

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301  
 研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21340169  
 研究課題名 (和文) ナノスケールのプラズマ微細加工技術開発のためのプラズマ・固体表面相互作用の研究  
 研究課題名 (英文) Plasma-Surface Interactions for Nanometer-scale Plasma Etching Processes  
 研究代表者  
 斧 高一 (ONO KOUICHI)  
 京都大学工学研究科・教授  
 研究者番号：30311731

研究成果の概要 (和文)：半導体集積回路デバイス作製などに不可欠のプラズマを用いた微細加工 (プラズマエッチング) における、微細パターン底面・側壁のナノスケールの微小な形状異常や寸法誤差、特に、ナノスケールの表面ラフネス (凹凸) について、プラズマ・プロセス実験と数値シミュレーション (モンテカルロ法をベースとした独自の原子スケールセルモデル、分子動力学法) を駆使して、発現機構を解析・モデル化し、その制御法を考察した。

研究成果の概要 (英文)：As integrated circuit device dimensions continue to be scaled down, increasingly strict requirements are being imposed on plasma etching technology, including the precise control of profile, critical dimension, and roughness. Atomic- or nanometer-scale surface roughness has become an important issue to be resolved in the fabrication of next-generation nanoscale devices, because the roughness at the feature bottom and sidewalls affects the variability for gate or channel lengths and thus the variability in transistor performance. We have studied the formation of surface roughness during Si etching in Cl-based plasmas, through comparing experiments with numerical simulations of plasma-surface interactions and feature profile evolution on nanometer scale, using our own atomic-scale cellular model (ASCeM) and a classical molecular dynamics (MD) simulation.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2010 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：電離気体工学，プラズマ物性工学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ加工，プラズマ化学，表面・界面物性，半導体超微細化，超微細加工形状，プラズマエッチング，反応生成物，表面ラフネス

## 1. 研究開始当初の背景

(1) プラズマを用いた微細加工 (プラズマエッチング) 技術は、半導体集積回路デバイス (LSI) 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。しかし、その科学・技術の進歩の必要性は、LSI デバイスの素子や回路パターンの細かさの年次

進展からみても明らかである。

(2) 半導体プロセスのプラズマエッチングにおいて最も微細な (高精度な) 加工を求められるのが、トランジスタにかかわるプロセス (ゲート加工，トレンチ分離形成) である。例えば 10 nm パターンのゲート加工において

許容される側壁形状の加工寸法精度 (マスクと加工パターンとの寸法差) は 1 nm 以下とナノの領域になり, 原子数個分ほどの原子層レベルの加工制御が必要となる. さらに, ゲート電極の主エッチング終了後のオーバーエッチングに際し, 厚さ 2 nm 以下と薄い下地ゲート絶縁膜を削らない高選択性も求められ, 許容されるゲート絶縁膜のエッチング深さは 0.2 nm 以下と, 原子一層の加工制御が必要となる.

(3) このように, 10 nm レベルのプラズマエッチングには, 原子 1 個~数個の原子層レベルの加工精度が求められ, 加工技術としてはトップダウン加工の限界に近く, 経験と勘にたよる技術開発だけでは達成できず, 基礎的なプラズマ・表面相互作用の研究と, それにもとづく実用技術研究が不可欠である.

## 2. 研究の目的

プラズマ加工プロセスにおけるプラズマ・表面相互作用の現象解明と機構モデル構築をナノレベルで行う. 具体的には,

(1) 表面ラフネス形成機構の解明と制御法の創出: プラズマエッチングにおいて基板表面に生じるナノスケールのラフネス (凹凸) とプラズマ特性との相関関係を明らかにして, 表面ラフネスの形成機構を解明する. さらに, 得られた知見をもとに, 表面ラフネス抑制に至るプラズマ制御法を創出する.

(2) エッチング反応生成物の電荷状態の解明: プラズマエッチングにおいて生じる反応生成物に関して, 電荷を有する生成物が存在するかどうか探索する. 従来, エッチング反応生成物は中性の原子・分子として取り扱われているが, 生成物にイオンが含まれるとした場合のエッチング特性 (エッチング速度, 加工形状など) への影響を考察する.

(3) ナノスケールのプラズマ・表面相互作用の機構モデル, および高精度微細加工プロセス開発指針の構築: 上記(1),(2)の結果をもとに, これまで知られるプラズマ・表面相互作用の機構モデルを改訂し, ナノスケールのプラズマ・表面相互作用の高精度モデルを構築する. さらに, その制御方法を創出し, 高精度エッチング加工プロセス構築に資する.

## 3. 研究の方法

プラズマと加工プロセスの両者について, 実験とシミュレーション両手法を用いて解析することにより (プラズマ診断・シミュレーション, 表面診断・シミュレーション, 微細加工形状観察・シミュレーション), プラズマナノ加工にかかわるプラズマ・表面相互作用

の機構解明とともに, そのモデル構築をはかる. 具体的には,

(1) プラズマ・プロセス実験: 種々のプラズマ診断 (四重極質量分析, プローブ, マイクロ波干渉, 発光分光, 赤外吸収分光), 表面診断 (赤外吸収分光, 原子間力顕微鏡/AFM), および加工形状観察 (走査型電子顕微鏡/SEM) を駆使して, プラズマ特性 (プラズマパラメータ, 基板表面に入射する反応粒子のエネルギー・フラックス), 表面状態 (反応・堆積・酸化層), 微細加工特性 (加工形状・寸法, 表面ラフネス) の間の相関関係を系統的に調べて明らかにする.

(2) 加工形状シミュレーション: 独自の原子スケールセルモデル (ASCeM) を用いた加工形状シミュレーションと, 上記(1)の実験データとを比較して解析することにより, 微細加工特性に至る機構解明をはかる. この ASCeM モデルは, 計算領域 (シースから微細パターン構造内までの空間, および基板表面・内部) を原子サイズ (2.7 Å) に分割し, 微細構造内の粒子輸送, 基板表面での粒子の反射・侵入, および入射粒子と基板原子の反応過程を, モンテカルロ (MC) 法をベースに計算するものであり, 加工形状のみならず, 表面反応層・堆積層の構造と化学組成, および表面ラフネスも再現できる特徴を有する. さらに, ASCeM モデルを, これまでの二次元から三次元に拡張して, 微細加工特性のより高精度な再現をはかる. また, ASCeM とプラズマ粒子シミュレーション (PIC/MC) との融合により, プラズマからシースを通過して基板表面に入射する反応粒子の速度分布が加工特性に及ぼす影響を考察する.

(3) 古典的分子動力学 (MD) シミュレーション: これまでの MD シミュレーションの表面スケールを 2 倍拡張するとともに (32×32 Å → 70×70 Å), イオンのみならず中性ラジカルの入射も考慮して, より実際のプラズマエッチングの状況に近いモデルを構築する. このような大規模 MD シミュレーションと, 上記(1)の実験データ, および, (2)の ASCeM シミュレーションとの比較・解析により, 微細加工特性に至る機構の原子レベルでの解明をはかる.

## 4. 研究成果

(1) 表面ラフネスのイオン入射エネルギー依存性: 図 1 に, 誘導結合型 (ICP) Cl<sub>2</sub> プラズマによる Si エッチングについて, 基板バイアスパワー ( $P_{rf}$ ) に対する依存性を示す. 図には, エッチング後の Si 表面の AFM 像と SEM 像を, AFM 像から求めた表面の二乗平均平方根粗さ (RMS), エッチング速度 (ER), および基板ステージの直流自己バイアス電

圧 ( $V_{dc}$ ) とともに示している。バイアスパワー  $P_{rf}$ 、すなわち基板へのイオン入射エネルギー ( $E_i$ ) の増大とともに、 $ER$  は増大する。一方、ラフネス  $RMS$  は、 $P_{rf} = 50 \text{ W}$  程度まで増大するものの、さらに  $P_{rf}$  を増大して  $E_i$  が高くなると  $RMS$  は少し減少することがわかる。このような、ラフネスのイオン入射エネルギー依存性 ( $RMS$  vs  $E_i$ ) の知見は、本研究によってはじめて得られた。

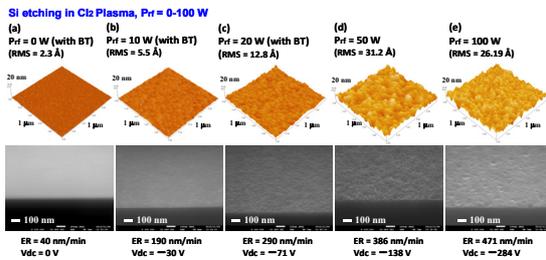


図 1.  $\text{Cl}_2$  プラズマによる Si エッチングにおける表面ラフネス。基板バイアスパワー  $P_{rf}$  (イオン入射エネルギー  $E_i$ ) の増大とともに増大し減少する。

(2) 表面ラフネスの表面反応抑制種の添加量依存性: 図 2 に、ICP- $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  プラズマによる Si エッチングについて、表面反応抑制種 ( $\text{O}_2$ ) の添加量 ( $[\text{O}_2]$ ) に対する依存性を示す。図 2 の特性は、図 1 と同じである。反応抑制種添加量  $[\text{O}_2]$  の増大とともに、 $ER$  は減少する。一方、ラフネス  $RMS$  は、2%  $[\text{O}_2]$  程度まで増大するものの、さらに添加量  $[\text{O}_2]$  が増大すると  $RMS$  は減少することがわかる。このような、ラフネスの表面反応抑制種の添加量依存性 ( $RMS$  vs  $[\text{O}_2]$ ) の知見は、本研究によってはじめて得られた。

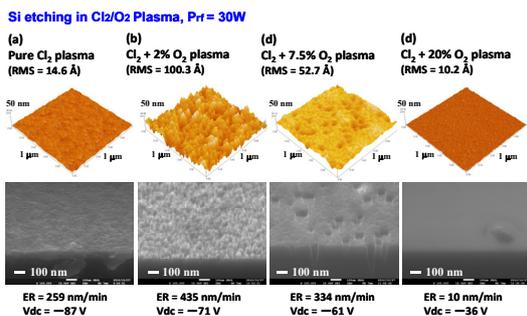


図 2.  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  プラズマによる Si エッチングにおける表面ラフネス。表面反応抑制種の添加量  $[\text{O}_2]$  の増大とともに増大し減少する。

(3) 二次元 ASCeM モデル (ASCeM-2D) によるラフネスの再現: 図 3 に、 $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  プラズマによる Si エッチングに関して、ASCeM-2D モデルを用いた形状シミュレーションを示す。反応抑制種  $\text{O}_2$  の添加量 ( $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0$ ) が増大すると、エッチング速度  $ER$  は減少するが、パターン底面のラフネスは、増大→減少し、上記(1)の実験結果と一致する。このような、ラフネスのイオン入射エネルギー依存性のモデルシミュレーションによる再現ははじめてである。

ラフネスの反応抑制種添加量依存性のモデルシミュレーションによる再現ははじめてであり、表面の局所酸化 (表面に新たに生じたマイクロマスク) と、微小ラフネスの局所凹凸 (局所微細構造) 表面でのイオン散乱による局所増大エッチングとの相乗効果により、表面ラフネスが形成・発達することが明らかになった。

$\text{Cl}_2/\text{O}_2$  plasma ( $E_i = 100 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 100$ )

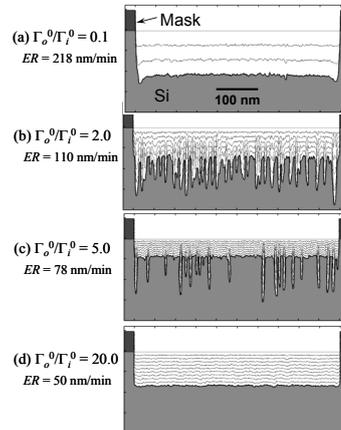


図 3.  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  プラズマによる Si エッチング (図 2) に関する ASCeM-2D シミュレーション ( $E_i = 100 \text{ eV}$ )。

しかし、上記(1)の実験 (ラフネスのイオン入射エネルギー依存性) の再現は、ASCeM-2D モデルでは不十分/不可能であり、プラズマエッチングにおけるナノスケールのラフネスの統一的再現にむけて、新たに図 4 に示す三次元 ASCeM-3D モデルの研究開発を行った。

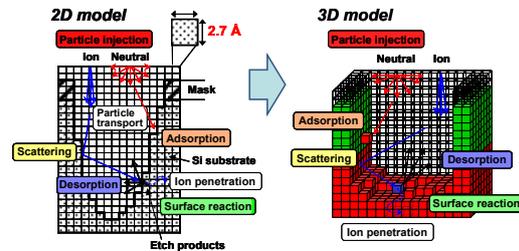


図 4. 二次元 (2D)、三次元 (3D) 原子スケールセルモデル (ASCeM) の模式図。

(4) 三次元 ASCeM モデル (ASCeM-3D) によるラフネスの再現: 図 5 に、 $\text{Cl}_2$  プラズマによる Si エッチングに関して、ASCeM-3D モデルを用いた形状シミュレーションを示す。二次元 (ASCeM-2D) → 三次元 (ASCeM-3D) への拡張において、特に、局所凹凸表面での表面垂線の取り方に工夫を要する。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  $ER$  は増大するが、パターン底面のラフネスは、増大→減少し、上記(1)の実験結果と一致する。このような、ラフネスのイオン入射エネルギー依存性のモデルシミュレーションによる再現ははじめてである。

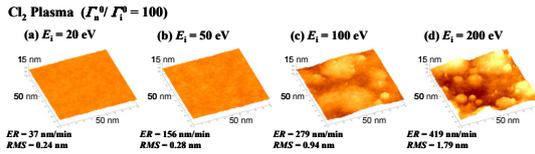


図5.  $\text{Cl}_2$  プラズマによる Si エッチング (図1) に関する ASCeM-3D シミュレーション ( $E_i = 100 \text{ eV}$ ).

ASCeM-3D により, ASCeM-2D では対応できなかった表面ラフネスのイオン入射エネルギー依存性を再現できるようになり, 表面ラフネス形成・発達は, 微小ラフネスの局所凹凸 (局所微細構造) 表面でのイオン散乱が決定的要因であることが明らかになった (初期のマイクロラフネスが局所エッチングにより拡大).

(5) エッチング実験と ASCeM-3D モデルシミュレーションとの比較: 図6に, ICP- $\text{Cl}_2$  プラズマによる Si エッチング実験により得られた Si,  $\text{SiO}_2$  エッチング速度  $ER$  と, Si 表面ラフネス  $RMS$  の基板バイアスパワー  $P_{rf}$  に対する依存性を, ASCeM-3D によるシミュレーション結果とともに示す (実験データの一部は図1と, またシミュレーション結果の一部は図5と同じ). ここで,  $E_i = V_p - V_{dc}$  は, プラズマ電位  $V_p$  と基板ステージの直流自己バイアス電圧の測定値から求めたイオン入射エネルギーを表す. バイアスパワー  $P_{rf}$  の増大 (すなわち  $E_i$  の増大) とともに, ①エッチング速度  $ER(\text{Si})$ ,  $ER(\text{SiO}_2)$  は増加し, Si/ $\text{SiO}_2$  エッチング選択比  $ER(\text{Si})/ER(\text{SiO}_2)$  は低下 ( $\infty \rightarrow 2.8$ ) すること, 一方, ②Si 表面粗さ  $RMS$  は,  $P_{rf} \approx 75 \text{ W}$  ( $E_i \approx 200 \text{ eV}$ ) あたりまでは増加するが,  $P_{rf} > 75 \text{ W}$  ( $E_i > 200 \text{ eV}$ ) では減少すること, がわかる.

実験と ASCeM-3D シミュレーションによって得られた  $ER(\text{Si})$ ,  $RMS$  を比較すると,

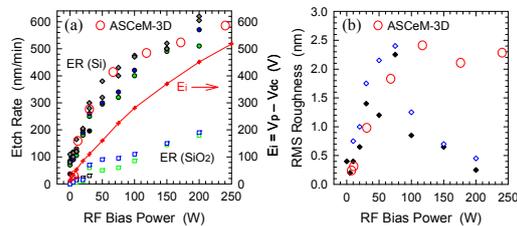


図6.  $\text{Cl}_2$  プラズマによる Si エッチングに関する実験と ASCeM-3D シミュレーションとの比較. エッチング速度 ( $ER$ ) と表面ラフネス ( $RMS$ ) の基板バイアスパワー  $P_{rf}$  (イオン入射エネルギー  $E_i$ ) に対する依存性.

ASCeM-3D は,  $ER(\text{Si})$  vs  $P_{rf}$  (or  $E_i$ ) の相関関係を定量的に再現している. 一方,  $RMS$  vs  $P_{rf}$  (or  $E_i$ ) の関係は, 低いイオンエネルギー領域  $E_i < 300 \text{ eV}$  ( $P_{rf} < 100 \text{ W}$ ) では再現するが, 高

いイオンエネルギー  $E_i > 300 \text{ eV}$  ( $P_{rf} > 100 \text{ W}$ ) では実験とずれが生じている. 高いイオンエネルギー領域でのラフネスの再現は, 今後の課題として残る.

(6) 大規模 MD シミュレーション: 図7に,  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  プラズマによる Si エッチングに対応する MD シミュレーションの一例を示す. ビーム粒子として  $\text{Cl}^+$  イオン ( $E_i = 100 \text{ eV}$ ) を, Si(100) 基板表面に垂直に入射するとともに, 1 個のビーム粒子入射ごとに, ラジカル/イオン入射フラックス比  $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0$ ,  $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0$  に応じた個数の Cl, O 原子 ( $E_i = 0.1 \text{ eV}$ ) を表面に垂直に入射する. 図において, ①O 原子が最表面近くにとどまること, ②表面凹凸の凸部に O が集中していること, が原子レベルでわかり, これまでエッチング実験で得られている知見と矛盾しない. このような大規模 MD シミュレーションを用いた原子スケール/ナノスケールのエッチング形状や表面ラフネスの再現が, 今後期待できる.

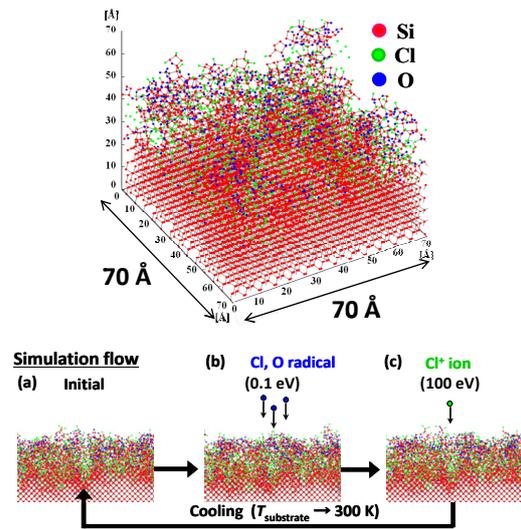


図7.  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  プラズマによる Si エッチングに関する大規模 MD シミュレーション ( $\text{Cl}^+$  イオン:  $E_i = 100 \text{ eV}$ ; Cl ラジカル:  $E_n = 0.1 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_n^0/\Gamma_i^0 = 100$ ; O ラジカル:  $E_o = 0.1 \text{ eV}$ ,  $\Gamma_o^0/\Gamma_i^0 = 1$ ).

(7) エッチング反応生成物の電荷状態: 塩素系プラズマ ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3/\text{O}_2$ ,  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ ) による Si と  $\text{HfO}_2$  エッチングについて, ICP プラズマと電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを用いて, エッチング速度  $ER$  の基板バイアスパワー  $P_{rf}$  (ひいてはイオン入射エネルギー  $E_i$ ) 依存性を系統的に調べた. ここで, Si 基板は共有結合性,  $\text{HfO}_2$  基板はイオン性結合性を有する. 実験の結果, 電荷を有する反応生成物形成の可能性を示唆する特性 ( $P_{rf}$  or  $E_i$  の増大とともに  $ER$  が正 (エッチング)  $\rightarrow$  負 (堆積) に遷移) は, 極めて堆積が顕著な ECR- $\text{BCl}_3$ ,

ECR-BCl<sub>3</sub>/Ar プラズマによる HfO<sub>2</sub> エッチングにおいてのみ得られることが明らかになった。基板表面から脱離する反応生成物の組成(イオン, ラジカル)を四重極質量分析を用いて調べたが, いずれの条件においても顕著な差異は観測されなかった。さらに, エッチング表面反応過程を現象論的表面反応速度モデルにより解析し, 電荷を有する反応生成物を仮定した場合のエッチング速度への影響を考察した。エッチング反応生成物は, 従来, 中性の原子・分子として取り扱われているが, 生成物にイオンが含まれるかどうかの決定的検証は, 今後の課題として残る。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) H. Tsuda, H. Miyata, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: “Three-dimensional Atomic-scale Cellular Model and Feature Profile Evolution during Si Etching in Chlorine-based Plasmas: Analysis of Profile Anomalies and Surface Roughness”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011), pp. 08JE06-1~6. [査読有]
- (2) Y. Takao, K. Matsuoka, K. Eriguchi, and K. Ono: “Particle Simulations of Sheath Dynamics in Low Pressure Capacitively Coupled Argon Plasma Discharges”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011), pp. 08JC02-1~6. [査読有]
- (3) H. Tsuda, M. Mori, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: “Atomic-scale Cellular Model and Profile Simulation of Si Etching: Analysis of Profile Anomalies and Microscopic Uniformity”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010), pp. 08JE01-1~4. [査読有]
- (4) 斧 高一: “先端エッチングプロセスのモデリングと体系化”, *化学と工業*, **61** (2010), pp. 457-465. [査読無]
- (5) K. Ono, H. Ohta, and K. Eriguchi: “Plasma-surface interactions for advanced plasma etching processes in nanoscale ULSI device fabrication: A numerical and experimental study”, *Thin Solid Films*, **518** (2010), pp. 3461-3468. [査読有]
- (6) H. Fukumoto, I. Fujikake, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: “Plasma chemical behavior of reactants and reaction products during inductively coupled CF<sub>4</sub> plasma Etching of SiO<sub>2</sub>”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18** (2009), pp. 045027-1~17. [査読有]
- (7) H. Fukumoto, K. Eriguchi, and K. Ono: “Effects of Mask Pattern Geometry on Plasma Etching Profiles”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, (2009), pp. 096001-1~10. [査読有]
- (8) T. Nagaoka, H. Ohta, K. Eriguchi, and K. Ono: “Numerical Study on Si Etching by

Monoatomic Cl<sup>+</sup>/Br<sup>+</sup> Beams and Diatomic Br<sub>2</sub><sup>+</sup>/Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>/HBr<sup>+</sup> Beams”, *Jpn. J. App. Phys.*, **48** (2009), pp. 070219-1~3. [査読有]

[学会発表] (計 17 件)

- (1) 斧 高一: “高誘電率 (High-*k*) 材料のドライエッチング”, 応用物理学会 2011 年 (平成 23 年) 秋季 第 72 回学術講演会, 2011 年 8 月 30 日, 山形大学 (山形市). [招待講演]
- (2) K. Ono: “Plasma-surface interactions in plasma etching processes for nanometer-scaled microelectronic devices”, 63rd Annual Gaseous Electronics Conference (GEC2010) and 7th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-7), 2010 年 10 月 7 日, Paris, France (フランス, パリ市). [招待講演]
- (3) K. Ono: “Plasma-surface interactions in plasma etching of high-*k* dielectrics and metal electrode materials”, 10th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST2010) and 23rd Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM23), 2010 年 7 月 5 日, Jeju, South Korea (韓国, 済州島). [招待講演]
- (4) K. Ono: “Plasma Nano-Surface Engineering for Advanced Gate Etch Process in ULSI Device Fabrication”, 7th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2009), 2009 年 9 月 23 日, Busan, South Korea (韓国, 釜山市). [招待講演]

[図書] (計 2 件)

- (1) 斧 高一: “High-*k* 膜のドライエッチング”, 「次世代ナノエレクトロニクスにおける絶縁超薄膜技術と膜・界面の物性科学」, (エヌ・ティー・エス社, 2012), 第 5 編, 第 4 章, pp. 1~14. [分担執筆, 印刷中]
- (2) 斧 高一, 江利口 浩二: “高誘電体/電極材料エッチング技術”, 「2009 半導体テクノロジー大全」, (電子ジャーナル社, 2009), 第 4 編, 第 4 章, 第 4 節, pp. 299-305. [分担執筆]

[その他]

ホームページ等

<http://www.propulsion.kuaero.kyoto-u.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

斧 高一 (ONO KOUICHI)  
京都大学工学研究科・教授  
研究者番号: 30311731

##### (2) 研究分担者

江利口 浩二 (ERIGUCHI KOJI)  
京都大学工学研究科・准教授  
研究者番号: 70419448