

プロセスガス分子およびイオンの 同時照射下における表面反応過程の解析

名古屋大学工学研究科
電子情報システム専攻

豊田浩孝、高田昇治、木下欣紀、菅井秀郎

プロセス装置における反応過程とプロセス制御

プラズマによる化学活性種の生成

素過程データ

電子衝突解離・電離 ... 電子衝突断面積

活性種の輸送・気相反応

ラジカル・分子反応 ... 反応速度定数
イオン・分子反応

活性種の表面反応

... ????

それぞれの反応過程の理解と制御
→ プロセスコントロール

プラズマプロセスにおける表面反応

■ プラズマ気相成長 (PCVD)

Si, SiN, ダイヤモンド製膜 etc.

中性ラジカル吸着



表面マイグレーション



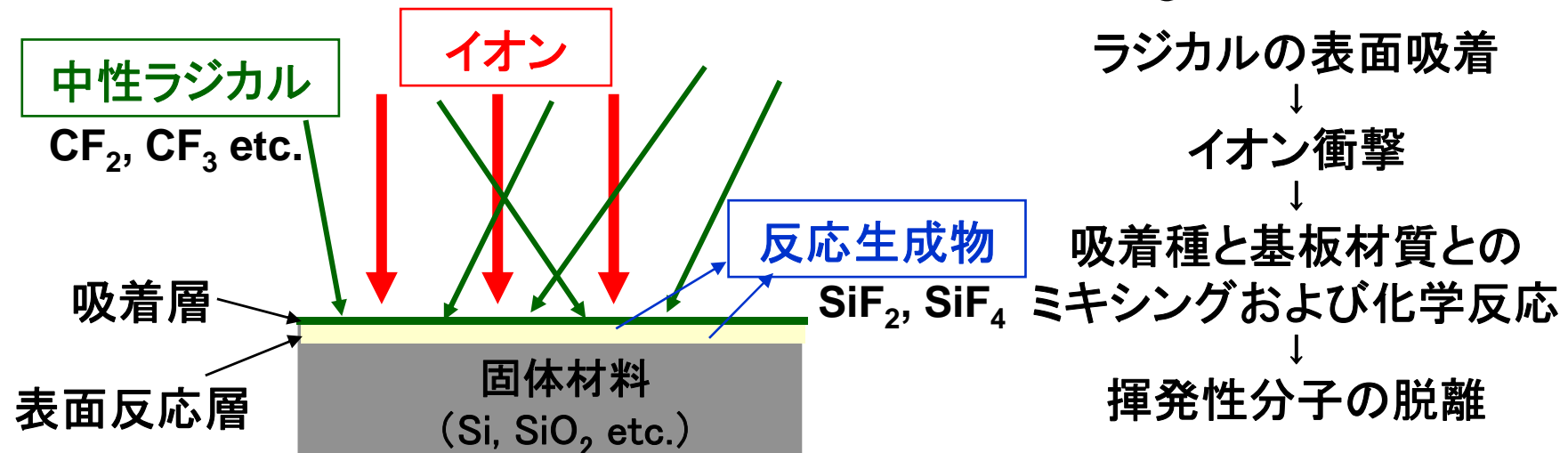
吸着ラジカルの安定化(ネットワーク形成)

ラジカル種のフラックス比
イオン衝撃



膜構造や特性に
大きく影響

■ 反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE)



表面反応研究におけるビーム実験の必要性

- プラズマプロセスにおける表面過程

種々の中性ラジカル、分子、イオンが表面に同時照射
それらのフラックス比、エネルギーの制御が容易でない



表面反応過程が極めて複雑で反応過程の理解が進まない

表面に入射する粒子の

フラックス

エネルギー

} を制御した表面反応実験の必要性

ビーム装置を用いた表面反応実験

本トピック講演の概要

従来の反応性イオンエッチング

化学反応性の高いラジカル種に着目

本研究

化学的に比較的安定であるが粒子密度の高い分子に着目

■ 半導体製造プロセスにおける

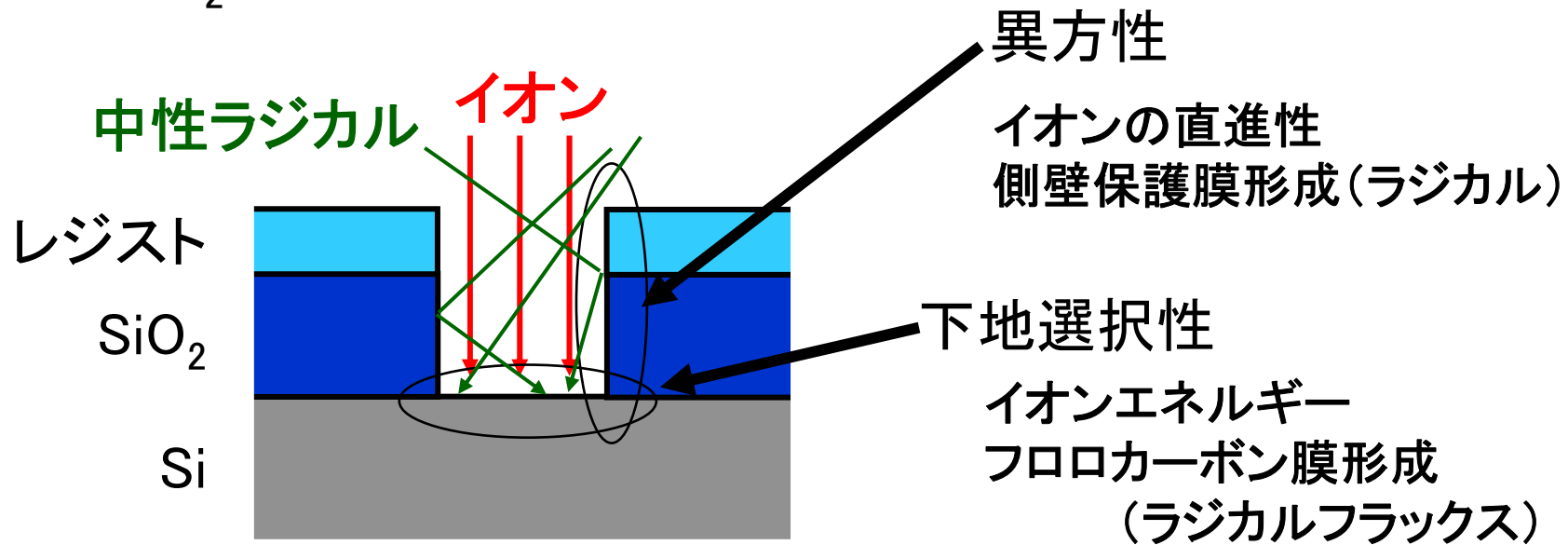
SiO₂/Si選択エッチング表面反応

→ C_xF_y分子/Ar⁺同時照射

における表面反応

SiO₂/Si選択エッチングにおける表面反応過程

■ SiO₂/Si選択エッチングとは



中性ラジカルフラックス

- 被エッチング層 (SiO₂) エッチング促進
- 下地層 (Si) のエッチング停止

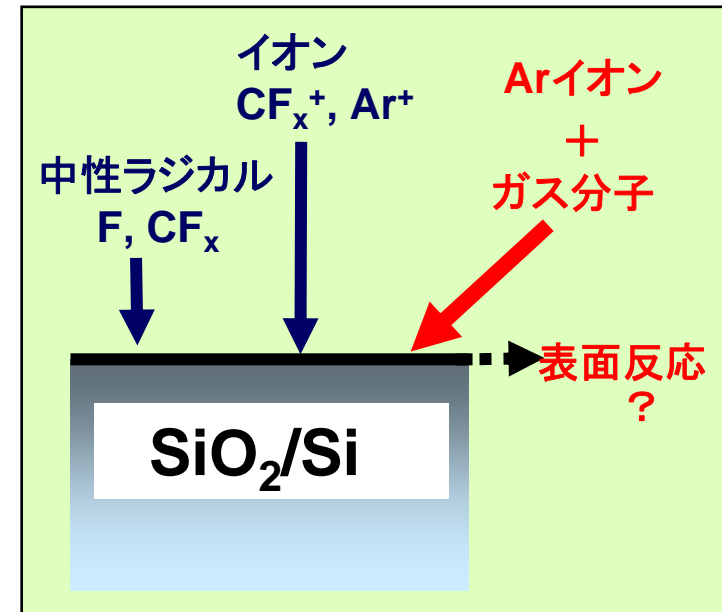
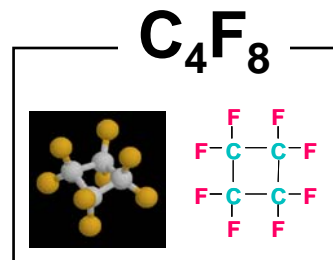
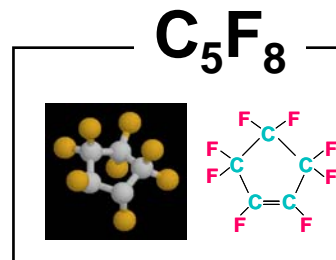
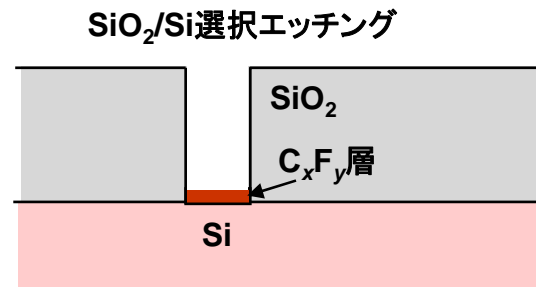
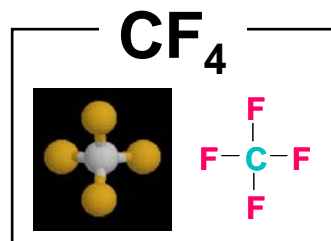
イオンフラックス

- 異方性の確保
- 被エッチング層 (SiO₂) のエッチング促進

に重要

本研究(フロロカーボン分子の反応への寄与)の背景

フロロカーボンプラズマによるSiO₂/Si選択エッチング

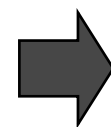


ビーム実験によるこれまでの研究 :

フロロカーボンイオンによるSiO₂エッチングへの寄与

目的 : フロロカーボン分子 (親分子) のエッチング反応への寄与

C_xF_y/Ar⁺同時照射実験
C_xF_y単独照射

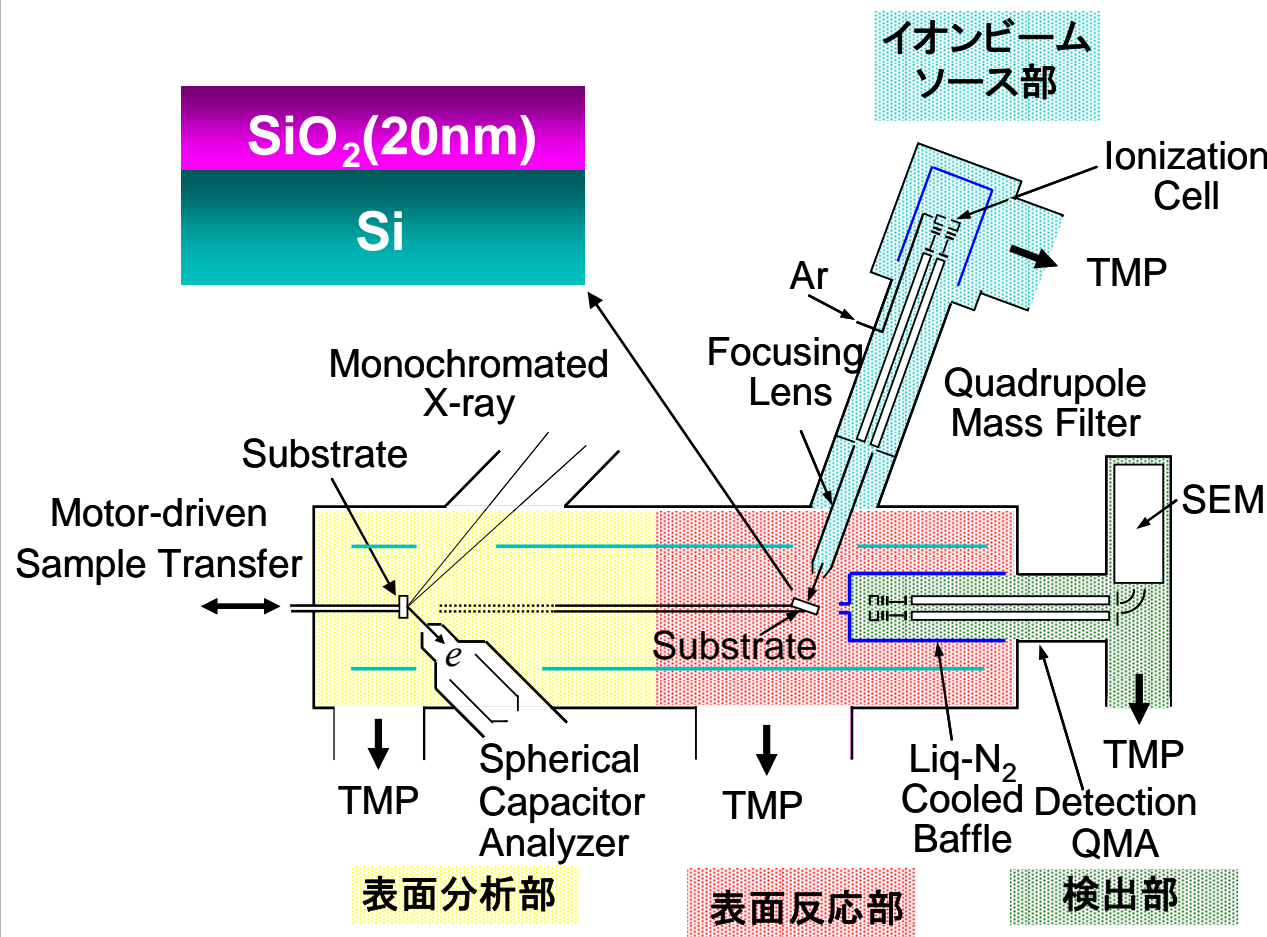


表面反応の観察
エッチングイールドの評価

実プロセスプラズマにおけるガス分子の寄与

装置及びビーム照射法の概略

到達圧力: $\text{約} 1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$



①基板の前処理

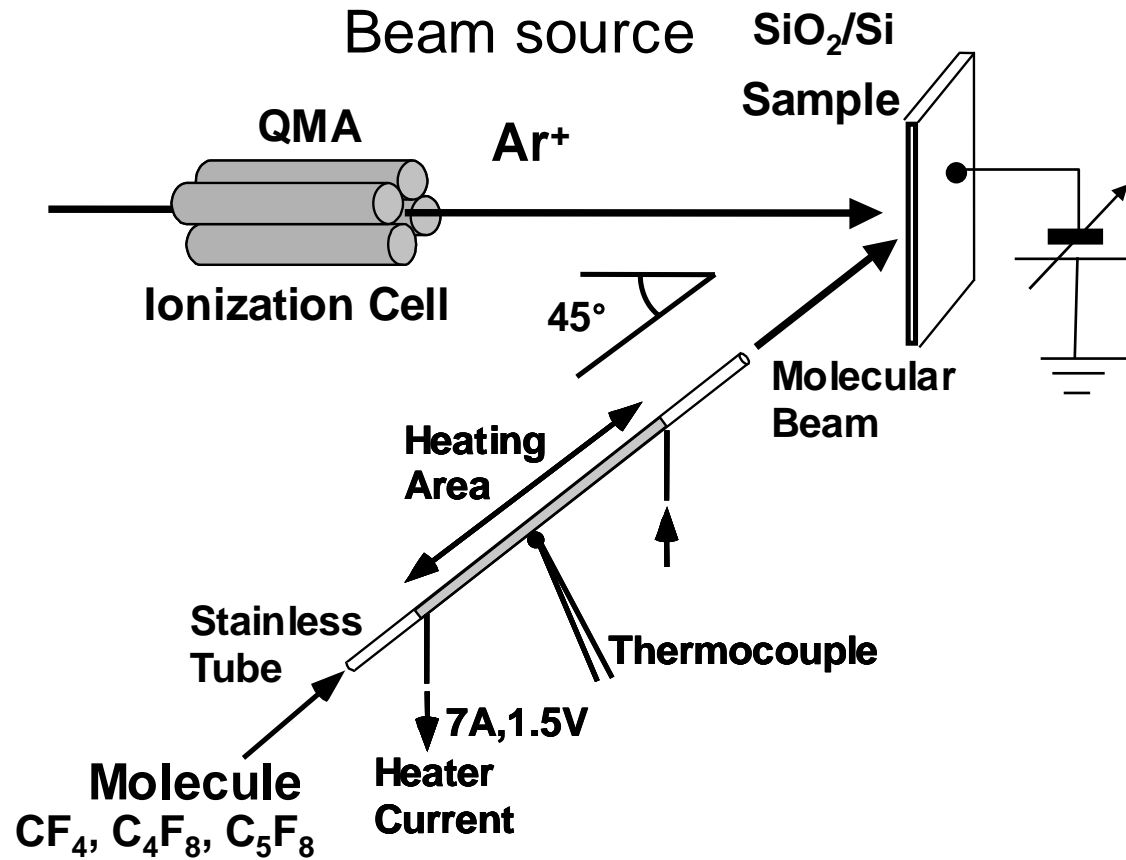
アセトンで超音波洗浄

②表面クリーニング

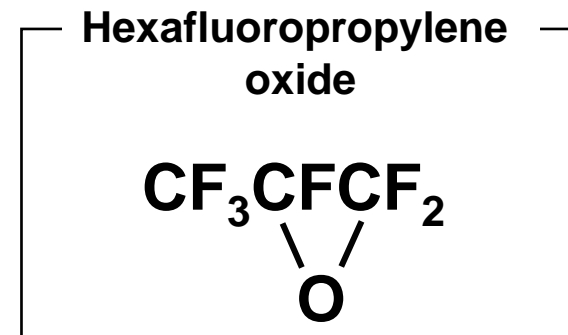
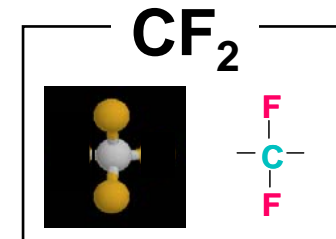
Ar⁺ビーム照射

400 eV, 150 nA

分子ビームとイオンビームの照射



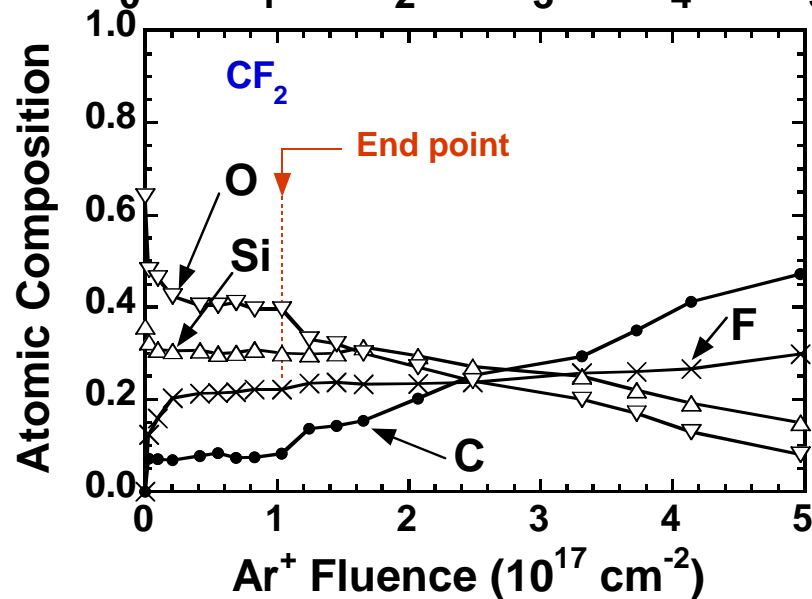
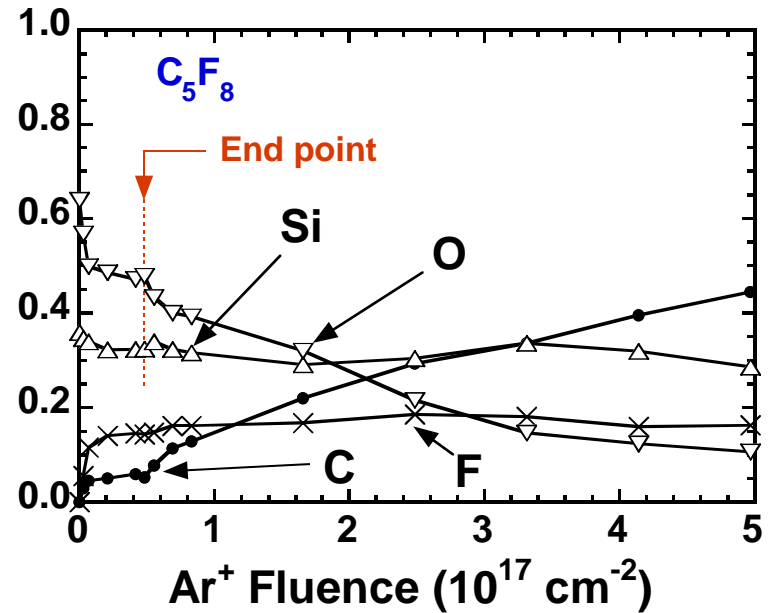
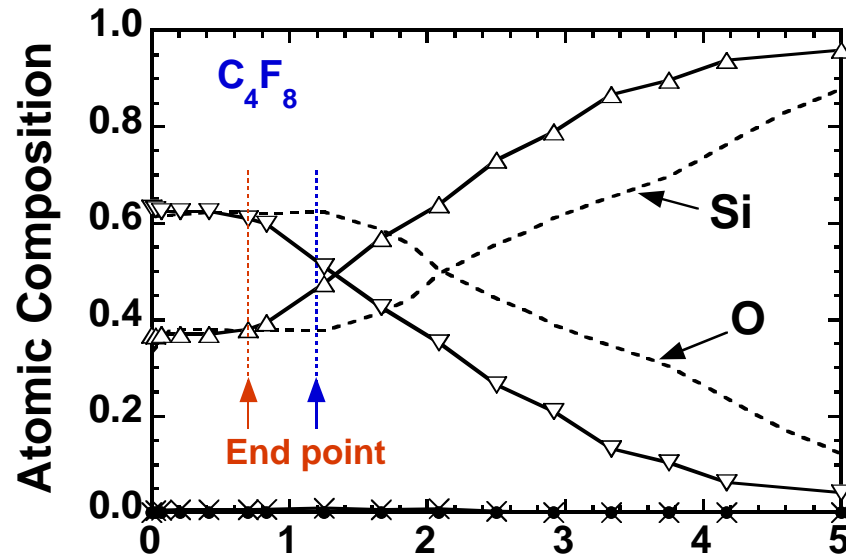
CF₂ビームの生成と照射



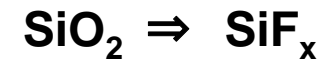
Ion Energy E :
 50 ~ 900 eV
 Flux Ratio R :
 0.25 ~ 280 (分子/ Ar^+)

Total Ion Energy (eV)	100	200	300	400	650	900
Beam source (eV)	100	200	300	400	400	400
Substrate Bias (V)	0	0	0	0	250	500

イオン、分子同時照射におけるSiO₂表面の変化 (ガス種による違い)



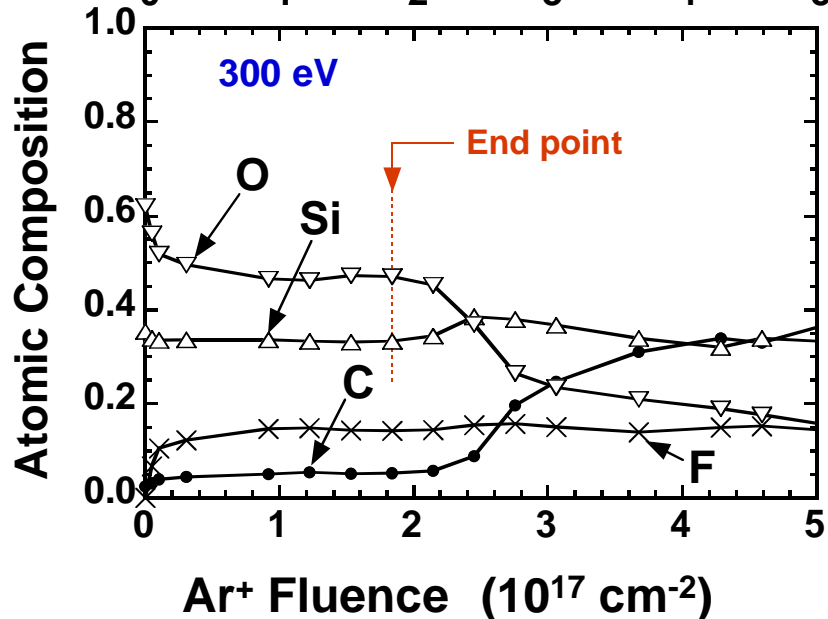
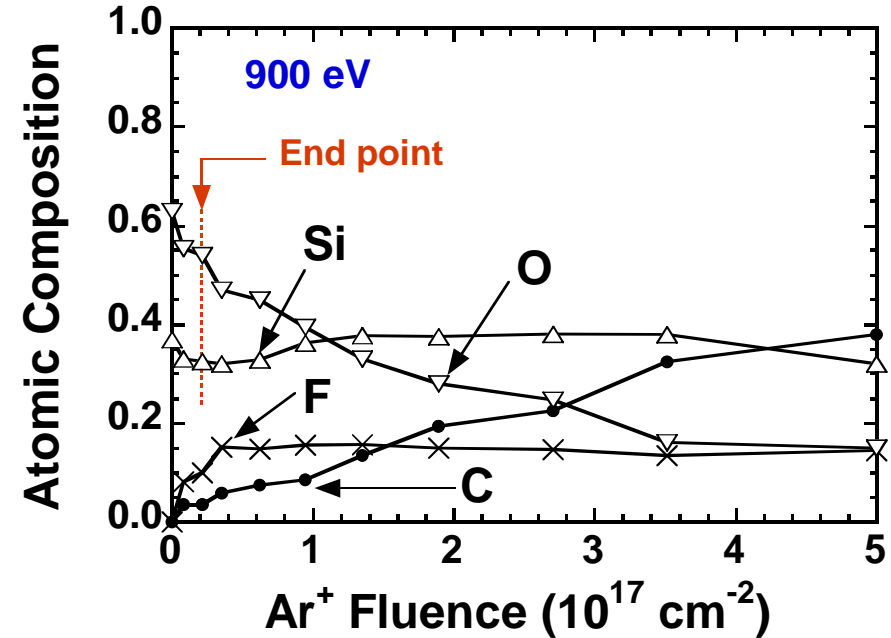
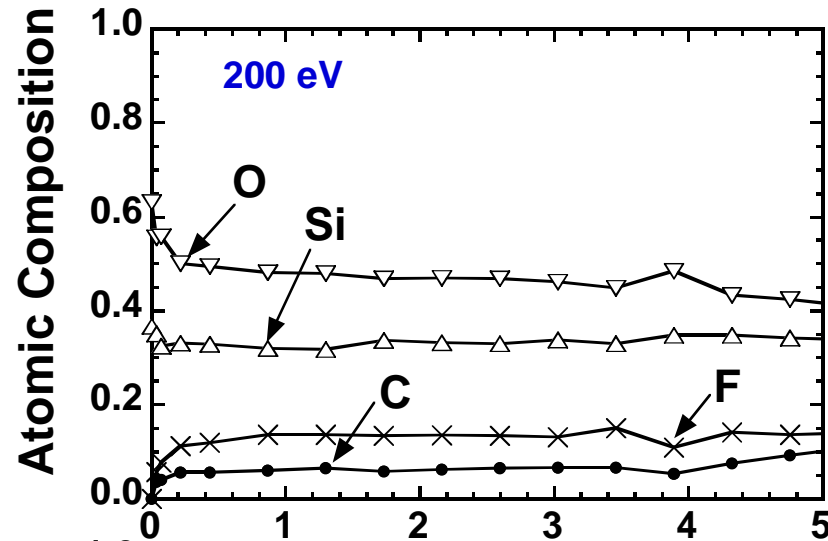
エッチング初期のOの急激な減少、Fの増加



End pointまでのAr⁺フルエンス

$$\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+ < \text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}^+ < \text{Ar}^+$$

C₅F₈/Ar⁺同時照射における表面組成の変化 (イオンエネルギー依存性, R=2.5)



200 eVまでは、エッチング反応が緩やか

300 eVで、エッチング反応を確認

エッチング初期における急激な **O** の減少と **F** の増加



**E=900 eVでは、
最もエッチング反応が促進**

エッチングイールドのAr⁺エネルギー依存性

Ar⁺イオン1個入射したとき、
エッチングされるSiO₂分子の数

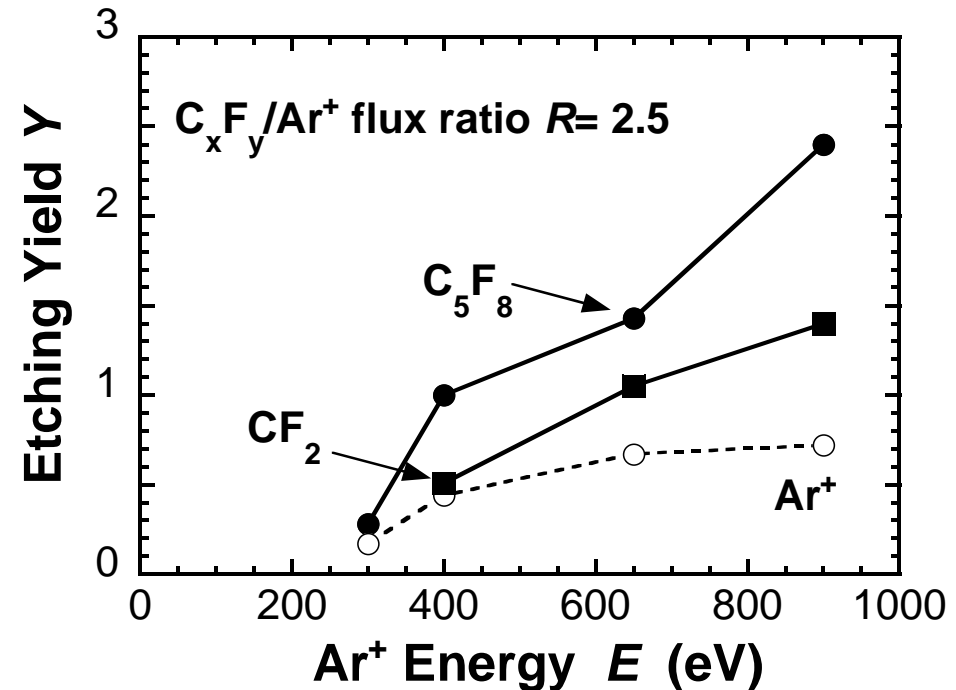
エッチングイールド Y の評価

$$Y = \frac{\rho \cdot d}{\Phi}$$

ρ : SiO₂ number density

d : SiO₂ thickness (20 nm)

Φ : Ar⁺ fluence for SiO₂ removal



Y ...イオンエネルギーと共に増加

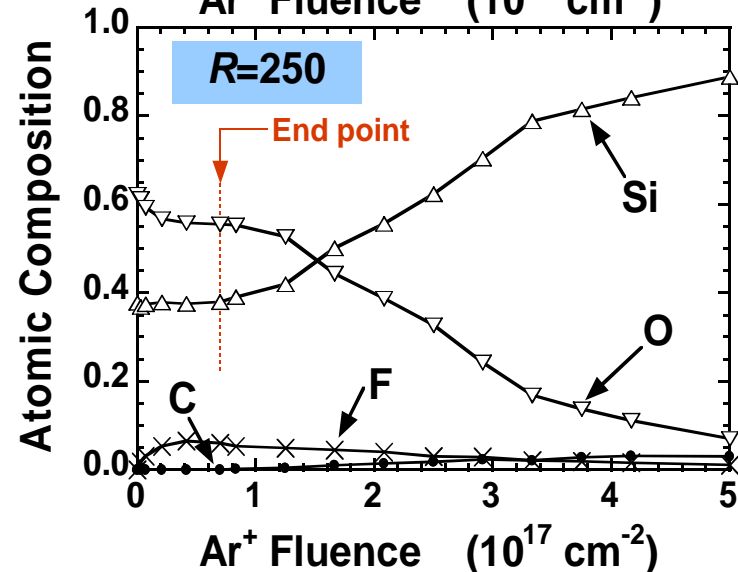
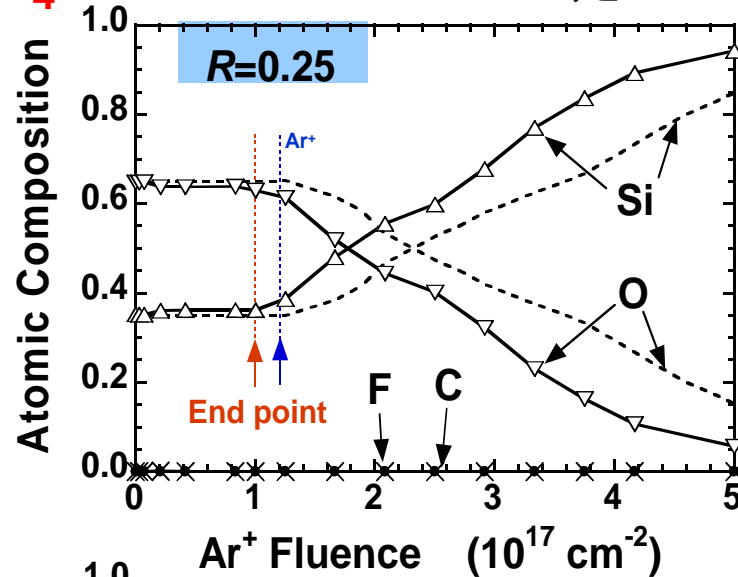
400 eV 以上...エッチング反応の促進

Y ... $C_5F_8 > CF_2 > Ar^+$

分子/Ar⁺フラックス比(R)の表面反応に及ぼす影響

CF₄/Ar⁺およびC₄F₈/Ar⁺照射の場合

CF₄/Ar⁺ E=400 eV 一定



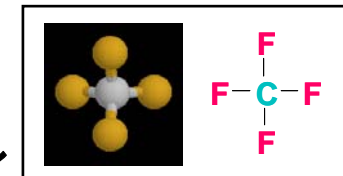
End point までのイオンフルエンス
 同時照射 < Ar⁺ 物理スパッタ
 Rが250の場合 < Rが0.25の場合

CF₄/Ar⁺同時照射

R=0.25の場合 FC膜なし

R=250の場合 Fのみ6%存在

(エッチングが促進)



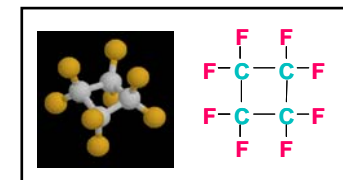
C₄F₈/Ar⁺の場合

R=0.25の場合 FC膜なし

R=280の場合 Cが2%,Fが10%存在

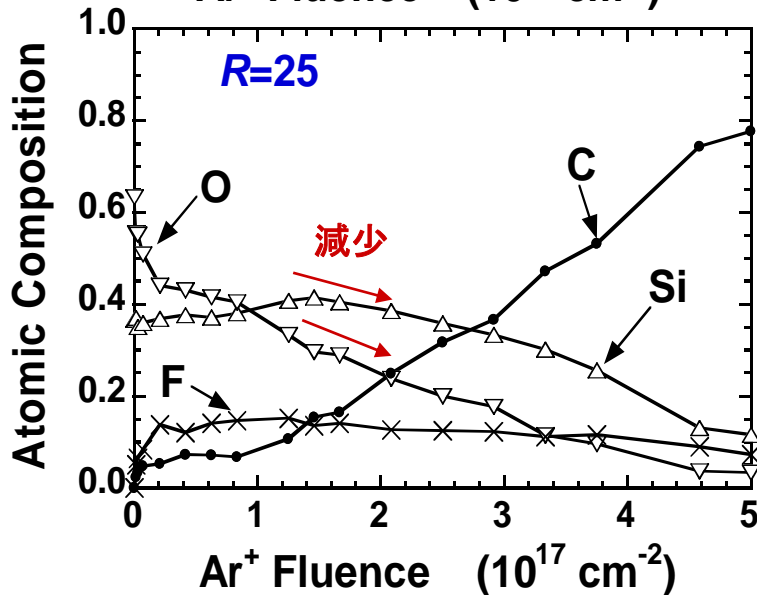
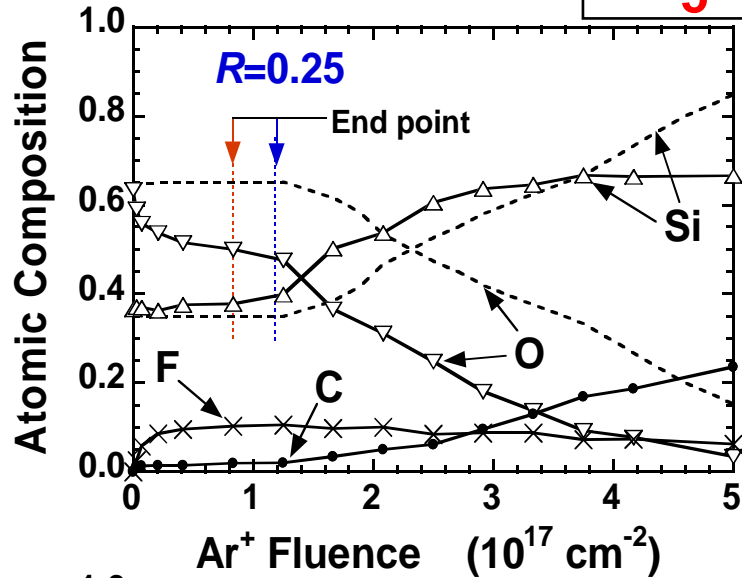
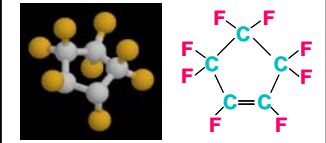
フロロカーボン膜が堆積

(エッチングが促進)

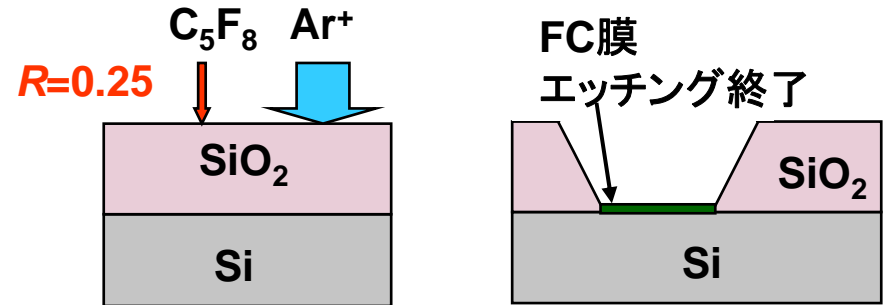


分子/ Ar^+ フラックス比(R)の表面反応に及ぼす影響

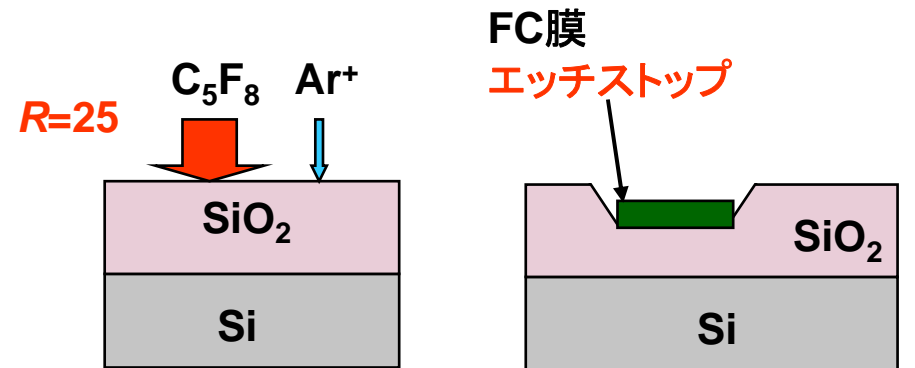
C_5F_8 の場合



フロロカーボン膜の堆積を確認

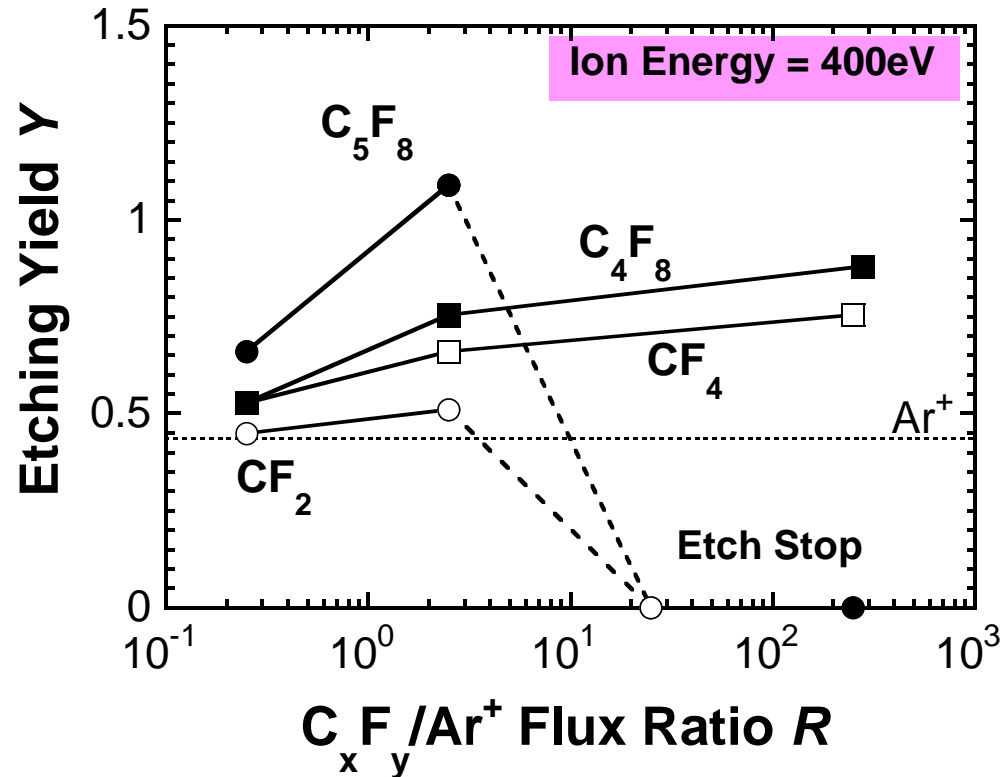


非常に小さなエッチレート → エッチストップ



エッチングイールドのフラックス比依存性 (XPSから評価)

$$Y = \frac{\rho \cdot d}{\Phi}$$

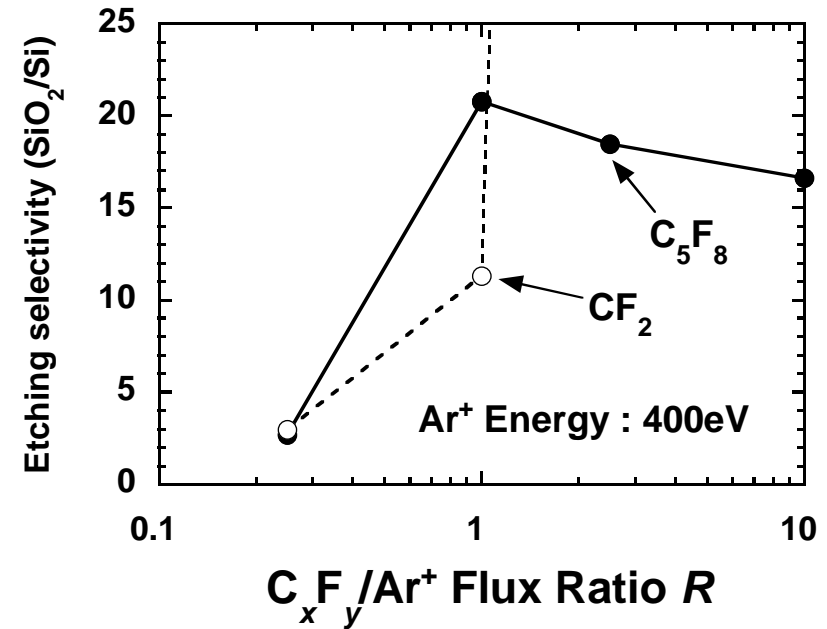
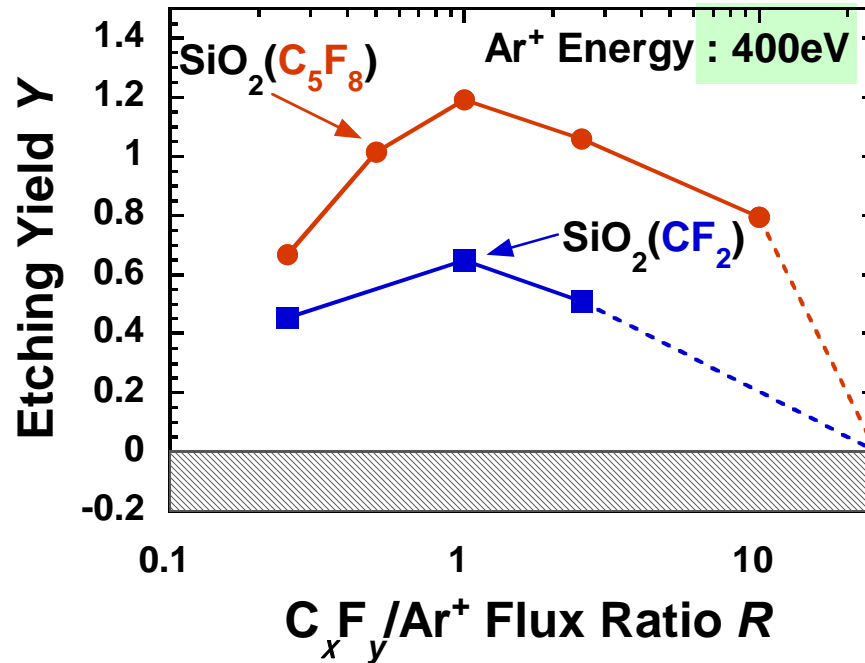


CF₄, C₄F₈ → フラックス比の増加と共に増加

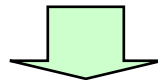
C₅F₈ → フラックス比 ≤ 2.5 : 高エッチングイールド
 ≥ 25 : エッチストップ
 (CF₂/Ar⁺でも同じ)

C₅F₈ → 他の分子と比較してエッチング反応への寄与が顕著

エッチングイールドのフラックス比依存性(段差計による評価)



エッチング深さ と エッチング時間



エッチングイールドの評価

SiO_2 では $R=1$ において最大値となる

Siでは R と共に単調に減少する

選択比

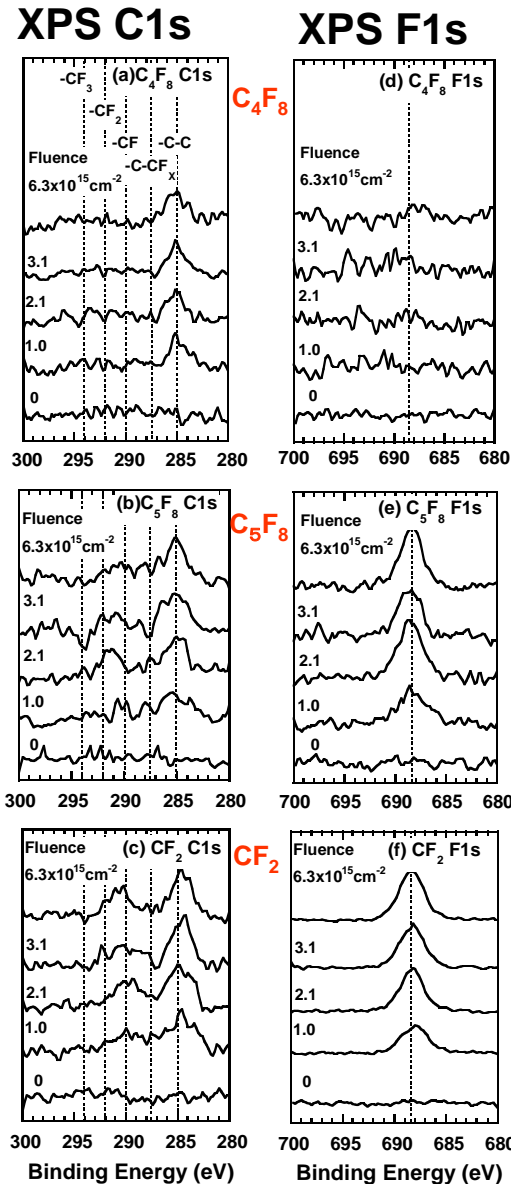
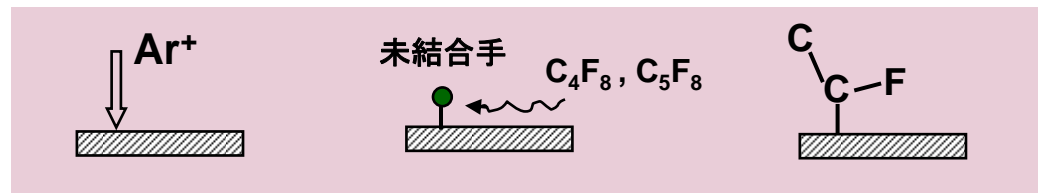
$\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}^+$ では、 $R=1$ において20

SiO_2/Si 選択エッチング

CF_2/Ar^+ では、 $R>1$ において ∞

フロロカーボン分子の表面反応性

400 eVのAr⁺ビームによって前処理し、表面に、未結合手があるSiO₂に分子だけを照射し、XPS分析



C₄F₈

表面上にF原子がない

-C-C結合を、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のフルエンスで確認
しかし、その後のスペクトル形状は変化しない

C₅F₈ , CF₂

表面上にF原子が存在している

明らかにフロロカーボン層が形成されている

エッチング反応への寄与 C₅F₈ > C₄F₈

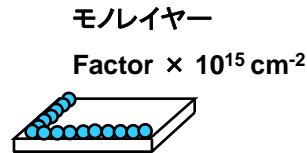
C₅F₈照射による単分子層の形成

2 × 10¹⁵ cm⁻²のまでCとFの元素含有量は等しい

CF₂はFリッチ、C₅F₈はCリッチ

C₅F₈は、4 × 10¹⁵ cm⁻²のフルエンスでほぼ飽和

SiO₂表面に単分子フロロ
カーボン層を形成



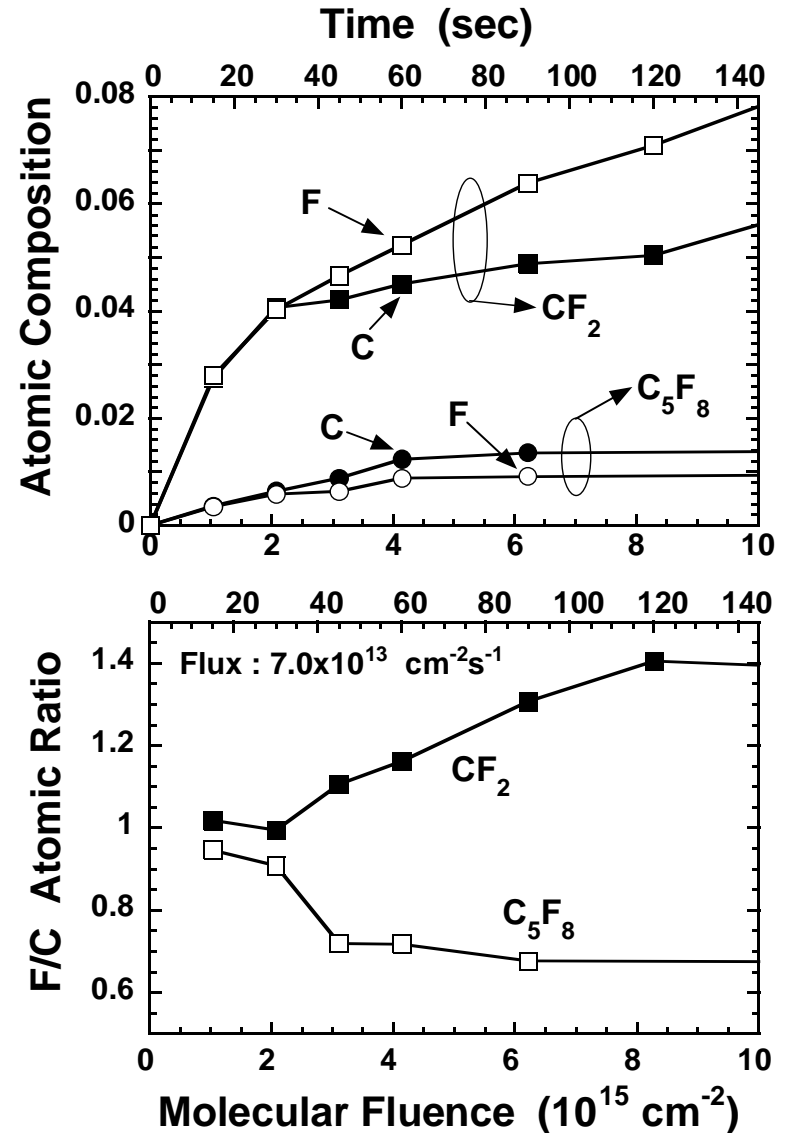
C₅F₈分子の単独照射

CF₂ラジカルと比較できるほどフロロカーボン層を形成

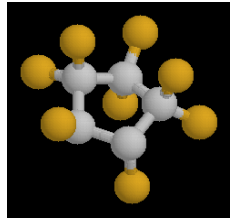
C₅F₈分子のエッチング反応への寄与を示唆

Ar⁺ビームで前処理をしない場合は、膜堆積はない

表面にダングリングボンドがある場合に膜が堆積



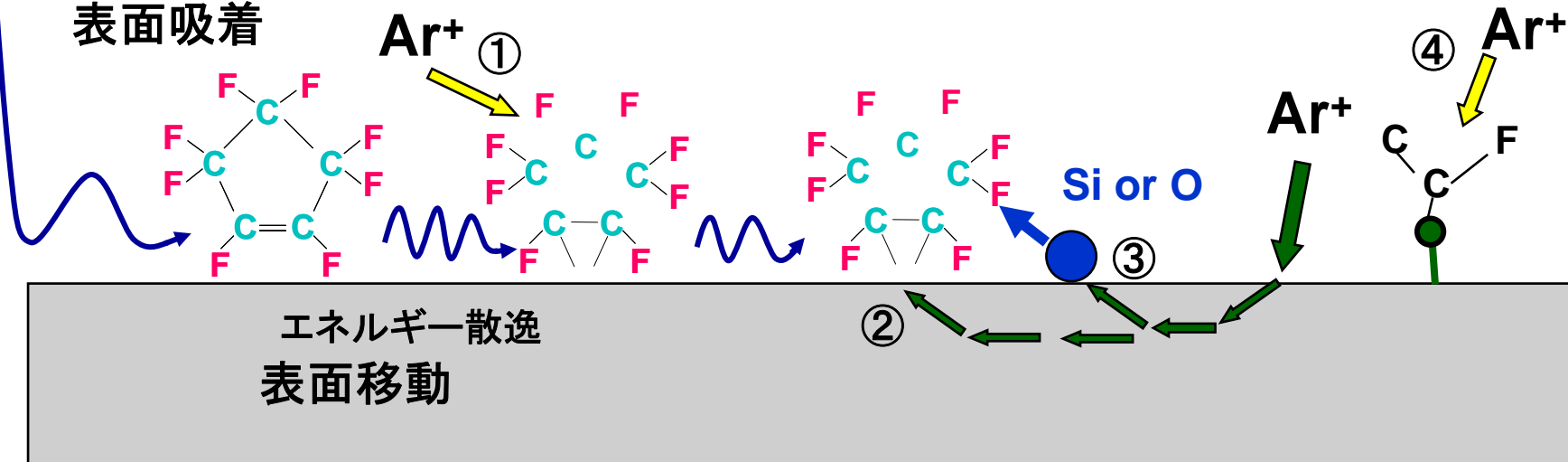
C₅F₈/Ar⁺同時照射における表面反応の考察



C₅F₈分子とArイオンがSiO₂表面に同時に入射するとき起こる物理的・化学的プロセス

- ①アルゴンイオンと吸着C₅F₈分子の直接衝突 → ラジカル生成 → エッチング
- ②アルゴンイオン照射によって誘起された衝突カスケードプロセスで運動エネルギーを得た格子原子(SiやO)と吸着C₅F₈分子の衝突による振動励起 → ラジカル生成 → エッチング
- ③アルゴンイオン衝撃によって内部からはじき出されたSiおよびO原子と吸着C₅F₈分子との衝突 → ラジカル生成 → エッチング
- ④表面の未結合手とC₅F₈分子が反応してFC膜形成 → ラジカル生成 → エッチング

表面吸着



まとめ

プラズマプロセスにおける表面反応過程

特に分子-イオン同時照射における表面反応過程

ビーム実験による基礎実験

● C_xF_y 分子/ Ar^+ 同時照射実験 (SiO_2/Si 選択エッチング)

近年の複雑なフロロカーボン分子利用

フロロカーボン分子そのものによる表面反応過程

最後に....

表面反応過程に関する研究

- プラズマプロセスにおける反応過程の最後の段階
- 照射粒子 表面状態が複雑に絡んだ反応過程

重要でありかつ非常に興味深い研究対象