

Siドライエッチングプロセス向け HBrプラズマ診断技術

Application of Plasma Diagnostic Technologies to HBr Plasma for Si Dry Etching of Semiconductor Devices

野尻 康弘

飯野 大輝

鈴木 啓之

豊田 浩孝

■ NOJIRI Yasuhiro

■ IINO Daiki

■ SUZUKI Keiji

■ TOYODA Hiroataka

近年、半導体デバイスの微細化に伴い、加工プロセス開発の困難度がいっそう増大している。困難化する加工プロセス開発において、エッチング機構を把握することは不可欠である。しかし、シリコン (Si) のドライエッチングプロセスに用いられる臭化水素 (HBr) プラズマ中の活性種 (ラジカル) のプロセス条件依存性やそのエッチング特性との関係に関する報告例は少なく、エッチング機構を十分にモデリングするには至っていない。

東芝は、国立大学法人 名古屋大学と共同で、Siとエッチング反応を引き起こす臭素 (Br) ラジカルの密度測定法を開発した。この測定に加えて、Siの表面分析、及びSiとBrラジカルの表面反応確率の測定に基づいて、HBrプラズマへ酸素 (O₂) を添加した場合のBrラジカル挙動への影響をモデル化した。

With the progressive miniaturization of semiconductor devices in recent years, the development of semiconductor manufacturing processes is becoming increasingly critical. It is necessary to clarify etching mechanisms for accurate process development, but there have been few studies on the dependence of the process conditions on radical behaviors and the relationship to etching characteristics in hydrogen bromide (HBr) plasma for silicon (Si) dry etching.

To elucidate Br radical behavior at the surface of the Si wafer, Toshiba, in collaboration with Nagoya University, has developed plasma diagnostic technologies to measure Br radical density using appearance mass spectrometry. By applying these technologies, we have constructed surface reaction models expressing the Br radical behavior with the addition of oxygen (O₂) to HBr plasma through measurement of the Br radical density, Si surface composition, and surface reaction.

1 まえがき

近年、半導体デバイスでは、高機能化と低コスト化の両立を目指して、プロセスの複雑化や微細化が進み、開発の困難度が増している。困難化するプロセス開発において、プラズマ状態やエッチング機構を理解することはプロセス開発力の強化に向けて重要である。これに対し、酸化シリコン (SiO₂) や窒化シリコン (SiN) の加工に用いられるフッ化炭素 (CF) 系プラズマに関しては、エッチング機構の解明を目的とした多くの研究報告がなされている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、シリコン (Si) のドライエッチングプロセスに用いられる臭化水素 (HBr) プラズマにおける活性種 (ラジカル) のプロセス条件依存性やそのエッチング特性に与える影響に関する報告例は少なく、エッチング機構の解明に向けた現象理解が十分には進んでいない。

そこで東芝は、国立大学法人 名古屋大学と共同で、HBrプラズマにおけるラジカル測定手法やラジカル密度がエッチング特性に与える影響について研究を進めてきた。

ここでは、従来のラジカル密度測定法では困難であったBr (臭素) ラジカルの定量測定を可能にした新しい出現質量分析法について述べた後、この手法やSi表面分析の結果から得られたHBrプラズマでのSiエッチング反応モデルについて述べる。

2 出現質量分析法によるBrラジカル密度の測定

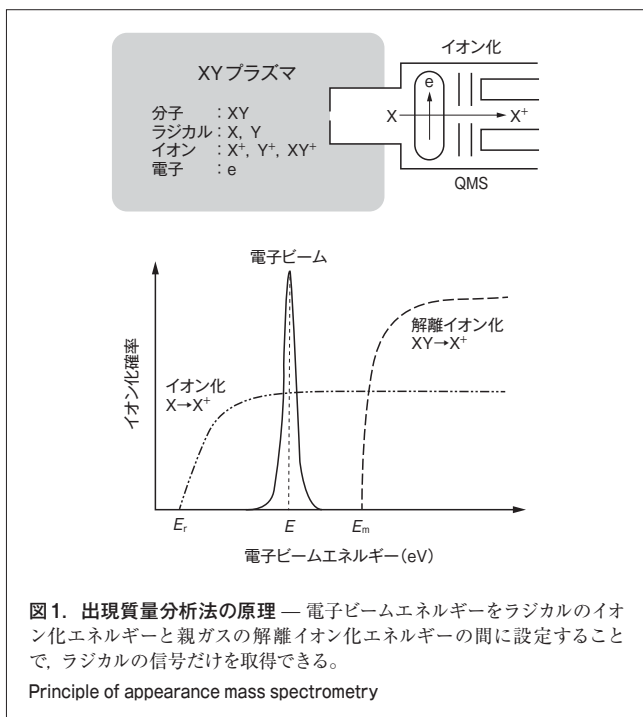
2.1 出現質量分析法

出現質量分析法は、四重極質量分析器 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) を用いてラジカル密度を測定する手法である。QMSでは、ラジカルなどの中性粒子を検出する際、QMS内で電子ビームを照射し、イオン化させた後に質量分析を行う。QMSで電子ビームエネルギーを E と設定したときに得られる出力 $I(E)$ は、中性粒子密度を N としたとき、式(1)で与えられる。

$$I(E) \propto \alpha \beta \sigma(E) N \quad (1)$$

ここで、 $\sigma(E)$ は中性粒子が電子ビーム照射によりイオン化する確率、 α はQMSのオリフィスのコンダクタンスに起因する定数であり、ラジカルの質量の $-1/2$ 乗に比例する。また、 β は電子ビーム電流や二次電子増倍管などQMSの感度に比例する定数である。

図1を用いて、出現質量分析法の原理について述べる。ガス分子XYを用いたプラズマ中には、ガス分子XYや、ラジカルX、Y、イオンX⁺、Y⁺、XY⁺などが存在している。ここでは、ラジカルXの密度を導出する方法について詳細に述べる。



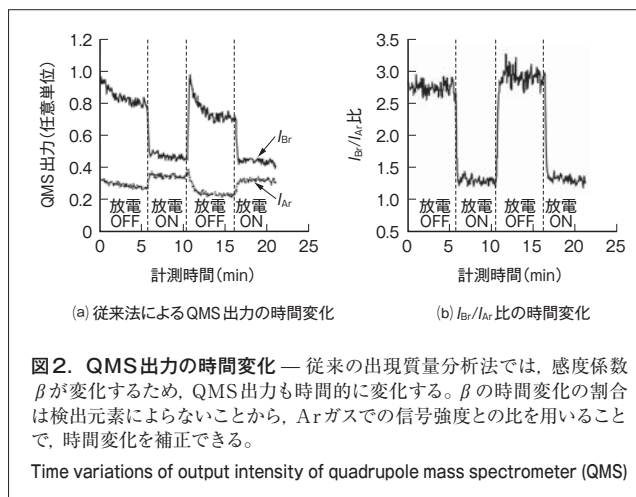
一般に、電子衝突によってラジカルXがX⁺にイオン化する反応 $X+e \rightarrow X^++2e$ (ここで、eは電子) の電子のしきい値エネルギー E_r は、ガス分子XYが解離しX⁺にイオン化する反応 $XY+e \rightarrow X^++Y+2e$ のしきい値エネルギー E_m に比べて小さい。そこで、ラジカルX及びガス分子XYを含むプラズマに対して、QMS内のイオン化用電子ビームエネルギー E_1 を $E_r < E_1 < E_m$ に設定することで、X⁺として得られる信号は $X+e \rightarrow X^++2e$ の反応だけが寄与した信号となる。このときのQMS出力を $I_X^{ON}(E_1)$ とする。一方、放電をOFFした状態では分子XYだけが存在する。この状態で電子ビームエネルギー E_2 を $E_2 > E_m$ に設定し、ガス分子XYがX⁺に解離イオン化して得られるQMS出力を $I_{XY}^{OFF}(E_2)$ とする。このとき式(1)を用いて、それらの比から測定対象のラジカルXの密度 N_X^{ON} は式(2)で与えられる。

$$N_X^{ON} = \sqrt{\frac{M_X}{M_{XY}}} \cdot \frac{I_X^{ON}(E_1)}{I_{XY}^{OFF}(E_2)} \cdot \frac{\sigma_{XY \rightarrow X^+}(E_2)}{\sigma_{X \rightarrow X^+}(E_1)} \cdot N_{XY}^{OFF} \quad (2)$$

ここで、 M_X 、 M_{XY} はそれぞれラジカルX及びガス分子XYの質量、 $\sigma_{X \rightarrow X^+}(E_1)$ はラジカルXがX⁺にイオン化する確率、 $\sigma_{XY \rightarrow X^+}(E_2)$ はガス分子XYがX⁺に解離イオン化する確率、 N_{XY}^{OFF} は放電OFFの状態におけるガス分子XYの密度である。 $\sigma_{X \rightarrow X^+}(E_1)$ 及び $\sigma_{XY \rightarrow X^+}(E_2)$ は文献値を引用し、 N_{XY}^{OFF} はガス圧力から計算できるので、 $I_X^{ON}(E_1)$ 及び $I_{XY}^{OFF}(E_2)$ を測定することで、最終的なラジカルXの密度 N_X^{ON} を算出できる。

2.2 アルゴン添加によるQMS出力の経時変化の補正

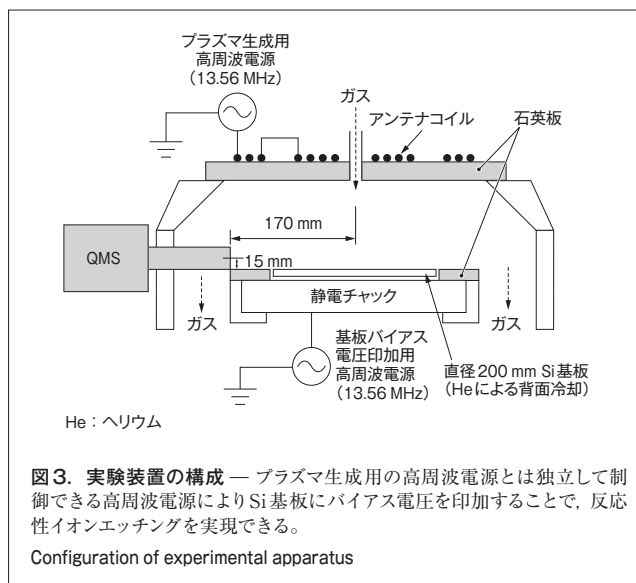
図2(a)の I_{Br} は放電をON/OFFさせながらBrのQMS出力を計測した結果である。放電をOFFさせた時間内では、ガス圧力が一定のため信号は安定するはずだが、QMS出力に



時間変化が観測された。この時間変化は、QMS検出部にBr分子が吸着したことなどにより、感度係数 β が変動したためと考えられる。 β は測定系に依存する定数であることから、時間変化の割合は検出元素にはよらない。そこで反応性の低いアルゴン (Ar) ガスを測定系に微量添加し、BrとArそれぞれのQMS出力 I_{Br} と I_{Ar} の比 (I_{Br}/I_{Ar}) を用いることにより、図2(b)に示すように時間変化を補正できた。放電ON及びOFFにおける I_{Br}/I_{Ar} を式(2)の $I_X^{ON}(E_1)$ 及び $I_{XY}^{OFF}(E_2)$ にそれぞれ適用することで、Brラジカル密度を算出できた。

3 HBrプラズマ中のBrラジカル挙動⁽⁴⁾

HBrプラズマにおけるエッチング機構のモデリングを目的として、図3に示す誘導結合型プラズマエッチング装置を用いてBrラジカル密度の測定を行った。このエッチング装置は、アンテナコイルに印加した高周波電力が石英板を介して装置内に



伝搬することによって、高密度プラズマを生成している。更にプラズマ生成用の高周波電源と独立して、Si基板に印加できる高周波電圧（基板バイアス電圧）により加速したイオンをSi基板に引き込んでエッチングを促進する、反応性イオンエッチングを行うことができる構成になっている。

3.1 Brラジカル密度及びSiエッチングレートの測定

Brラジカル密度の基板バイアス電圧依存性を図4(a)に示す。基板バイアス電圧の増加に伴って、Brラジカル密度の減少が見られた。このBrラジカル密度の減少割合は、O₂添加量の増加に伴って小さくなった。また、O₂添加量が6 sccm (standard cm³/min) の条件では、基板バイアス電圧300 Vを境にしてBrラジカル密度が大きく減少し、より高いバイアス電圧下でその変化が大きくなった。

一方、図4(b)に示すように、エッチングレートはBrラジカル密度とは逆の傾向を示し、O₂添加量の増加に伴ってエッチングレートが低下し、O₂添加量が24 sccmでは、ほとんどエッチングされなかった。

3.2 O₂添加によるSi表面組成への影響

3.1節のBrラジカル密度の測定結果より、Si基板の表面状

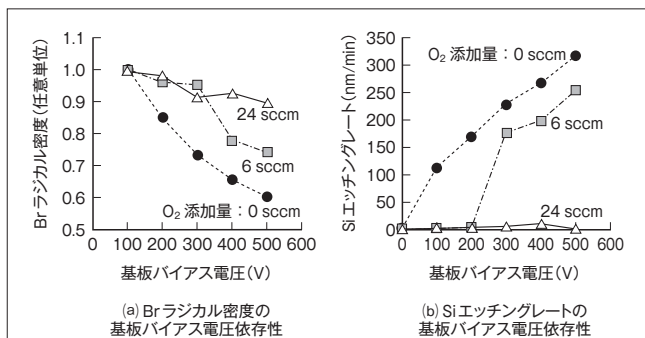


図4. Brラジカル密度及びSiエッチングレートの基板バイアス電圧依存性 — 基板バイアス電圧増加に伴うBrラジカル密度の減少及びSiエッチングレート増加の変化量は、O₂添加により低下した。

Dependence of radical density and Si etching rate on bias voltage of substrates

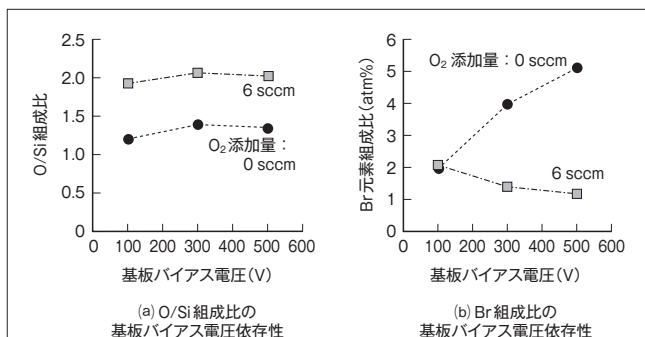


図5. Si表面組成の基板バイアス電圧依存性 — O₂添加によりO/Si組成比の増加及びBr組成比の減少が見られ、Si表面にSiO₂層が形成されていた。

Dependence of Si surface composition on bias voltage of substrates

態がラジカル挙動に影響を与えている可能性が示唆された。そこでX線光電子分光法 (XPS) により、エッチング処理後のSi表面の組成分析を行った(図5)。図5(a)はSi基板表面のO/Si組成比の基板バイアス電圧依存性であるが、O₂添加の有無によらず基板バイアス電圧によるO/Si組成比への影響は小さかった。O₂添加しない条件でも酸素(O)を検出した要因としては、装置内の残留O₂やXPS測定までの間に大気暴露した影響と考えられる。図5(b)はBr元素組成比の基板バイアス電圧依存性である。O₂添加しない条件では、基板バイアス電圧の増加に伴いBr組成が増加しており、Si表面でSiBr_x形成が促進されていた。

一方、O₂添加の条件では、表面のO組成の増加及びBr組成の減少が観測されたことから、Si表面にSiO₂層が形成されていることがわかった。

3.3 O₂添加によるSi表面反応への影響

3.2節では、O₂添加によるSi基板表面状態の変化をXPSにより分析した。この節では、Si基板表面状態のラジカル挙動への影響を調査するため、Brラジカルの寿命とSi基板表面での反応確率のO₂添加量依存性を評価した。Brラジカルの寿命として、放電OFF後にBrラジカル密度が減少していく時間変化から減衰時定数を評価した。また、放電OFF後のBrラジカル密度の減少はSi基板や真空容器壁での表面反応による損失が一因と考えられることから、減衰時定数にSi基板や壁の面積を考慮することにより、Si表面での反応確率を算出した。

測定に用いた装置の概略を図6に示す。図3に示した装置と基本構造は同じであるが、Brラジカルの寿命を測定するために、プラズマ生成用の高周波電源にパルス発生器が接続されており、パルス周期に同期してプラズマ生成用の高周波電源を

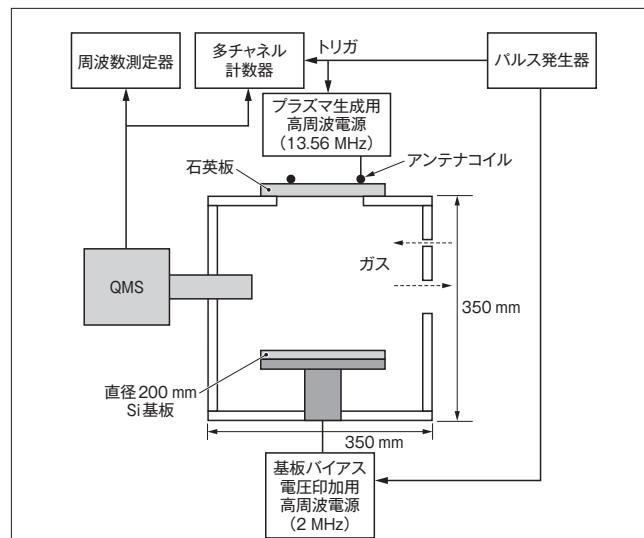
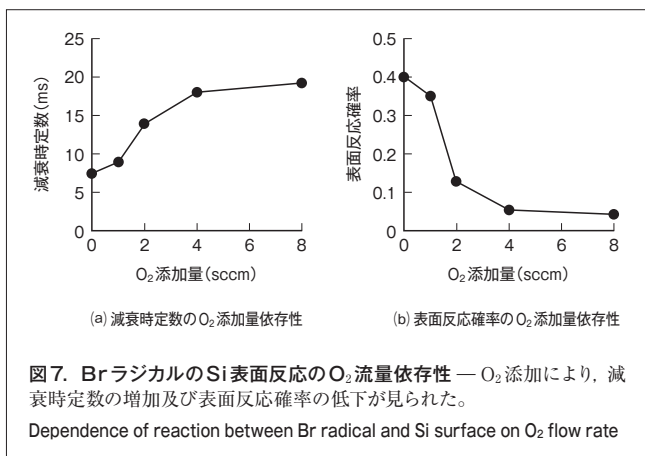


図6. 表面反応測定に用いた装置の構成 — ラジカル寿命を測定するために高周波電源にパルス発生器を接続し、パルス放電プラズマを生成できる。

Configuration of experimental apparatus for investigation of surface reaction

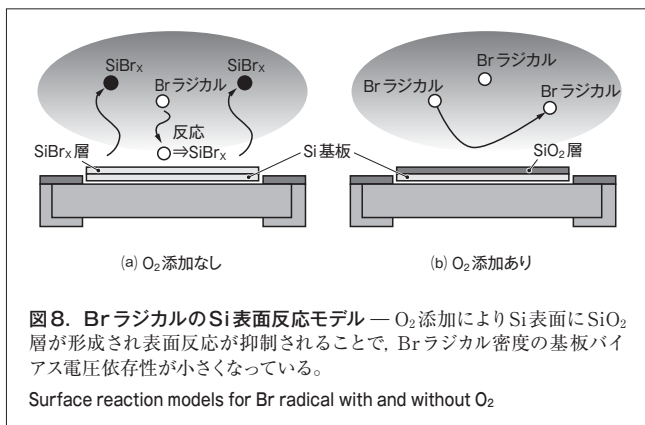


ON/OFFさせてパルス放電プラズマを生成できる。

放電OFF後におけるBrラジカル密度の減衰時定数のO₂添加量依存性を図7(a)に示す。減衰時定数は、O₂添加しない条件では8 ms程度であったが、O₂添加量の増加に伴って増大し、O₂添加量8 sccmでは20 ms程度になった。また、BrラジカルのSi表面での反応確率のO₂添加量依存性を図7(b)に示す。表面反応確率は減衰時定数とは逆に、O₂添加量の増加に伴って減少し、O₂添加量8 sccmでは0.04となった。これらの結果から、O₂添加によりBrラジカルとSiの表面反応が抑制され、Brラジカルの寿命が延びていることがわかる。

3.4 表面反応モデル

一連の評価結果に基づいて構築したHBrプラズマによるSiエッチングの表面反応モデルを、図8に示す。HBrプラズマ中では、BrラジカルがSi表面で反応してSiBr_x層が形成され、エッチングが進行していく。O₂を添加しない場合、BrラジカルのSi表面での反応確率が高くエッチングが進行するため、Brラジカルが消費されてその密度が低下する。一方、O₂を添加するとSi表面にSiO₂層が形成されるため、Si表面での反応確率、すなわちエッチングレートが低下することでBrラジカルが消費されず、その密度も維持されたと考えられる。また、基板バイアス電圧を印加しイオン照射した場合には、O₂添加してもエッ



チングを進めることが可能になったが、これは表面のSiO₂層がイオン照射により除去されたことによると考えられる。

4 あとがき

Ar添加によりQMS出力の時間変動を補正する出現質量分析法を開発した。この手法を用いたBrラジカル密度測定、XPSによるSi表面状態分析、及びBrラジカル減衰時定数やSi表面での反応確率測定を行い、Si表面でのBrラジカル挙動に対するO₂添加の影響をモデル化した。

今回は基礎的な反応系での表面反応モデルを構築したが、実際のエッチングプロセス開発にあたっては、パターン加工時の反応も統合してモデル化する必要があるため、表面反応は更に複雑になる。そこで当社は、高精度なエッチングプロセス開発と並行して、一連の表面反応の統合モデルの構築に向けた取組みも進めている。

文献

- (1) Wormhoudt, J. Radical and molecular product concentration measurements in CF₄ and CH₄ radio frequency plasmas by infrared tunable diode laser absorption. *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 3, 1990, p.1722 - 1725.
- (2) Magane, M. et al. Measurements of the CF Radical in DC Pulsed CF₄/H₂ Discharge Plasma Using Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1990, p.L829 - L832.
- (3) Hikosaka, Y. et al. Spatial Distribution and Surface Loss of CF₃ and CF₂ Radicals in a CF₄ Etching Plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1993, p.L353 - L356.
- (4) Iino, D. et al. Influence of Oxygen Addition and Wafer Bias Voltage on Bromine Atom Surface Reaction in a HBr/Ar Inductively Coupled Plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 2013, p.11NC01-1 - 11NC01-6.



野尻 康弘 NOJIRI Yasuhiro

生産技術センター プロセス研究センター。
薄膜プロセスの開発に従事。応用物理学会会員。
Process Research Center



飯野 大輝 IINO Daiki

セミコンダクター&ストレージ社 ディスクリット半導体事業部
先端ディスクリット開発センター主務。薄膜プロセスの開発に従事。応用物理学会会員。
Discrete Semiconductor Div.



鈴木 啓之 SUZUKI Keiji, Ph. D.

生産技術センター プロセス研究センター主任研究員、博士(工学)。電子デバイスのシミュレーション技術及びプロセスの開発に従事。応用物理学会会員。
Process Research Center



豊田 浩孝 TOYODA Hirotaka, Ph. D.

名古屋大学工学部 大学院工学研究科教授、工博。
プロセスプラズマ源の開発、及びプロセス反応過程の解析に従事。応用物理学会会員。
Nagoya University