



ガスプラズマによるSi及びSiO₂膜のエッチング

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小山, 聡, 梶原, 義則, 南條, 淳二, 野村, 滋, 原, 進一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3679

ガスプラズマによる Si 及び SiO₂ 膜のエッチング

小山 聡・梶原義則・南条淳二・野村 滋・原 進一

Gas Plasma Etching of Si and SiO₂ Films

Satoshi Koyama, Yoshinori Kajiwara, Junji Nanjo, Shigeru Nomura
and Shin-ichi Hara

Abstract

The dependence of etching depth on the positions and on the quantity of materials to be etched, for plasma etching, has been investigated. When N identical wafers of silicon are etched simultaneously, the etching depth is subject to the following experimental formula $D = 9600N^{-0.79}(\text{\AA})$, where D is etching depth and N is the number of identical wafers. It has been shown that for uniform etching of all wafers, spaces between wafers need over 2.5 cm.

Plasma etching characteristics of anodically oxidized silicon and thermally grown silicon dioxide are studied compared with the conventional chemical etching. Etching rate of anodically oxidized silicon in plasma etching is smaller than that of the thermally grown silicon dioxide, but in chemical etching, this relation becomes reverse. It has been suggested that the presence of the water molecules and OH radicals in the anodic oxide films prevents the role of fluorine radicals (F^*) in plasma.

I. ま え が き

最近の半導体工業は LSI の製造から超 LSI の製造へと移行しようとしている。そのための技術が次々と開発されており、パターンを微細化する為の電子ビーム露光技術や選択的エッチングをする為のドライエッチング処理技術も開発の課題の 1 つとなっている⁽¹⁾。ドライエッチング処理技術は従来のウェットエッチング処理技術に対して多くの利点を有しており⁽²⁾、マスク製造プロセスや Si₂N₄ 膜エッチングプロセス等において、すでに一部実用化されている。ドライエッチングにはプラズマ方式、スパッタ方式、イオン方式がある。プラズマ方式では、フロン系（一般には CF₄ を使用する）ガスを使用し、Si のエッチングはガス中でプラズマ励起されたフッ素ラジカル (F^*) が Si と反応し、SiF₄ ガスとなることから達成されると考えられている。現在、ガスクロマトグラフィーや質量分析器等でその反応機構や反応生成物の解析が進められているが、まだ明確にはされていない。また、プラズマを発生させる条件や発生させる方式、チャンバーの形、ガスの種類によりエッチング特性が変わることが知られている⁽³⁾⁽⁴⁾。

そこで、本研究ではフロン 14 ガス (CF₄) を用いて、多数の基板を均一にエッチングする条件をガスの流れを観察し求めた。また、シリコン熱酸化膜はオーバーエッチのストッパーと

して重要な働きをすることが知られているが、本研究では陽極酸化膜についてのエッチング特性を調べ、熱酸化膜の場合と比較し検討した。

II. 実験方法

II-1 試料準備

基板は全て Si p-n-n⁺ エピタキシャル (III) 面のものである。エッチングされる Si はエッチングする前に脱イオン水、メチルアルコール、トリクロロエチレン、メチルアルコールの順に3回ずつ洗浄し、最後にフッ酸処理をした。酸化膜についてはこの Si 基板を以下に示す3つの方法で生成した。

II-1-A 陽極酸化膜

電解液として、テトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) に硝酸カリウム (KNO₃) を加えて 0.04 規定としたものを使用し、電解液中の含水量をカール・フィッシャー水分測定器で測定した。酸化は電流密度 3 mA/cm² の定電流法により行ない、形成電圧 300 V まで膜成長させた。膜厚は 1750 Å である。

II-1-B 水蒸気による熱酸化膜

開管法で蒸留水温度を約 35°C とし、キャリアガスに窒素ガスを用い、流量 100cc/min を用いて熱酸化膜を形成した。形成温度 1000°C、形成時間 3 時間で膜厚は 1800~2300 Å であった。

II-1-C 乾燥酸素による熱酸化膜

水蒸気による熱酸化と同様に開管法で行ない、酸素ガスを濃硫酸に通し水分を除去した後、炉心管に 580cc/min の流量で流した。形成温度 1050°C、形成時間 3 時間で膜厚は 1800~2500 Å となった。

II-2 エッチング及びエッチングの深さ測定

プラズマエッチング装置は東京応化製の PM-ES であり、装置及びチャンバーの構造は図 1 のようになっている。石英でできているチャンバーの内に規則的に穴のあいたアルミニウム管が挿入された二重管励起形である。これはチャンバーの外側からかけられる電界をシールドし、アルミニウム管の小孔からガスが均一に流れ込むことを目的としたものである。印加電力の使用周波数は 13.56 MHz である。ポートは基板の面を電界に対して垂直になるように固定するこのことができ

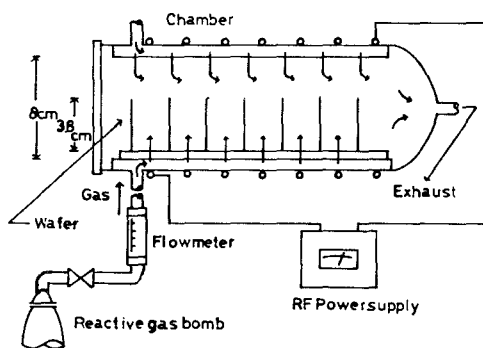


Fig. 1 Schematic of gas plasma etching system

る。基板を固定するボートの溝は 43 個あり、各溝は 5 mm 間隔に刻まれている。シリコン基板のエッチングの深さはフォトレジストを塗布して、エッチングを阻止した部分とエッチングされた部分との段差を干渉顕微鏡によって測定した。酸化膜のエッチング特性は酸化膜の膜厚を本研究室で試作されたエリプソメーターにより測定し、エッチング前後の膜厚測定からエッチングの深さを計算している。基板上の膜厚測定位置は 1 枚の基板のエッチング深さ分布を調べる以外は基板の中央にとった。

III. 実験結果及び考察

III-1 反射電力特性

プラズマエッチング装置の最も効率の良い作動条件を調べるには反射電力特性を求める必要がある。チャンパーにはパワーコントロールで調整された高周波電力がかかるが、実際にチャンパーに供給される電力は高周波電力からロス分の反射電力を引かなければならない。従ってガスを効率良くプラズマ化するには反射電力が小さいほど良い。図 2 には、各印加電力におけるチャンパーのガス圧対反射電力の関係を示す。印加電力が増加するに従い反射電力の最小値はガス圧の高い方に移動し、値も小さくなっている。この結果からエッチング条件として、印加電力を 200 W、ガス圧を 0.25 Torr とする条件を採用することにした。以後の実験は全てこの条件である。

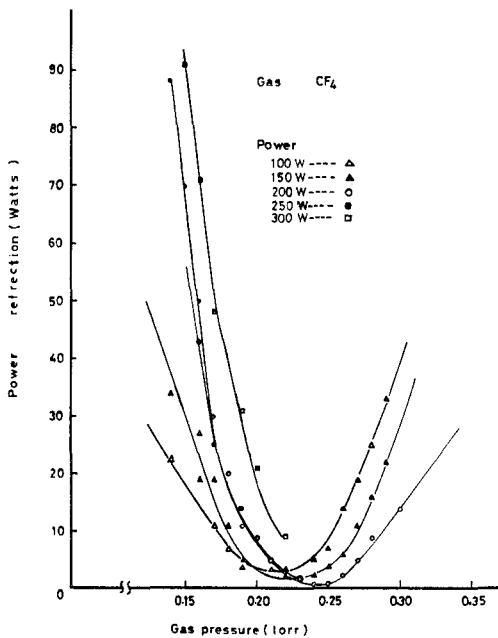


Fig. 2 Power reflection vs. gas pressure

III-2 基板枚数を変えた場合のエッチング特性

チャンパー内でガスのプラズマ化により発生する F* の量はガス圧に対応した一定な値

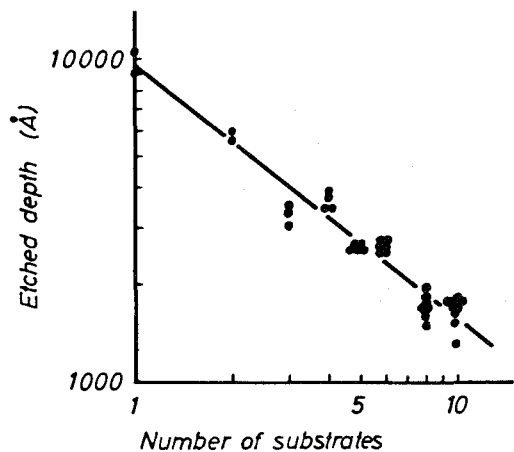


Fig. 3 Freon-14 gas plasma etching for Si : 200 Watts, 0.25 Torr, 10 minutes

を持つと考えられる。従ってチャンパーに負荷する基板が増加すれば、エッチング量はそれだけ減少することが予想される。図3はそれぞれの枚数に対して、その基板をチャンパー内に均等に配置し、エッチングしたときのものである。エッチングの深さは基板の枚数に対して対数的に減少している。この直線を式で書き表わすと次式のようになる。

$$D = 9600 N^{-0.79}$$

ここでDはエッチングの深さ (Å) であり、Nは基板の枚数である。基板の面積をSとすると単位面積当たりのエッチングの深さD'は

$$D' = D/NS = (9600/S) N^{-1.79} \quad (\text{Å}/\text{cm}^2)$$

となる。これより基板の単位面積と反応するF*の量は基板枚数の1.79乗で減少することが明らかになった。

III-3 基板間隔を変えた場合のエッチング特性

ガスを使用する限り基板付近のガスの流れはエッチングに重要な役割を果たす。従って、互いの基板間の距離やポート上の基板の位置もエッチング特性の重要な要因と考えられる。そこで3枚の基板を用意し、先ずZone Iの場合(図4), 基点に先頭の基板を置き図5の如く2枚目、3枚目の基板の間隔を拡げてエッチングをしたときの特性を調べた。次に同様な方法でII, III, IVの各Zoneについても調べた。結果は図6, 7, 8, 9に示す。

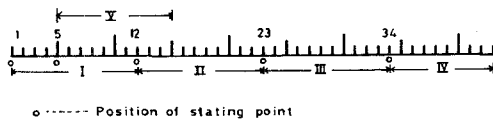


Fig. 4 Distribution of Zone in holder

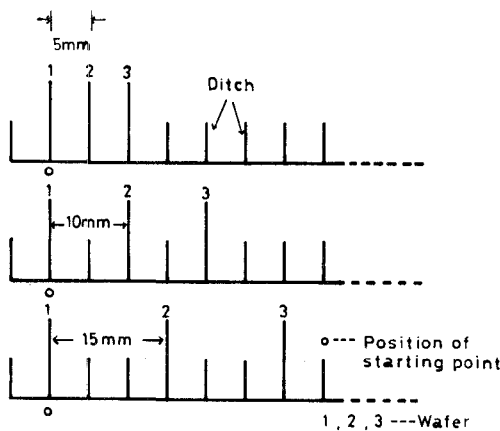


Fig. 5 How to set up wafer in holder

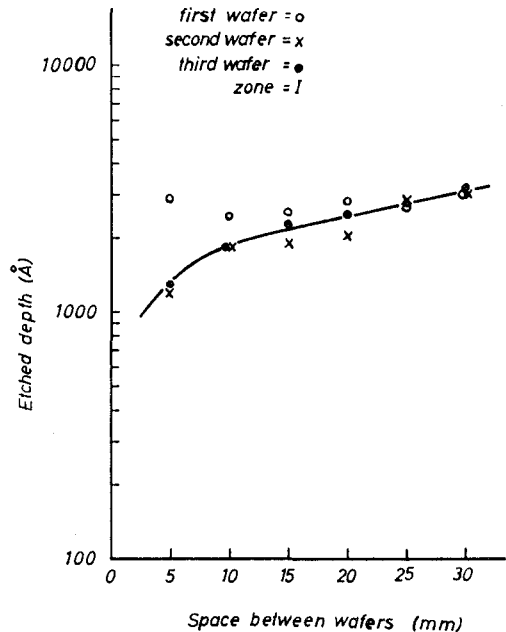


Fig. 6 Etched depth for Si wafer on zone I
Measurement position = A (Refer Fig.10)

各 Zone とも基板間隔が増加するのに伴い、エッチング深さは指数関数的に増加している。多数の基板を一度にエッチングする場合、先頭の基板は通常 Zone I 内に配置されることを考慮すれば、基板間隔を 2.5cm 以上にすれば十分均一にエッチングされる。先頭の基板については基板間隔を拡げてもエッチングの深さには大きな差はない。これらのことより、基板と反応する F* は基板間隔が狭いと手前の基板によりガスの流れが防げられ基板の裏側あるいは次の溝にある基板の表面への回り込みが少なくなり、またチャンパー周辺部からの基板間への入り込みも同様に少なくなる。一方間隔が拡がるにつれて基板の影響が薄れ、各基板の単位面積当たりと反応する F* の量は一定量に近づくと考えられる。

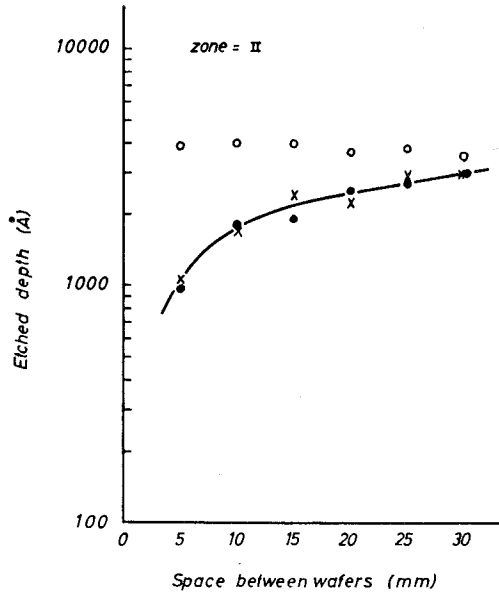


Fig. 7 Etched depth for Si wafer on zone II
Measurement position = A

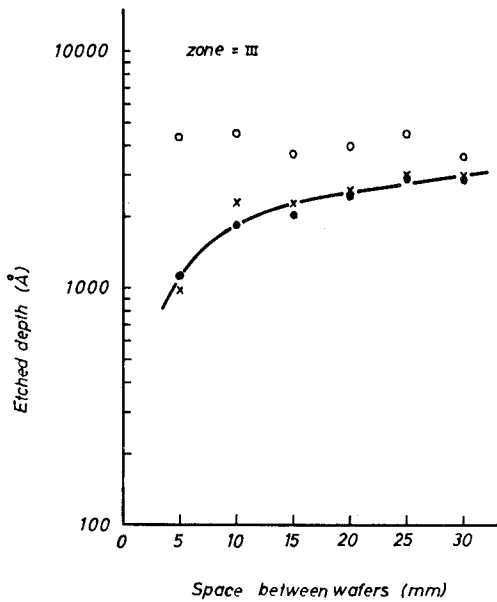


Fig. 8 Etched depth for wafer on zone III
Measurement position = A

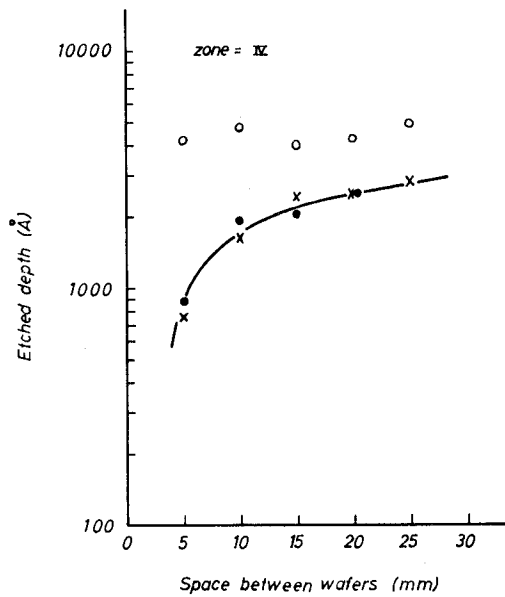


Fig. 9 Etched depth for wafer on zone IV
Measurement position = A

III-4 基板の位置を変えた場合のエッチング特性

次に Zone I, II に重複する Zone V を設け (図 4), 基板 3 枚を用いて先頭基板を Zone V の基点に置き, 基板間隔を 2.5cm としてエッチングした。この結果と前実験の同間隔のエッチングデータを加えて, 各 Zone の基点に置かれた先頭基板のデータと 2, 3 枚目のデータに 2 分しプロットしたのが図 10 と図 11 である。先頭基板のエッチングの深さはチャンバーの奥に配置されるにつれて大きな値をとる。2, 3 枚目の基板ではエッチングの深さはポート上の Zone の場所に無関係に均一にエッチングされている。また一枚の基板内でのエッチング深さの分布は上部 (D) が最もエッチングされ, 中央部 (A) 及び下部 (B) が最もエッチングされず, 右端 (C), 左端 (E) がこれらの中間となっている。ガスが円筒管内で流れるとき, その流れは中央部が最も速く円筒の側面付近が最も遅いと考えられる。ポート上に基板を設置した場合, 使用した基板では基板上部がチャンバーの中央付近に位置していることからこのような結果が得られたものと思われる。

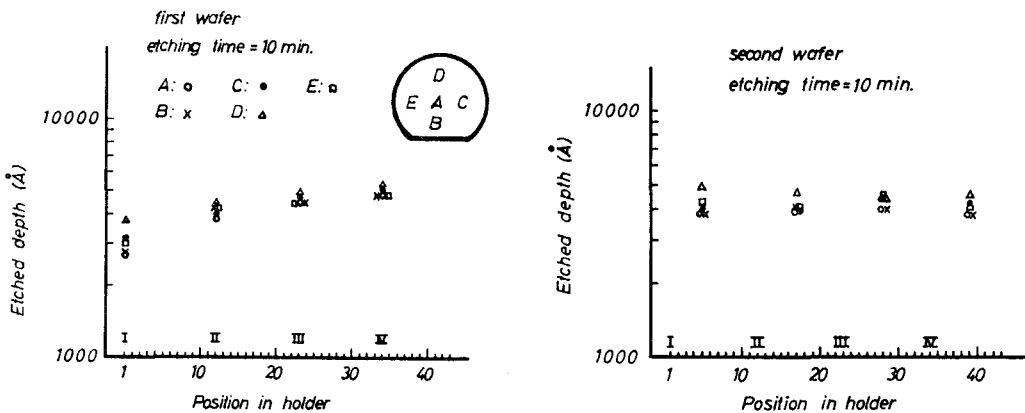


Fig.10,11 Etching characteristic for each position on water by etching three Si wafers in each zone of holder, Space between wafers = 2.5 cm

III-5 シリコン陽極酸化膜及び熱酸化膜のエッチング特性

陽極酸化膜, 水蒸気による熱酸化膜, 乾燥酸素による熱酸化膜を 2 枚ずつ用意し, 計 6 枚と定めそれらの基板間隔を 2.5cm とし先頭基板を図 4 の Zone V の基点に合わせてエッチング特性を調べた。その結果を図 12 に示す。またこれらの酸化膜のプラズマによるエッチ速度と緩衝エッチ液による化学的エッチの場合のエッチ速度を表 1 に示す。

赤外吸収特性でシリコンと酸素の非対称伸縮振動によって起こる 1100cm^{-1} の吸収帯で, ピーク位置は無水陽極酸化膜では 1030cm^{-1} , 熱酸化膜では 1080cm^{-1} であると報告されている⁽⁵⁾。よって, シリコンと酸素との結合エネルギーは無水陽極酸化膜の方が熱酸化膜より小さいことからエッチ速度は無水陽極酸化膜の方が大きくなると予想された。それは膜中の水分子や

Table. 1 Etch rate
Buffer etch solution 10cc HF
(58%)
100cc NH₄F solution (1 Pound
NH₄F/680cc H₂O)

	Plasma Etching	Buffer Etching
Anodic SiO ₂ (0wt%)	16.5 Å/min	8.8 Å/sec
Wet SiO ₂	18.9 Å/min	7.3 Å/sec
Dry O ₂ SiO ₂	24.5 Å/min	6.8 Å/sec

OH 基の量が多ければ多いほど膜の緻密性が悪くなり上記の赤外特性に示されるようにシリコンと酸素の結合エネルギーも小さく化学エッチングがされやすくなるためである。し

かし、結果は全く逆になっている。陽極酸化膜や水蒸気による酸化膜はこの水分子や OH 基が膜中ばかりでなく、膜表面にも高濃度に水分子や OH 基が存在していると考えられている⁽⁶⁾。水蒸気による酸化膜では当然これら水分子や OH 基が存在すると考えられるが、陽極酸化膜の場合使用した電解液でも最低 0.24%の水を含んでいることがわかり、また熱酸化膜は均質であるのに対し陽極酸化膜は多層構造であることから、多量の水分子や OH 基が存在し、これらが化学エッチの速度を速めている。これに対してガスプラズマエッチングの場合、これら水分子や OH 基が F* を消費し、またシリコンとの反応を遅らせているものと思われる。

IV. ま と め

本研究により次のことがわかった。

IV-1 ガスの流れ

ボート上で基板の位置を変化させたときのエッチング特性と 1 枚の基板上的エッチングの深さ分布より、ガスの流れはチャンパーの中央部が最も速く側面部で最も遅くなる。また基板付近のガスのみだれ方は、ガスの基板裏側への回り込みやチャンパー側面からくるガスの為、非常に複雑である。これらガスのみだれによる基板同志のエッチング深さの不均一性を防ぐには、基板間の距離を 2.5cm 以上にする必要があることがわかった。

IV-2 フッ素ラジカルと水分子, OH 基

3 種類のシリコン酸化膜のガスプラズマエッチング特性において、水分子や OH 基を多量に含む陽極酸化膜が他の 2 種類の熱酸化膜よりエッチングが遅いことから、陽極酸化膜のガスブ

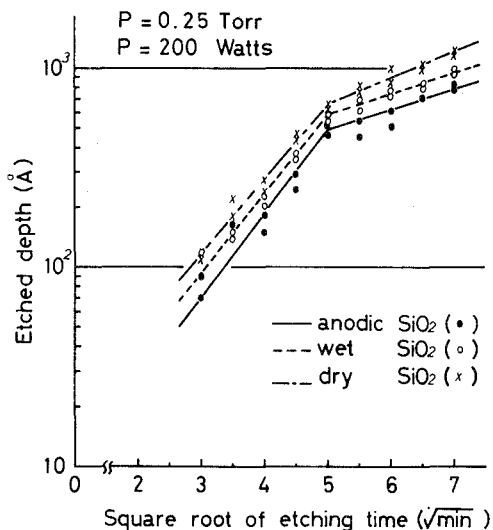


Fig. 12 Etched depth vs. Etching time

ラズマエッチングではF*が水分子やOH基によって消費され、その為にエッチング量が他の熱酸化膜より減少するのではないかと考えられる。

今後、上記の考察をさらに深めるにはチャンバーの模形を作りガスの流れを観察したり、陽極酸化膜中の含水量を変えた場合のエッチング特性を調べる必要があると思われる。

(昭和53年5月20日受理)

文 献

- 1) 神野清勝・松元保男・猪股末吉：電気化学 **44**, (3) 204 (1976)
- 2) 阿部東彦・西岡久作・小宮啓義：電子通信学会技術研究報告 SSD-76-7 (1976)
- 3) 堀池靖浩・柴垣正弘：電子材料 **15**, (2) 48 (1976)
- 4) 園部幸夫・榎本龍弥：電子材料 **14**, (2) 58 (1975)
- 5) K. Sato: J. Electrochem. Soc. **117**, (8) 1065 (1970)
- 6) 南条淳二・野村 滋・原 進一：電子通信学会技術研究報告 CPM 73-49 (1973-07)