存するラフ

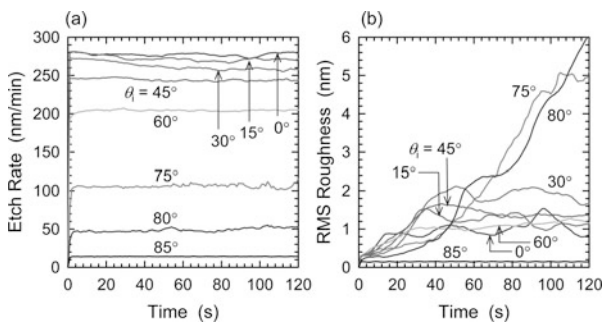


図4 種々のイオン入射角度 θ_i における (a) Si エッチング速度と (b) 表面ラフネスの時間進展 ($t = 0 \sim 120$ s)。ASCeM-3D 計算条件は図3に同じ。

ネスはLER, LWRとも深くかかわると考えられるが、実際のプラズマエッチングでは、マスク側壁端ラフネスに起因するパターン側壁ラフネスと、プラズマ起因の側壁ラフネスとの区別が難しいこと、また、平坦基板では、表面シースの存在のため基板表面へのイオン斜入射の実験が難しいことから、イオン入射角度に依存するラフネス形成に関する研究は極わずかにとどまる [19, 21, 22]。

5.3.3 リップル構造の特徴

図5に、ASCeM-3Dシミュレーションにおいてイオン入射と直交する方向に伸長するリップルの時間進展の一例を示す ($\theta_i = 45^\circ$, $E_i = 100$ eV, $t = 60 \sim 65$ s)。ここで、図はSi表面形状の上面図であり (top view, $\Delta x \times \Delta y = 50 \times 10$ nm²)、リップルは $v_r \approx 5.2$ nm/s 程度と、エッチング速度 ($ER \approx 260$ nm/min ≈ 4.3 nm/s) よりやや速い速度でイオン入射方向に進行する。さらに図に示すような表面断面形状の解析より、リップルの波長は $\lambda_r \approx 13$ nm、振幅は $z_r \approx 6.5$ nm (peak-to-peak) 程度であり、リップル波長は振幅より大きい (リップルの溝幅は溝深さより大きい) ことがわかる。このようなリップル進行速度とエッチング速度、およびリップル波長と振幅は、イオン入射エネルギー E_i の増大とともに大きくなるが、上記の相対的關係は E_i に依らない。

図6に、ASCeM-3Dシミュレーション (Cl^+/Si ; $\theta_i = 45^\circ$, $E_i = 50 \sim 200$ eV, $\Gamma_i^0 = 1.0 \times 10^{16}$ cm⁻²s⁻¹, $t = \Delta T = 60$ s, $\Gamma_i^0 \Delta T = 6 \times 10^{17}$ cm⁻²) と、イオンビーム実験 (Ar^+/Si , Kr^+/Si ; $\theta_i = 15^\circ$, $E_i = 500 \sim 2000$ eV, $\Gamma_i^0 \Delta T = 6.7 \times 10^{18}$ cm⁻²) [31] によるSi表面のリップル波長を示す。ASCeM-3Dとビーム実験におけるイオン入射エネルギー E_i の範囲は重ならないが、いずれも、イオン入射と直交する方向に伸長するリップルの波長は E_i の増大とともに長くなり、外挿すれば両者はほぼ同じ曲線上に載ると推定される。したがって、プラズマ照射 (エッチング) と、ビーム照射 (スパッタリング) によるリップルの形成は、基板

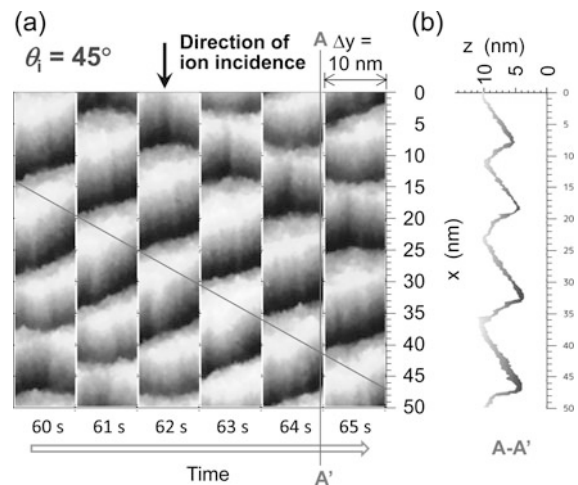


図5 イオン入射角度 $\theta_i = 45^\circ$ において (a) イオン入射 (x 方向) と直交する方向 (y 方向) に伸長するリップルの時間進展 ($t = 60 \sim 65$ s) と、(b) 表面断面形状の ($t = 64$ s) の一例。(a) は Si 表面形状の上面図 (top view, $\Delta x \times \Delta y = 50 \times 10$ nm²) であり、ASCeM-3D 計算条件は図3に同じ。

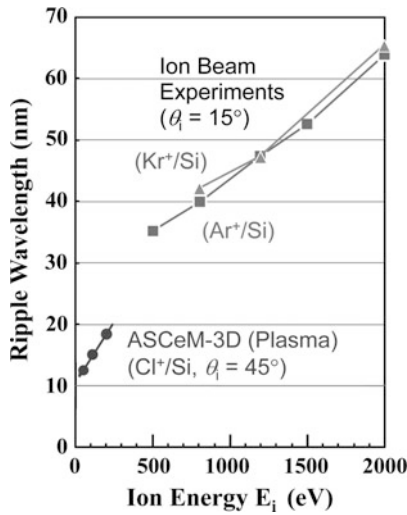


図6 イオン入射と直交する方向に伸長するリップル波長のイオン入射エネルギー依存性：ASCeM-3D シミュレーション (Cl₂プラズマによるSiエッチング; $\theta_i = 45^\circ$, $E_i = 50 - 200$ eV, $t = 60$ s, その他ASCeM-3D計算条件は図3に同じ), イオンビーム実験 (Ar⁺, Kr⁺イオンビームによるSiスパッタリング; $\theta_i = 15^\circ$, $E_i = 500 - 2000$ eV) [31].

表面へのイオン斜め入射にかかわる類似のメカニズムに起因するものと推測される。なお、ASCeM-3Dにおけるリップル発現が $E_i < 200$ eV ($\lambda_r < 20$ nm)にとどまり、より高い E_i ではリップルが不明瞭になることは、ASCeM-3Dモデルの解析領域 50×50 nm²に起因すると考えられる。より大きな領域での解析ができれば、ビーム実験と接続するデータが得られるであろう。

5.3.4 ラフネス・リップル形成のメカニズム

図7に、ASCeM-3DシミュレーションによるSi表面形状の時間進展について ($\theta_i = 45^\circ$, $E_i = 100$ eV, $t = 0 \sim 60$ s), その上面図と空間周波数分布のパワースペクトル密度 (power spectral density, PSD) を示す[13]. 二乗平均ラフネス RMS はラフネスの高さ方向 (z 方向) 分布の指標として適当であるが、さらに、その横方向 (x, y 方向) の拡がりを表す指標としてパワースペクトル密度分布が有用で

ある。PSD解析より[13], (1)エッチング開始直後の初期段階の表面では、いずれのイオン入射角度 θ_i においても、ランダムな微小凹凸 (高さ/深さが小さく、空間周波数が高い/波長が短いラフネス) が生じる、(2)エッチング時間の経過とともに空間周波数が低い/波長が長いラフネスが発達するが、その様子は θ_i に依存し、ラフネスの発達やリップル形成に至る (図の $\theta_i = 45^\circ$ では、 $t \approx 15$ s以降、イオン入射 x 方向の空間周波数 $k_x = 0.06$ nm/波長 $\lambda_x \approx 16$ nm あたりにリップルに対応する顕著なピークが見える; PSDでは図5の断面形状から求めた y 方向に局所的な波長 $\lambda_r \approx 13$ nm と少し異なる), (3)また(2)の段階においても、ランダムな微小ラフネス形成は、いずれの θ_i においてもエッチングの間持続/存在する、ことなどがわかる。

ここで、いずれの入射角度 θ_i においてもエッチング開始直後から持続するランダムな微小ラフネス形成は、ナノスケールでの入射反応粒子パラメータやその表面との相互作用の時間・空間的不均一性 (揺らぎ) による統計的なもの (stochastic roughening) であろう。一方、エッチング時間の経過ともなうイオン入射角度 θ_i に依存するラフネスやリップルの形成・発達は、イオン散乱、マイクロマスキング、幾何学的シャドーイング、エッチング・スパッタリング収率のイオン入射角度依存性、イオンチャネリングなどの効果によるものと考えられ議論されるが[13, 16-23], メカニズムの理解は未だ十分でない。

5.4 実験

図8に、誘導結合型高周波プラズマ (inductively coupled plasma, ICP) 装置を用いた Cl₂プラズマによるエッチング実験結果を示す (エッチング時間 $\Delta T = 2$ min) [13]. 基板表面へのイオン入射エネルギー $E_i (= V_p - V_{dc})$ の増大とともに、(i) Si, SiO₂エッチング速度 $ER(Si)$, $ER(SiO_2)$ は増大し、選択比 $ER(Si)/ER(SiO_2)$ は低下する、一方、(ii) Si表面の二乗平均ラフネス RMS は、 $E_i \approx 250$ eVあたりで急峻なピークを有し、 $E_i > 250$ eVでは急激に減少する、ことがわかる。ここで、 V_p はプラズマ電位、 V_{dc} は基板

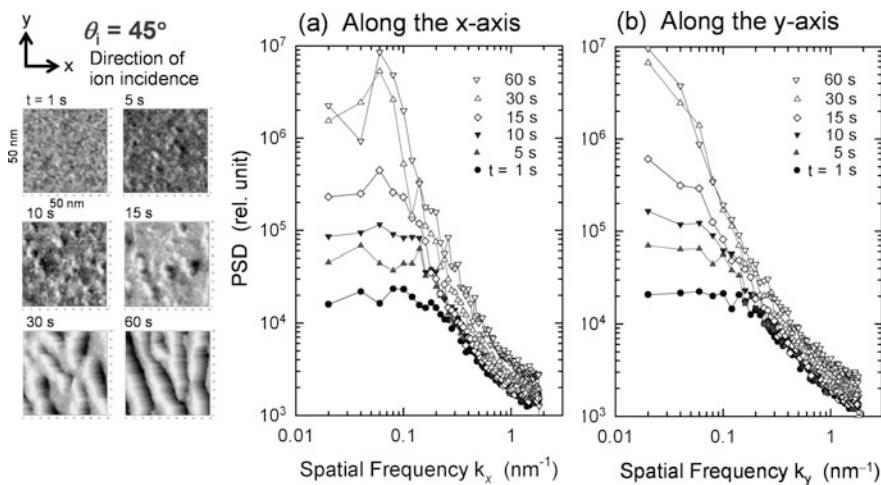


図7 イオン入射角度 $\theta_i = 45^\circ$ における Si 表面形状の時間進展 ($t = 0 \sim 60$ s): 上面図 (top view) と、(a) イオン入射方向 (x 方向) および (b) 入射に直交する方向 (y 方向) の空間周波数分布のパワースペクトル密度 (PSD). ASCeM-3D 計算条件は図3に同じ。

ステージの直流自己バイアス電圧である。図にさらに、ASCeM-3D シミュレーションにより求めた ER (Si), RMS ($t=120$ s) を示す。計算は、イオン入射角度 $\theta_i=0^\circ$ (垂直入射), イオンエネルギー $E_i=20-500$ eV としたものであり, その他の計算条件は図3に同じである。実験とASCeM-3Dを比較すると, (iii)ASCeM-3Dは, ER (Si) vs E_i ($E_i < 500$ eV) および RMS vs E_i ($E_i < 250$ eV) の関係を再現するが (ER , RMS は E_i とともに増大), RMS vs E_i ($E_i > 250$ eV) の関係は再現しない。高い $E_i > 250$ eV における RMS は, 実験では E_i の増大とともに減少に転じるが, ASCeM-3Dでは増大し続ける。これらの比較により, ①ASCeM-3Dモデルはプラズマエッチングにおける低いイオン入射エネルギー条件下 ($E_i < 250$ eV) の3次元微細表面形状進展をおおよそ再現できる, といえる。一方, ②高いイオンエネルギー ($E_i > 250$ eV) においてASCeM-3Dは実験を再現できない。

図9に, 図8に示したICP-Cl₂プラズマによるSiエッチング実験におけるSi表面ラフネス RMS の時間進展を, 種々のイオンエネルギー E_i について示す ($t = \Delta T = 0 \sim 20$ min) [15]。低い $E_i < 220$ eV におけるラフネス RMS は時間とともに $t > 20$ min の間増大し続けるが, 高い $E_i > 300$ eV における RMS は, エッチング開始直後 $t < 0.5$ min の間に少し増加するが, その後ほとんど時間変化せず, 特に $E_i > 470$ eV

では $RMS \approx 0.3$ nm 程度の低い値にとどまる (エッチング前のSi基板の $RMS \approx 0.15$ nm)。なお, いずれのイオンエネルギー E_i においても, エッチング速度 ER の顕著な時間変化は見られなかった。したがって, Cl₂プラズマによるSiエッチングにおいて, あるイオン入射エネルギー $E_i \approx 250$ eV あたりを境にして, 低い E_i 領域と高い E_i 領域ではSiエッチング表面反応機構が異なり, 対応して, 表面ラフネス形成に関して2つの機構 (roughening and smoothing modes) が存在し, 低 E_i においてラフネス RMS は E_i およびエッチング時間とともに増大するが, 高 E_i では RMS は E_i とともに減少し, またほとんど時間変化せず低い値にとどまる, と考えることができる。なお, 図8では, ASCeM-3Dモデルは低い $E_i < 250$ eV の3次元微細表面形状進展をおおよそ再現できる, と述べたが, ③この図9に示した低 E_i における RMS の時間進展は再現できない (RMS は, 実験では $t > 20$ min 以上にわたり増大し続けるが, 図4に示したASCeM-3D/ $\theta_i=0^\circ$ では $t < 20$ s ではほぼ定常)。

上に述べた実験とASCeM-3Dとの矛盾に関して, シミュレーションに考慮されていない基板表面温度上昇の効果, 中性反応種の表面マイグレーション, 基板表面原子の再配置, プラズマから基板表面に入射する短波長光やエッチング反応副生成物, などの影響が考えられる。フーリエ変換赤外透過吸収分光および四重極質量分析を用いた図8, 図9の実験下のプラズマ診断によると[13, 15], プラズマ中のエッチング反応副生成物の密度は, イオン入射エネルギー E_i が増大すると, エッチング速度 ER とともに増大し, 特に, 反応副生成物イオンとガス分子イオンの密度比は, $E_i > 200$ eV において $[\text{SiCl}_x^+]/[\text{Cl}_2^+]$ ($x=1, 3$) であり, 基板表面への入射イオンは Cl_2^+ より SiCl_3^+ , SiCl_4^+ の方が多い。さらに, Cl_x^+ ($x=1, 2$), SiCl_x^+ ($x=0-4$) イオンをSi(100)基板表面に垂直入射した場合の古典的分子動力学 (molecular dynamics, MD) シミュレーション ($\theta_i=0^\circ$, $E_i=20-500$ eV, 2000 impacts) によると[14], Cl^+ , Cl_2^+ , SiCl_3^+ , SiCl_4^+ イオン入射の場合, E_i の増大とともに, Siエッチング取率も増大する。一方, SiCl^+ , SiCl_2^+ イオン入射の場合, それぞれ $E_i < 300, 150$ eV では堆積が生じ, $E_i > 300, 150$ eV においてエッチングに転じる。これらより, 上の図8 (b)に示した実験におけるSi表面ラフネス RMS vs E_i ($E_i > 250$ eV) の挙動 (E_i の増大とともに RMS 減少) は, イオン入射エネルギー E_i の増大ともなう入射イオン種の変化に起因するのではないかと考えている。また, ASCeM-3Dのパラメータ依存性によると[13], エッチング時間とともに RMS が増大し続けるのは, 基板表面へ酸素の流入がある場合 ($\Gamma_o \neq 0$) のみであることより, 上の図9に示した実験における RMS vs t ($E_i < 250$ eV) の挙動 (時間とともに RMS 持続的増大) は, 酸素の影響 (ICP装置の誘電体窓からの不純物酸素によるSiの表面酸化/マイクロマスキング) ではないかと考えているが, メカニズムのより一層の理解は今後の研究にゆだねる。

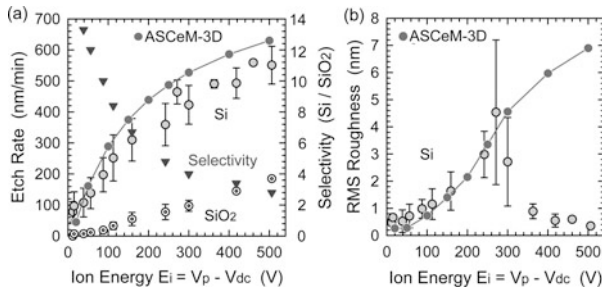


図8 ICP-Cl₂ プラズマによるエッチング実験: (a)Si, SiO₂ エッチング速度と Si/SiO₂ 選択比, および (b) Si 表面ラフネスのイオン入射エネルギー依存性 ($E_i = V_p - V_{dc} \approx 20-500$ eV, $\Delta T = 2$ min). ASceM-3D シミュレーションにより求めた Si エッチング速度とラフネスをあわせて示す ($\theta_i = 0^\circ$, $E_i = 20-500$ eV, $t = 120$ s, その他計算条件は図3に同じ)。

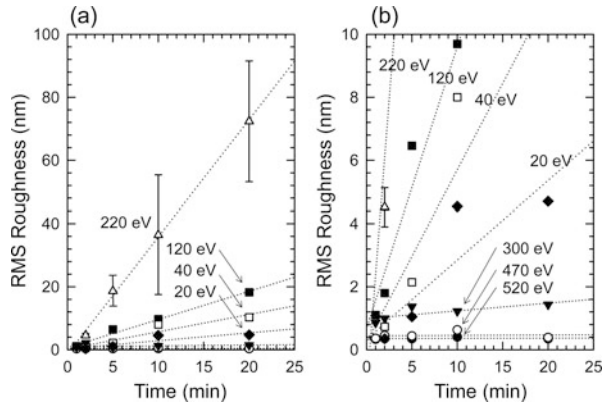


図9 ICP-Cl₂ プラズマによるエッチング実験における Si 表面ラフネスの時間進展 ($E_i \approx 20-500$ eV, $t = \Delta T = 0 \sim 20$ min). 実験条件は図8に同じであり, (a)と(b)は縦軸 (RMS 値) のスケールが異なる。

5.5 おわりに

プラズマエッチングにおいて基板表面に生じる微小なラフネスは、ナノスケールのプラズマ・表面相互作用の時間・空間的不均一性（揺らぎ）に起因すると考えられる。このようなナノスケールの表面ラフネスは、ナノスケールの微細デバイス作製プロセスにおいて、加工寸法のばらつきを生じ、素子間の特性ばらつきに至るため、その形成機構の理解と制御法の構築が強く求められる。本章では、プラズマエッチングにおけるナノスケールの表面形状の揺らぎとその結果生じる表面ラフネスについて、 Cl_2 プラズマによるSiエッチングを対象に、その形成メカニズムのモデリングとシミュレーション、ならびにその実験検証に関する筆者らの最近の研究を紹介した。モンテカルロ法をベースとした独自のASCeM-3Dシミュレーションから明らかになった基板表面へのイオン入射角度に依存して変化する表面ラフネス（入射角の増大とともに、ランダムな凹凸→イオン入射に直行方向に伸長するリップル→イオン入射に平行方向に伸長するリップル）は、ナノスケールデバイス作製で問題となるパターンの上底面・側壁に生じるナノスケールの表面ラフネスとリップル構造（LER, LWR）の再現という実用的観点のみならず、ナノスケールでのプラズマ・表面相互作用の特徴（入射反応粒子の数が少ないことに基づく相互作用の時間・空間的揺らぎなどの影響）にかかわる機構解明という学術的観点からも興味深い。

ASCeM-3Dにより示された諸現象の実験検証と発現メカニズム理解に関する研究が、MDシミュレーションの支援の下現在引き続き進行中である。ASCeM-3Dとエッチング実験とのラフネスの矛盾解明（高 $E_i > 250$ eVにおけるRMS値、低 $E_i < 250$ eVにおけるRMSの時間進展）、プラズマシースの制御による周期的リップル構造発現の実験実証（イオン斜め入射の実現）と応用、などである。さらに、これらの理解に基づき、従来の側壁保護効果に依らない表面ラフネスやリップルの制御法、およびプラズマエッチングにおけるナノ加工精度向上のプロセス指針の構築を進めている。

謝辞

本研究は科学研究費補助金新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」の下で行われた。

参考文献

- [1] H. Abe *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 1435 (2008).
- [2] B. Wu *et al.*, J. Appl. Phys. **108**, 051101 (2010).
- [3] V.M. Donnelly and A. Kornblit, J. Vac. Sci. Technol. A **31**, 050825 (2013).
- [4] International Technology Roadmaps for Semiconductors (ITRS) 2013 Edition [http://www.itrs.net]
- [5] K.J. Kanarik *et al.*, Solid State Technol. **55**, 3, 15 (2012).
- [6] 斧 高一 他：プラズマ・核融合学会誌 **85**, 163 (2009).
- [7] K. Patel *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices **56**, 3055 (2009).
- [8] E. Altamirano-Sánchez *et al.*, Microelectron. Eng. **88**, 2871 (2011).
- [9] K. Ono *et al.*, Thin Solid Films **518**, 3461 (2010).
- [10] H. Tsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08JE06 (2011).
- [11] H. Tsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 08HC01 (2012).
- [12] 斧 高一 他：表面科学 **34**, 528 (2013).
- [13] H. Tsuda *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **32**, 031212 (2014).
- [14] N. Nakazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 056201 (2014).
- [15] 中崎暢也 他：2014年第61回応用物理学春季学術講演会, 19a-F6-2, 19a-F6-4; N. Nakazaki *et al.*, submitted.
- [16] R. Pétri *et al.*, J. Appl. Phys. **75**, 7498 (1994).
- [17] J.T. Drotar *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 2118 (2000).
- [18] G. Kokkoris *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 193405 (2007).
- [19] Y. Yin and H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **26**, 151 (2008).
- [20] M. Martina and G. Cunge, J. Vac. Sci. Technol. B **26**, 1281 (2008).
- [21] W. Guo and H.H. Sawin, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 194014 (2009).
- [22] J.J. Végh and D. B. Graves, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 045005 (2010).
- [23] E. Gogolides *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 174021 (2011).
- [24] K. Eriguchi *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **29**, 041303 (2011).
- [25] X. Sun and T.-J. King Liu, IEEE Trans. Semicond. Manuf. **23**, 311 (2010).
- [26] J. Thiault *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 3075 (2005).
- [27] Y. Osano and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. B **26**, 1425 (2008).
- [28] H. Tsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 08JE01 (2010).
- [29] R.M. Bradley and J.M.E. Harper, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2390 (1988).
- [30] I. Koponen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2612 (1997).
- [31] B. Ziberi *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 235310 (2005).
- [32] W.L. Chan and E. Chason, J. Appl. Phys. **101**, 121301 (2007).
- [33] T.K. Chini *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 224004 (2009).
- [34] A. Keller and S. Facsko, Materials **3**, 4811 (2010).
- [35] S.A. Pahlovy *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **29**, 021015 (2011).
- [36] T. Škerek *et al.*, New J. Phys. **15**, 093047 (2013).