

2周波容量結合型プラズマによる
モールドイング下でのSi深堀エッチングの
形状発展モデリング

平成20年度

濱岡 福太郎

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 MEMS 技術	1
1.2.1 Si-MEMS プロセス	3
表面マイクロマシニング	3
バルクマイクロマシニング	5
1.2.2 Deep-RIE 技術	5
Cl 原子によるエッチング	6
F 原子によるエッチング	7
Cl系およびF系プラズマによるSiエッチングの比較	8
Bosch Process	10
クライオ Deep-RIE	12
1.2.3 複合プロセス	14
1.2.4 MEMS の光学系への応用	15
Deep-RIE 技術の SiO ₂ エッチングへの応用	16
1.2.5 マイクロスケールエッチングにおける課題・問題点	16
LSI と MEMS の相違点	16
Plasma Molding	19
SOI ウエハのエッチングとノッチング	22
1.3 Si 貫通電極	23
1.4 プラズマデザインツール — VicAddress	24
1.5 Deep-RIE 形状発展シミュレーションの概要	26
1.6 本研究の目的および概要	28
第2章 理論	30
2.1 緩和連続モデル (RCT Model)	30
2.1.1 ボルツマン方程式	30
2.1.2 スウォームパラメータ	30

2.1.3	有効電界緩和式	31
2.1.4	数密度連続式	33
2.1.5	運動量緩和式	34
2.1.6	Poisson 方程式	35
2.2	数値解法	35
2.2.1	時間の離散化	35
2.2.2	移流拡散方程式に対する数値解法	37
	Patankar 差分	38
2.2.3	Poisson 方程式の数値解法	41
	誘電緩和時間	41
2.2.4	数値解法上の制約条件のまとめ	42
第 3 章	SF₆/O₂ 2f-CCP のモデリング	44
3.1	プラズマプロセス	44
3.1.1	プラズマプロセスに用いられるプラズマ源	44
3.1.2	容量結合型プラズマ (CCP)	44
3.2	SF ₆ /O ₂ プラズマ構造計算モデル	46
3.2.1	2 周波 CCP リアクタの幾何形状	46
3.2.2	荷電粒子の支配方程式	48
	数密度連続式	48
	運動量緩和式	48
	有効電界緩和式	49
	Poisson 方程式	49
3.2.3	荷電粒子の支配方程式の境界条件	50
	リアクター壁	50
	電極上	50
	中心軸上	51
3.2.4	中性粒子の支配方程式	51
3.2.5	中性粒子の支配方程式の境界条件	52
3.2.6	緩和連続モデル (RCT model) の計算アルゴリズム	54
3.2.7	SF ₆ /O ₂ ガスのデータベース	55
	SF ₆ /O ₂ ガス中の各粒子種の輸送データベース	55

	中性粒子の輸送データベース	98
3.3	SF ₆ /O ₂ 2f-CCP 2次元時空間構造	100
3.3.1	基本条件における2次元プラズマ時空間構造	100
3.3.2	プラズマ時空間構造のガス圧力依存性	103
3.4	まとめ	118
第4章	マイクロスケールパタン近傍のプラズマ構造シミュレーション	119
4.1	局所領域再計算モデル	119
4.1.1	ホール近傍における2周波CCPリアクタモデル	121
4.1.2	荷電粒子の支配方程式の境界条件	123
	上側・右側境界	123
	中心軸上	123
	電極表面	124
4.2	ホール近傍におけるSF ₆ /O ₂ プラズマ構造	125
4.3	Plasma Molding存在下におけるウエハ入射イオン速度分布の予測	132
4.3.1	ウエハ入射イオンフラックス速度分布	132
4.3.2	基本条件下におけるウエハ入射イオンフラックス速度分布	134
4.4	パタン幅とシース厚の関係	136
4.5	まとめ	140
第5章	Deep-Si エッチングの形状発展シミュレーション	141
5.1	エッチ形状発展シミュレーション	141
5.1.1	ストリング法	142
5.1.2	レベルセット法	142
5.1.3	表面エッチレートの計算モデル	146
	二層構造エッチングモデル	148
	表面における反射の扱い	151
	エッチング中の反応生成物(脱離物)の扱い	151
5.1.4	データベース	154
	Si層のエッチイールド	154
	保護膜(SiO _x F _y 層)のエッチイールド	155
5.2	形状発展シミュレーションの結果および考察	158
5.2.1	Deep-Si エッチ形状の粒子種毎の比較	158

5.2.2	Deep-Si エッチング形状の SF ₆ /O ₂ 混合比依存性およびガス 圧力依存性	162
5.3	SF ₆ /O ₂ 2f-CCP による Deep-Si エッチングに関する考察	180
5.4	まとめ	181
第 6 章	結論	182
6.1	SF ₆ /O ₂ 2f-CCP のモデリング	182
6.2	マイクロスケールパタン近傍のプラズマ構造シミュレーション	183
6.3	Deep-Si エッチングの形状発展シミュレーション	184
6.4	むすび	185
	参考文献	186
	謝 辞	194
	本研究に関連した公刊論文および参加学会	195

目 次

1.1	Si-MEMS batch fabrication process の例	2
1.2	表面マイクロマシニング工程	4
1.3	Cl ₂ および SF ₆ /C ₄ F ₈ プラズマエッチングでの Si エッチング形状の 比較	9
1.4	Bosch Process の例 (SF ₆ , O ₂ , C ₄ F ₈)	11
1.5	SF ₆ /O ₂ ガスによる Si エッチングメカニズム	12
1.6	エッチ形状と外部条件の関係	13
1.7	Deep-RIE と XeF ₂ による等方性エッチングの組み合わせ	14
1.8	光ファイバとのアセンブリ用構造が組み込まれた光スイッチの例	15
1.9	SiO ₂ におけるマイクロスケールエッチングの例	16
1.10	Plasma Molding の概念図	20
1.11	シース厚とパタン (トレンチ) 幅の関係	21
1.12	Si と酸化膜層の境界面におけるノッチング	22
1.13	SiP における Si 貫通電極の例	23
1.14	VicAddress の概念図	25
1.15	シミュレーションの概念図	27
2.1	スタaggerドメッシュ	40
3.1	2f-CCP リアクタ概略図	47
3.2	RCT モデルの計算フローチャート	54
3.3	SF ₆ 衝突断面積データセット	58
3.4	SF _x (x = 3 ~ 5) 電離衝突断面積データセット	59
3.5	SF ₅ 解離性電離衝突断面積	60
3.6	O ₂ 衝突断面積データセット	61
3.7	O 原子衝突断面積	62
3.8	O(¹ D) 電離衝突断面積	63
3.9	O ₂ (a ¹ Δ _g) 解離性付着衝突断面積	64
3.10	電子ドリフト速度	68

3.11 正負イオンドリフト速度 (SF_5^+ , SF_6^- , SF_5^- , F^-)	69
3.12 正負イオンドリフト速度 (O_2^+ , O^+ , O_2^- , O^-)	70
3.13 電子縦拡散係数	71
3.14 正負イオン縦拡散係数 (SF_5^+ , SF_6^- , SF_5^- , F^-)	72
3.15 正負イオン縦拡散係数 (O_2^+ , O^+ , O_2^- , O^-)	73
3.16 電子のエネルギー平均緩和時間	74
3.17 反応レート (R_1)	75
3.18 反応レート (R_2)	76
3.19 反応レート (R_3)	77
3.20 反応レート (R_4)	78
3.21 反応レート係数 (k_9)	79
3.22 反応レート係数 (k_{10})	80
3.23 反応レート係数 (k_{11})	81
3.24 反応レート係数 (k_{12})	82
3.25 反応レート (R_{18})	83
3.26 反応レート (R_{19})	84
3.27 反応レート (R_{20})	85
3.28 反応レート (R_{21})	86
3.29 反応レート (R_{22})	87
3.30 反応レート (R_{23})	88
3.31 反応レート係数 (k_{25})	89
3.32 反応レート係数 ($k_{26} - k_{27}$)	90
3.33 反応レート係数 (k_{31})	91
3.34 反応レート係数 (k_{32})	92
3.35 反応レート係数 (k_{34})	93
3.36 反応レート係数 ($k_{42} - k_{44}$)	94
3.37 反応レート係数 (k_{45})	95
3.38 反応レート係数 (k_{46})	96
3.39 反応レート係数 ($k_{47} - k_{48}$)	97
3.40 リアクター中央部における荷電粒子の数密度の時間変化	105
3.41 低周波 1 周期時間平均 荷電粒子数密度空間分布	106
3.42 低周波 1 周期時間平均 荷電粒子数密度空間分布	107

3.43	低周波 1 周期時間平均 中性粒子数密度空間分布	108
3.44	低周波 1 周期時間平均 ネット電離レート空間分布	109
3.45	低周波 1 周期時間平均 ネット付着レート空間分布	110
3.46	低周波 1 周期時間平均 数密度軸方向分布 ($r = 0$)	111
3.47	低周波 1 周期時間平均 ポテンシャル空間分布	112
3.48	低周波 1 周期時間平均 ウエハ入射粒子フラックス径方向分布 . . .	113
3.49	低周波 1 周期時間平均 荷電粒子数密度空間分布の圧力依存性 . . .	114
3.50	低周波 1 周期時間平均 中性粒子数密度空間分布の圧力依存性 . . .	115
3.51	低周波 1 周期時間平均 ポテンシャル空間分布のガス圧力依存性 . .	116
3.52	低周波 1 周期時間平均 ウエハ入射粒子フラックス径方向分布のガ ス圧力依存性	117
4.1	局所領域再計算モデルの概念図	120
4.2	ホール近傍における 2f-CCP リアクタの概略図	122
4.3	低周波 1 周期時間平均 ホール近傍のポテンシャル空間分布 (ホール 深さ: $500 \mu\text{m}$)	127
4.4	低周波 1 周期時間平均 ポテンシャル軸方向分布 ($r = 0$, ホール深さ: $500 \mu\text{m}$)	128
4.5	低周波 1 周期時間平均 ホール近傍のポテンシャル空間分布 (ホール 半径: $250 \mu\text{m}$)	129
4.6	低周波 1 周期時間平均 ホール近傍の電界強度・電解方向の空間分布 (ホール半径: $250 \mu\text{m}$)	130
4.7	低周波 1 周期時間平均 ポテンシャル軸方向分布 ($r = 0$, ホール半径: $250 \mu\text{m}$)	131
4.8	SF_5^+ イオン全運動量移行断面積データ	133
4.9	低周波 1 周期時間平均 SF_5^+ 入射イオンフラックス速度分布 (ホール 半径: $250 \mu\text{m}$ 、ホール深さ: $500 \mu\text{m}$)	135
4.10	低周波 1 周期時間平均 ホール近傍のポテンシャル空間分布 (100, 300 mTorr)	138
4.11	低周波 1 周期時間平均 SF_5^+ 入射イオンフラックス速度分布 (100, 300 mTorr)	139
5.1	ストリング法、Cell removal 法による表面形状発展	144

5.2	レベルセット法による表面形状発展	144
5.3	CF系ガスによる反応性イオンエッチングにおけるSiエッチ表面の状態	146
5.4	SF ₆ /O ₂ プラズマによるSiの反応性エッチングのメカニズム	147
5.5	2層境界モデルおよびエッチング表面の取り扱い	150
5.6	エッチング脱離物のフラックス(計算値)	153
5.7	エッチング脱離物(SiF ₄)の軸方向数密度分布(300 mTorr)	153
5.8	イオンによるSiと保護膜(SiO _x F _y)のエッチイールド	157
5.9	パタン幅1 μmにおける粒子種毎のDeep-Siエッチング形状発展	160
5.10	Plasma Molding存在下におけるパタン幅500 μmの粒子種毎のDeep-Siエッチング形状発展	161
5.11	リアクター中央部におけるウエハ入射フラックスのSF ₆ /O ₂ 混合比およびガス圧力依存性	168
5.12	パタン幅1 μmにおけるDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(300 mTorr)	169
5.13	パタン幅1 μmにおけるDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(100 mTorr)	170
5.14	Plasma Molding存在下におけるパタン幅500 μmのDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(300 mTorr)	171
5.15	Plasma Molding存在下におけるパタン幅500 μmのDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(100 mTorr)	172
5.16	Plasma Molding存在下におけるパタン幅250 μmのDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(300 mTorr)	173
5.17	Plasma Molding存在下におけるパタン幅250 μmのDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(100 mTorr)	174
5.18	パタン幅250 μmにおけるサイドエッチの大きさと底部平坦度のSF ₆ /O ₂ 混合比およびガス圧力依存性	175
5.19	Plasma Molding存在下におけるパタン幅100 μmのDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(300 mTorr)	176
5.20	Plasma Molding存在下におけるパタン幅100 μmのDeep-Siエッチング形状発展のSF ₆ /O ₂ 混合比依存性(100 mTorr)	177

5.21	パタン幅 50 μm における Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混 合比依存性 (300 mTorr)	178
5.22	パタン幅 50 μm における Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混 合比依存性 (100 mTorr)	179
5.23	SF_6/O_2 による Si 深掘りエッチ形状に関する考察	180

表 目 次

1.1	MEMS 技術の主な応用分野と製品	3
1.2	Cl 原子で n 型 Si をエッチングする場合の一般化アレニウス型の係数	7
1.3	F 原子で Si をエッチングする場合の一般化アレニウス型の係数 . .	7
1.4	Cl ₂ および SF ₆ /C ₄ F ₈ プラズマエッチングでの Si エッチレートと選 択比の比較	9
1.5	LSI と MEMS の相違点	18
3.1	プラズマ外部条件	47
3.2	SF ₆ の各衝突断面積と閾値エネルギー	57
3.3	O ₂ の各衝突断面積と閾値エネルギー	57
3.4	SF ₆ /O ₂ プラズマ中の衝突素過程 (電子の反応)	65
3.5	SF ₆ /O ₂ プラズマ中の衝突素過程 (イオンの反応)	66
3.6	SF ₆ /O ₂ プラズマ中の衝突素過程 (中性粒子の反応)	67
3.7	中性粒子の拡散係数 (1 Torr)	99
3.8	中性粒子のスティッキング係数	99
4.1	プラズマ外部条件・計算領域	122
5.1	ストリング法とレベルセット法の比較	145
5.2	F ラジカルによる Si のエッチングイールド (原料ガス: F ₂)	154
5.3	中性ラジカル種のエッチング時における表面反応係数	156

第1章 序論

1.1 はじめに

近年のエレクトロニクスやテクノロジーの発展を支えているのは、半導体技術とそれによる集積化回路 (LSI チップ) の発展に他ならない。現在ではパーソナルコンピュータ、ノートブックコンピュータや携帯端末・携帯電話が広く用いられるようになった。それと並行したインターネットの発展と相まって、いつでもどこでも情報にアクセスできるユビキタス情報社会が到来しようとしている。

半導体技術はムーアの法則と呼ばれる指導原理に従って、トランジスタの集積度が 1.5 年ごとに 2 倍になるという驚異的なスピードで進んできた。半導体の微細加工技術により回路の処理速度が向上し、現在では CPU のクロック周波数も GHz を超えるものが市販されている。同時に 1 チップに含まれるトランジスタの数も、数千万個に増えており集積化が進んでいる。より多くのトランジスタが同時により速く処理を行うようになってきたため、全体の処理能力は飛躍的な向上を続けている。

1980 年代後半に、米国より従来の半導体微細加工技術を利用して、モータや歯車列などの可動部を有する微細な機械的部品を作製する技術が発表され、それ以来、世界各国でマイクロマシン技術に関する研究が活発に行われるようになった。そこで近年、この技術を利用して機械の微細化と集積化を進める MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術が注目を集めている。

1.2 MEMS 技術

MEMS 技術とは、半導体技術を基盤として微小な要素を作製し、かつ様々な各種要素を集積化し一括生産 (バッチファブリケーション [1], Fig. 1.1) する加工技術である。集積化回路、微小機械、微小光学部品など様々なマイクロな要素を 1 チップ上に集積化して、システム全体の小型化・高性能化を実現することができる。こうした様々な微小部品の集積化が可能であるのは、MEMS が従来の半導体集積回路の製造技術をベースに用いているためである。この技術を利用して作製されたマイクロシステムは、微小電気機械システム (MEMS) やマイクロマシンなどと呼

ばれ、近年では実用化に向けた研究・開発が活発に行われている。MEMSで作られた個別部品を1チップ化すると他のシステムLSIとは個別化する切り札となる。そのためMEMSは、ディスプレイや情報通信機器、記録デバイス、加速度センサ、赤外線イメージャー、インクジェットプリンタのヘッドなどの産業界で必要とされている高付加価値部品の製造技術として幅広く利用されている (Table. 1.1)。

MEMSを応用した部品は、少ないニーズの多品種少量生産であること、ニーズはあるが少量生産のため採算面から開発が滞ってしまうこと等の理由で、開発から生産に結びにくいという問題点も抱えている。しかし近年では、MEMSファウンドリの登場によって、多品種少量生産ができるようになってきた。一方、複雑で一般化が難しいプロセスに対応し、自社でプロセス装置を独自に開発して新しい製造技術を組み込むことで差別化を図ることも行われており、プラズマ技術を含めたマイクロマシン製造技術の確立が成否の鍵を握っている [2,3]。

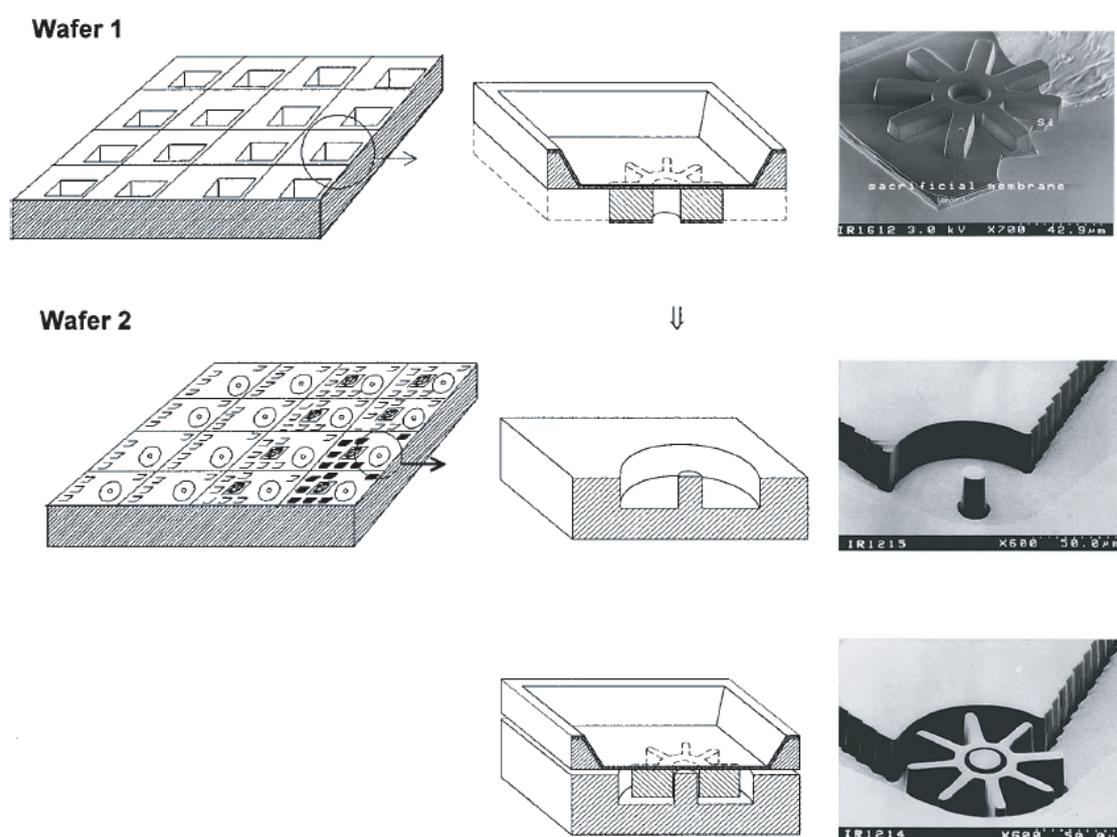


Fig. 1.1: Si-MEMS batch fabrication process の例 [1]

Table. 1.1: MEMS 技術の主な応用分野と製品

	分野	製品
通信、情報	光通信分野	光スイッチ、光クロスコネクタ 波長可変フィルタ、波長可変半導体レーザ
	電子部品	RF リレーなど
	表示関係	ディスプレイ、光スキャナなど
	プリンタ	インクジェットプリンタのヘッド
	情報記憶	記録ヘッドなど
自動車、 各種民生品、 環境	慣性計測	加速度センサ、カメラ手ぶれ防止など
	圧力計測	圧力センサ
	変位計測	マイクロエンコーダなど
	その他	赤外線センサ、ガスセンサなど
医学、バイオ	生化学	DNA チップ、マイクロリアクタなど
	医療	カテーテル、内視鏡など
製造・検査	微量流体	マイクロバルブ・センサ、フローセンサなど
	マイクロプローブ	走査型プローブ顕微鏡など
	マイクロモータ	静電力、電磁力、圧電など
	マイクロエネルギー	マイクロ燃料電池、マイクロ発電機など

1.2.1 Si-MEMS プロセス

シリコンは半導体材料として優れた特性があるとともに、加工性と安定性を兼ね備えていること、豊富な資源で安価であることから、IC プロセスで主役を演じている。また、優れた機械的特性を持つことから、同様に MEMS プロセスにおいてもシリコンは広く用いられている。

MEMS において微小パターンの作製は、基本的には半導体で用いられている光リソグラフィ技術や、電子線描画、X 線リソグラフィなどが用いられている。また 3 次元微小構造体や機械部品を作る手法としては様々な方法が開発されているが、大きく分けて、表面マイクロマシニングとバルクマイクロマシニングの 2 つに大別することができる [4]。

表面マイクロマシニング

表面マイクロマシニングは主にポリシリコン薄膜を構造体として用いる。表面マイクロマシニングでは、IC 作製プロセスとの親和性が高く、回路を集積化しやすいこと、およびプロセスを標準化して設備を共有しやすいことが利点として挙げられる。機械的に可動する構造や自己支持した構造は犠牲層のエッチングによって作製できる。Fig. 1.2 に表面マイクロマシニング工程を簡単に示す。構造体材

料であるポリシリコン薄膜およびロータが回転するためのギャップを形成するための酸化膜をそれぞれ、半導体工程のCVD、リソグラフ工程を用いて積み重ねていき、最終工程で、シリコン酸化膜をフッ酸系水溶液で選択的に除去する。この工程によりロータが基板から分離して回転可能となる。一方欠点としては、ポリシリコン薄膜を構造体としているため、膜の内部応力により構造体が反ってしまうことや、膜の厚さは数ミクロン程度が限界であることなどが挙げられる。表面マイクロマシニングを利用して、回転マイクロモータ、ポリシリコンの赤外線センサ、加速度センサなどの多数のデバイスが開発されている。また、シンクロトロン放射光などによるX線を利用した厚膜レジストの加工と金属メッキを組み合わせたLIGA (Lithographie Galvanoformung und Abformung) 技術を用いて、表面マイクロマシニングとLIGA MEMS技術と組み合わせることで、より厚膜の構造体を表面に形成する技術も用いられている。

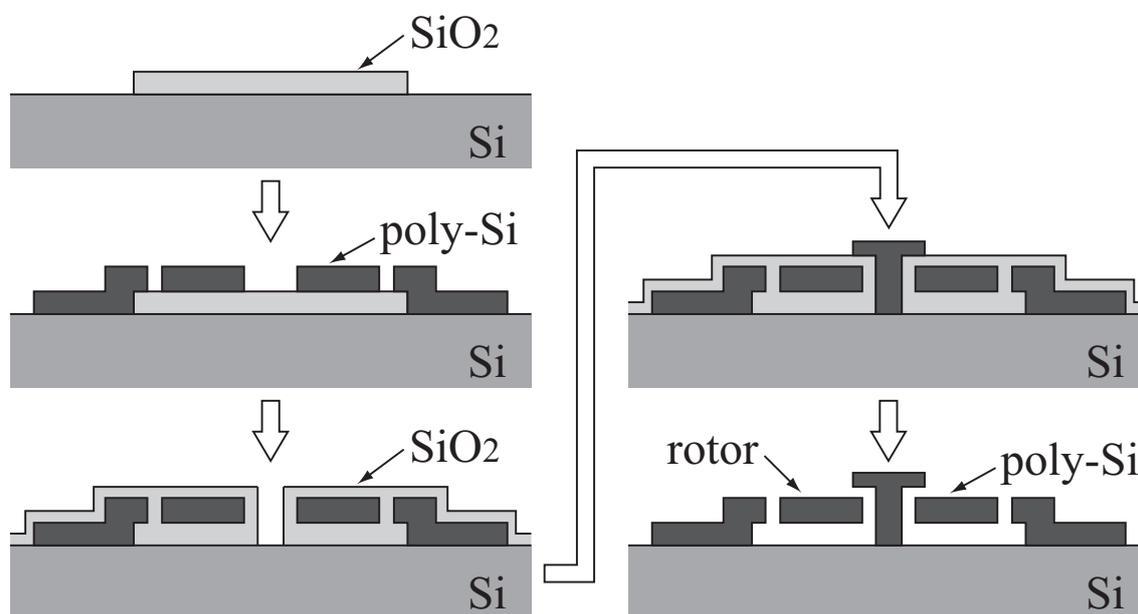


Fig. 1.2: 表面マイクロマシニング工程

バルクマイクロマシニング

シリコン基板そのものを加工(エッチング)して構造体を形成する技術をバルクマイクロマシニングと呼ぶ。エッチングはその条件によりドライエッチングとウエットエッチングに大別され、またエッチングの形状により等方性エッチングと異方性エッチングに分けられる。等方性エッチングはマスクの形状・寸法の情報が失われやすいため、微小構造体を精密に加工するには限界があるが、円弧状の加工が好ましい場面や、マスクパターン下部のエッチング(アンダーカット)が必要な場面では、現在でも広く用いられている。異方性エッチングは、マスク下部に生じるアンダーカットが少ないため、高い加工精度が求められる MEMS 加工法として重要な技術である。プラズマを用いた反応性イオンエッチング(RIE: Reactive Ion Etching) 装置が広く用いられている。

バルクマイクロマシニングの利点は様々な基板材料を利用できる点にある。単結晶シリコンや石英結晶基板など機械特性に優れた材料が利用可能な他に、様々な材料で高アスペクト比を持つ構造体が作製できる。単結晶シリコンは内部摩擦が少なく、振動子などを作製するのに適しており、単結晶シリコンのバルクマイクロマシニングでは、回路や種々の能動デバイスの集積化が可能である。

1.2.2 Deep-RIE 技術

半導体の微細加工がサブミクロン以下で行われるのに対して、MEMS 加工は数ミクロン～数百ミクロンのオーダーで行われる。MEMS プロセスでは加工対象の寸法が従来の微細加工と比較して非常に大きいため、高速・高異方性・高選択性エッチングの実現が不可欠である。そこで Si-MEMS 加工では、 SF_6/O_2 等のフッ素系ガスを用いたシリコンの Deep-RIE (Deep Reactive Ion Etching) 技術が広く用いられてきた。

ラジカルなどの化学反応のみを用いたエッチングは、等方性エッチングであるため、精密な加工精度の要求には限界がある。また、イオンのみを用いた物理スパッタリングでは、プロセス時間の面から限界が生じる。そこで、方向性をもって対象物を選択的に高速にエッチングする技術として、反応性イオンエッチング(RIE) 技術が開発された。これは、プラズマ中に生成されるラジカルと高エネルギーイオンを用いて、ウエハのマスクされていない部分を選択的にエッチングする技術である。ラジカルの効果としてエッチングを促進させる効果とエッチング

側壁の保護効果がある。また、非等方的にウエハへ入射する高エネルギーのイオンとエッチングを促進させるラジカル、側壁を保護するラジカルの働きによって、高速で異方的なエッチングが実現できる。RIEの機構で重要な点は、物理エッチングと化学エッチングの相乗効果により各々単独の場合では得られないような良好なエッチング特性が得られる事である。反応性イオンエッチングでは一般に、物理、化学的エッチングと比較して5～10倍高いエッチレートが得られることが知られている [5]。RIEでは通常、フッ素 (F) や塩素 (Cl) などハロゲン原子を含む反応性ガスのプラズマが用いられる。中性ガス分子はプラズマ中の電子衝突過程において励起、解離、電離され、生成されたイオンや中性ラジカルなどの反応活性種はウエハへと輸送される。ウエハ表面では、入射した中性ラジカルやイオンがウエハ材料と様々な表面反応を繰り返すことによって、最終的に反応生成物であるハロゲン化合物が表面から脱離してエッチングが進行する。ハロゲン原子を含むガスを用いたプラズマエッチングに関しては、Flamm ら [6, 7]、Winters ら [8] をはじめとして、古くから研究されてきた。

Cl 原子によるエッチング

化学的な Si エッチングに関して、Cl 原子は、顕著な結晶構造的効果、大きなドーピング効果、の二つの点で後述する F 原子と大きく異なっている。Cl による Si のエッチレートは次の一般化したアレニウス型で、

$$E_{\text{Si}}(\text{\AA}/\text{min}) = An_{\text{D}}^{\gamma}n_{\text{ClS}}T^{1/2}e^{-B/T} \quad (1.1)$$

と表すことができる。ここでパラメータ、A, B, γ を Table. 1.2 に示す。また、 n_{D} はドナー原子の密度、 n_{ClS} は表面付近の Cl 原子密度、 $T(\text{K})$ は表面温度である。Cl の場合、エッチングレートが n_{D} に強く依存する。また、エッチングレートは Si 結晶構造の結晶構造方向にも依存する [9]。これは、表面における Si 原子 (あるいは Si-Si 結合) の面密度が異なるためで、(1 1 1) 方向は (1 0 0) 方向より高い密度をもつため、(1 1 1) の場合には格子への Cl の貫通が少なくなり、エッチングレートが低くなる。(1.1) 式によると、Cl による Si の化学的エッチングレートはドーピングしない Si 上の Cl 原子の場合には非常に小さいが、十分にドーピングした Si の場合には高いエッチングレートとなることが分かる。

F 原子によるエッチング

F ラジカル原子はイオン衝撃がなくても Si や SiO₂ を自発的にエッチングすることが知られている。そのエッチングレートは、広い温度範囲にわたってほぼアレニウス型となっている [6]。ドーピングしていない Si、または熱的に成長した SiO₂ の場合、そのエッチングレートは以下の式で与えられる。

$$E_{\text{Si}}(\text{\AA}/\text{min}) = 2.86 \times 10^{-12} n_{\text{FS}} T^{1/2} e^{-1248/T} \quad (1.2)$$

$$E_{\text{SiO}_2}(\text{\AA}/\text{min}) = 0.61 \times 10^{-12} n_{\text{FS}} T^{1/2} e^{-1892/T} \quad (1.3)$$

ここで、 n_{FS} は表面付近の F 原子密度、 $T(\text{K})$ は表面温度である。また、パラメータ、A, B を Table. 1.3 に示す。これより、SiO₂ に対するシリコンへの選択比は、 $4.66e^{644/T}$ となる。例えば、室温 (300 K) で、 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の典型的なプラズマ中での F ラジカル密度の場合、その選択比は 40 程度となる。この高い選択比のため、一般に低バイアスでプロセスが行われる Deep-Si エッチングの場合、マスクとして SiO₂ が用いられることが多い。

Table. 1.2: Cl 原子で n 型 Si をエッチングする場合の一般化アレニウス型の係数

Substrate	A $\text{\AA} \cdot \text{cm}^{3(1+\gamma)} / \text{min} \cdot \text{K}^{1/2}$	B (K)	γ
poly-Si	4.0×10^{-18}	2365	0.39
Si<100>	1.1×10^{-17}	2139	0.29
Si<111>	1.6×10^{-31}	2084	1.03

Table. 1.3: F 原子で Si をエッチングする場合の一般化アレニウス型の係数

Substrate	A $\text{\AA} \cdot \text{cm}^3 / \text{min} \cdot \text{K}^{1/2}$	B (K)
Si	2.86×10^{-12}	1248
SiO ₂	0.61×10^{-12}	1892

Cl系およびF系プラズマによるSiエッチングの比較

Pangら [10] は、Cl系、F系ガスを用いたSiの高アスペクト比エッチングの比較実験を行った。Cl₂-ICP および SF₆/C₄F₈-Bosch プロセスにより Si エッチングを行い、マスクとして Ni、フォトレジスト、SiO₂ を用いている。

Fig. 1.3 に Cl₂ および SF₆/C₄F₈ プラズマエッチングのトレンチ形状比較を、Table. 1.4 に Cl₂ および SF₆/C₄F₈ プラズマエッチングでの Si エッチレートと選択比の比較を示す。一般に F ラジカルは Si と 10% 程度の高い確率で反応する。このため、F ラジカルによる Si エッチングが支配的な系ではエッチレートおよびマスクとの選択比が高く、そのエッチ形状は等方的な傾向を示す。一方で、Cl のラジカル反応は 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ 程度である。よって、Cl による Si エッチングではイオン衝撃によるエッチングが主な機構となるため、F によるエッチングよりもエッチレートおよびマスクとの選択比が低いが、異方性の高いエッチ形状を示す。

以上を踏まえ、MEMS 加工のようなマイクロスケールオーダーの Deep-Si エッチングには、フッ素系の等方性ガスが広く用いられている。高い異方性を示すエッチングガス種としては、前述のように Cl、また Br が知られているが、高いエッチレートを必要とする Deep-Si エッチングではフッ素系のガスである SF₆ ガスが広く用いられている。この場合、数 μm/min 以上のオーダーでエッチングを行うことができる。SF₆ のようなフッ素系のガスを用いた Si エッチングでは、エッチング底部においてイオン衝撃がエッチング反応を促進している。しかし、その異方性はエッチング側壁での Si と F ラジカルとの反応によって制限される。フッ素ラジカルは、通常 Si と 10% 程度の高い確率で反応する。加えて、イオン衝撃によって Si 表面で誘起される反応は、25 eV 程度のイオンエネルギーでも十分に生じる。このため SF₆ のようなフッ素系の等方性ガスでは、保護膜の形成によりエッチング側壁を保護することで高いエッチレート・異方性を維持している。

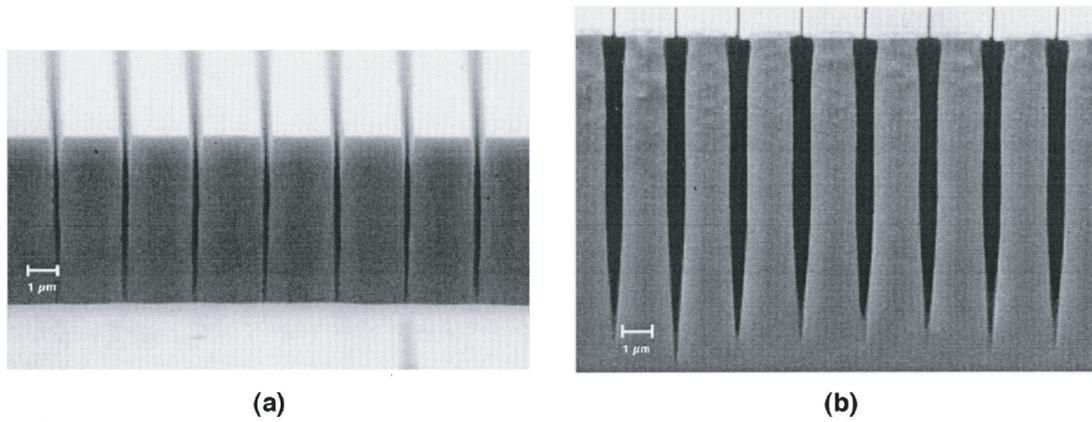


Fig. 1.3: Cl_2 および $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ プラズマエッチングでの Si エッチング形状の比較 [10]。 (a) Cl_2 -ICP, 50 min (b) $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ -Bosch プロセス, 55 min。トレンチ幅: $0.14 \mu\text{m}$ 。

Table. 1.4: Cl_2 および $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ プラズマエッチングでの Si エッチレートと選択比の比較 [10]

	$\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ -Bosch process		Cl_2 -ICP	
	Etch rate (nm/min)	Selecity	Etch rate (nm/min)	Selecity
photoresist (Shipley)	37	49	170	1.2
Thermal oxide	10	182	24	8.4
Electroplated Ni	2	909	4	50
Si	1818		201	

MEMS加工で用いられる Deep-Si エッチングでは、ラジカルとイオン衝撃がエッチング反応を促進しており、エッチング側壁を保護して高い異方性を得ている。精密な構造物作製のためには、プロセス条件は以下の制御性および選択性が必要とされる。

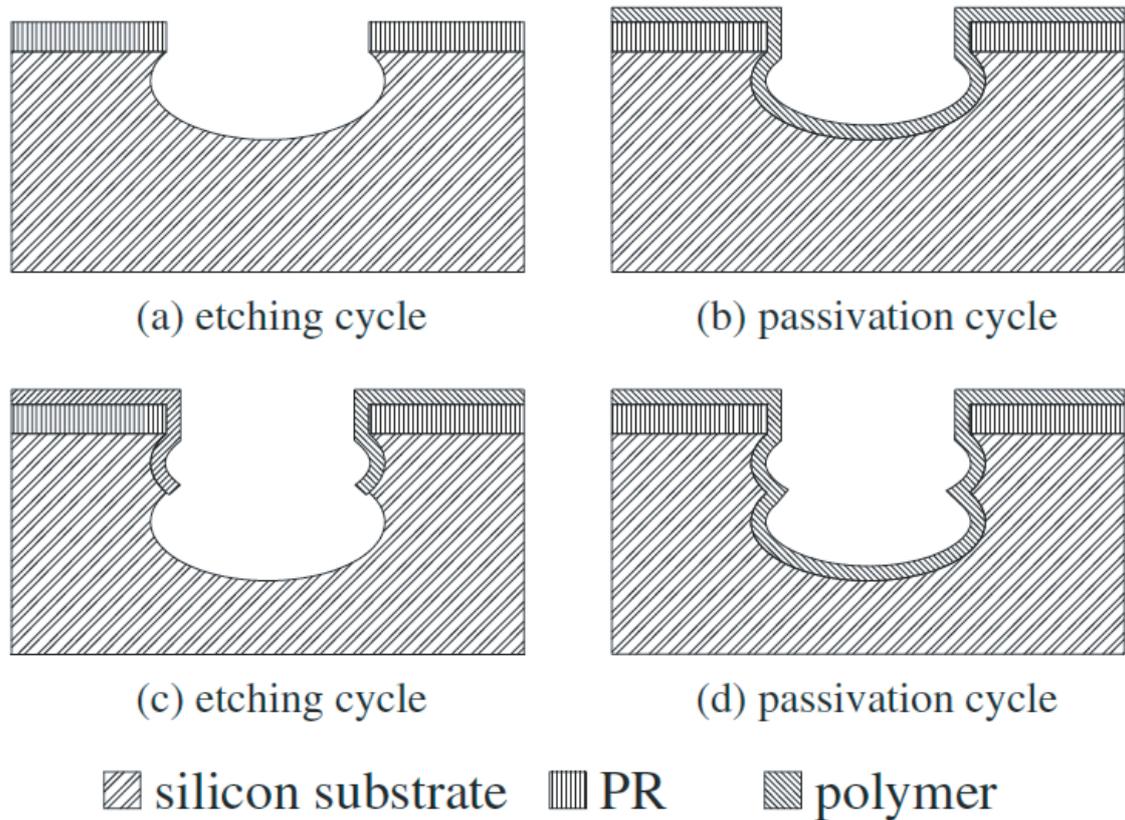
- イオン・ラジカルフラックスの比、そのエネルギーの制御
- プラズマ化学反応の選択
- 側壁保護のメカニズムの選択
- 基板温度の制御・選択

フッ素系ガスを用いたシリコンエッチングの場合、高い異方性を実現する Deep-RIE 技術として、エッチングと側壁保護の工程を繰り返す Bosch Process (Time Multiplex 法) や基板を極低温に冷却するクライオ Deep-RIE が広く用いられている。

Bosch Process

Si-MEMS 技術の進歩の代表として、Bosch Process [11] を利用した Deep-RIE 技術が挙げられる。1990 年、Bosch 社がプラズマプロセスを利用した Si エッチング技術を開発開始した。開発当初は、エッチレート $> 2 \mu\text{m}/\text{min}$ 、垂直側壁の実現、マスクとの選択比 50 : 1 を目標値としていた。高エッチレート実現のために高密度プラズマ源が必要であったが、当初は従来の ICP-RIE 装置そのものが採用されていた。1992 年に Bosch Process が発明されて以後、Bosch Process を核に技術開発が進められ、全世界の MEMS 分野で 80%以上のシェアを占めるに至った。現在では、エッチレート $\sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ 、レジストとの選択比 ~ 100 、酸化膜との選択比 ~ 250 、アスペクト比 > 20 、最大深さ $500 \mu\text{m}$ のプロセスが可能となった。

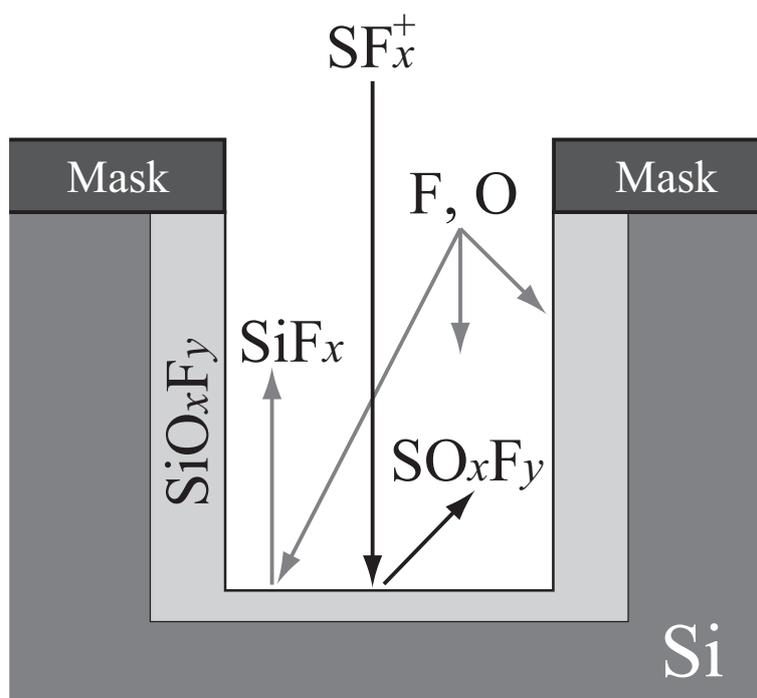
Bosch Process はエッチングと側壁保護膜堆積用のガスを同時に導入するのではなく、エッチングと側壁保護のサイクルを繰り返すことが特徴である。(Fig. 1.4, [12])。通常は、エッチング用として SF_6 ガスが、保護膜堆積用として C_4F_8 ガスが用いられる。また保護膜除去用として O_2 ガスを用いることも多い。これらの原料ガスを交互にエッチングチャンバーに流して、エッチングと側壁保護のサイクルを交互に繰り返す。側壁保護のサイクルでは CF 系のポリマーが側面に堆積し、これにより室温でも高い異方性を得ることができる。トレンチの底についた保護

Fig. 1.4: Bosch Process の例 (SF_6 , O_2 , C_4F_8) [12]

膜は RIE によるイオンアシスト効果により、エッチングサイクルで垂直方向に除去し、側壁のみに保護膜を残してエッチングを行う。Bosch Process ではエッチングと保護膜堆積を交互に繰り返しているため、エッチング形状は scalloped profile と呼ばれ、側面に小さな凹凸が生じる。エッチング形状はトレンチ底部のエッチングと側壁保護のバランスに強く依存しており、最適な制御により高い異方性を得る事ができる。

クライオ Deep-RIE

クライオ Deep-RIE とは、基板を極低温に冷却することで、高エッチレート、高異方性のエッチングを実現する技術である。この効果は、最初に Tachi ら [13] による SF_6 ガスを利用したプラズマエッチングにおいて報告された。近年では、基板を液体窒素で -110°C 程度に冷却し、 SF_6 ガスに O_2 を加えて高い異方性が得られている。 O_2 を添加すると、 SiO_xF_y からなる反応生成物が側壁保護膜として堆積する (Fig. 1.5)。即ち、 O_2 の比率がエッチングの異方性に大きく関係している。



$\text{Si} + \text{F}$	\rightarrow	SiF
$\text{SiF} + \text{F}$	\rightarrow	SiF_2
$\text{SiF}_2 + \text{F}$	\rightarrow	SiF_3
$\text{SiF}_3 + \text{F}$	\rightarrow	SiF_4
$\text{Si} + \text{O}$	\rightarrow	SiO
$\text{SiO} + \text{O}$	\rightarrow	SiO_2
$\text{SiO} + \text{F}$	\rightarrow	SiOF
$\text{SiOF} + \text{F}$	\rightarrow	SiOF_2
$\text{SiO}_2 + \text{F}$	\rightarrow	SiO_2F
$\text{SiO}_2\text{F} + \text{F}$	\rightarrow	SiO_2F_2

Fig. 1.5: SF_6/O_2 ガスによる Si エッチングメカニズム

また、基板温度、CCP (Capacitively Coupled Plasma) のパワー、SF₆ と O₂ の流量比によっても、エッチング形状やエッチレートが異なる。Fig. 1.6 にエッチ形状と外部条件との関係を現すトレンド図を示す [14]。Fig. 1.6(a) より、温度と酸素濃度の関係から最適な異方性エッチングの条件、CCP パワーと酸素濃度の関係から高選択比、高異方性の条件、SF₆ と O₂ の流量比から最適なエッチング速度の条件等を見つける。また、Fig. 1.6(b) は、SF₆ と O₂ の流量、CCP パワー、基板温度を最適に制御することで、適切なエッチング速度、異方性が得られることを示している。

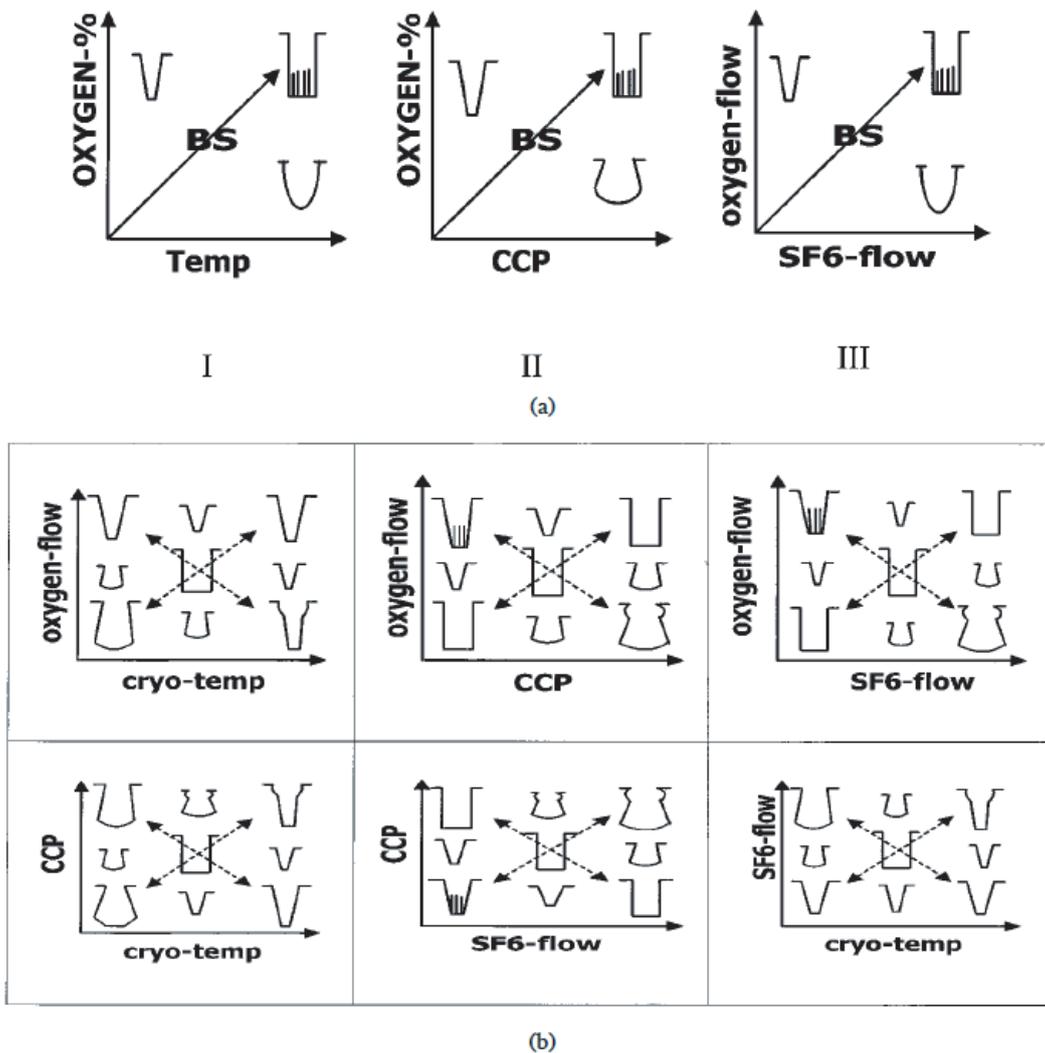


Fig. 1.6: エッチ形状と外部条件の関係 [14]

1.2.3 複合プロセス

Deep-RIE技術を用いたBosch ProcessやクライオDeep-RIEのような、プラズマエッチングのみで形成できる形状は、基本的には基板に転写されたマスクパターンに依存するため、立体的な構造物を作製するには制限がある。そこで、プラズマによる異方性エッチング(Deep-RIE)と等方性エッチングを組み合わせ、より立体的な構造を形成することができる [15]。Fig. 1.7は、Deep-RIE工程の後に、XeF₂を用いた等方性ガスエッチングにより、部分的に曲率がついた応力集中のない梁を作る工程を示している。Deep-RIEの後に梁の側面をLOCOS(Local Oxidation of Silicon)酸化し、梁上部の窒化膜を除去して、XeF₂で等方的にエッチングする。また、例えばマイクロレンズを形成する場合などは、レジストでレンズ形状を形成して、その形状をバックエッチングで転写したり、レジストを立体的に作るために、グレーマスクを用いたり、投影露光機で空間的に露光量を変調させたりする方法がある。このように、MEMSプロセスでは大規模な構造物を加工することが多いため、プラズマエッチングのみならず、LIGAプロセス、マイクロ放電加工、ビーム加工、機械加工等、様々な手法を組み合わせる複合プロセスが多用される場合が多い。

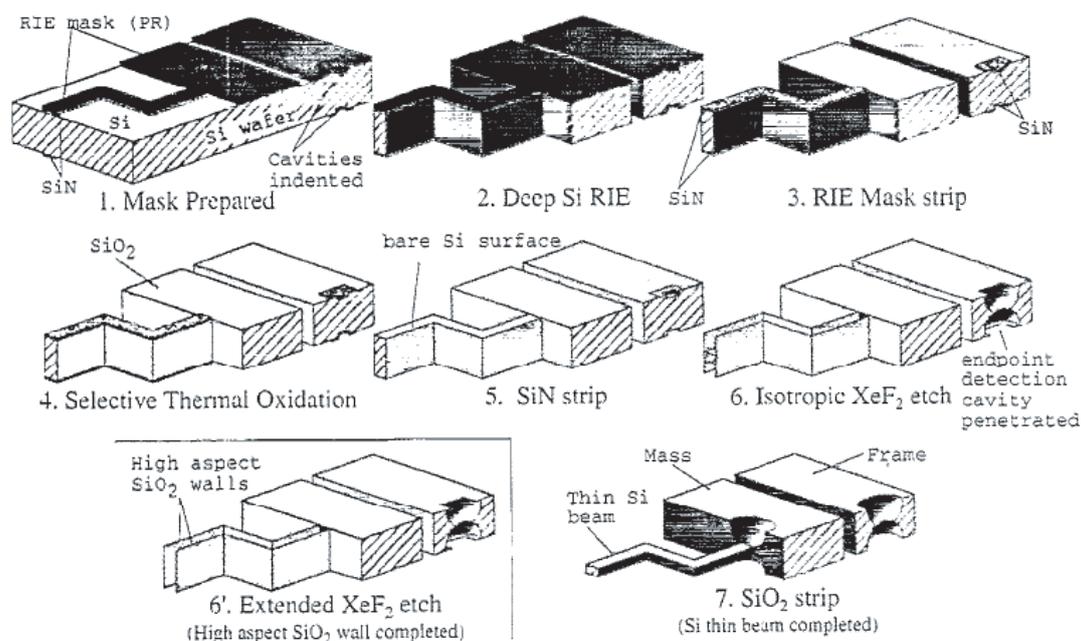


Fig. 1.7: Deep-RIE と XeF₂ による等方性エッチングの組み合わせ [15]

1.2.4 MEMS の光学系への応用

シリコンの Deep-RIE 技術を利用することで、高アスペクト比構造が比較的容易に製作できるようになった。センサやアクチュエータなどの MEMS デバイスへの応用が活発に行われ、また光学分野 (MOEMS: Micro Opto Electro Mechanical Systems) への応用も進んできた。光デバイスは材料や加工法がどうしても異なる部品の寄せ集めになることが多く、そのパッケージングコストが光デバイスのコストの 90% になることすらある。そこで、MEMS の光集積化への応用の大きな利点として、光部品組み立て問題の解決によるコストの削減があげられる。この考え方が組み込まれた光 MEMS デバイスの例は、 2×2 クロスバー光スイッチである (Fig. 1.8, [16])。左下にはシャッターを水平方向に移動する静電駆動型アクチュエータがあり、光路をスイッチングする。このアクチュエータと同時に作製されているのが十字状のトレンチ構造であり、トレンチ側面片側にスプリングが用意されている。このスプリングにより ϕ_{out} 125 μm の光ファイバを正確に固定する。ここで特筆すべきは、シングルマスクプロセスにより 1 回のパターニングのみで製作が済む点である。こうして作製された 2×2 クロスバー光スイッチは、後に Sercalo 社を立ち上げるに至った。

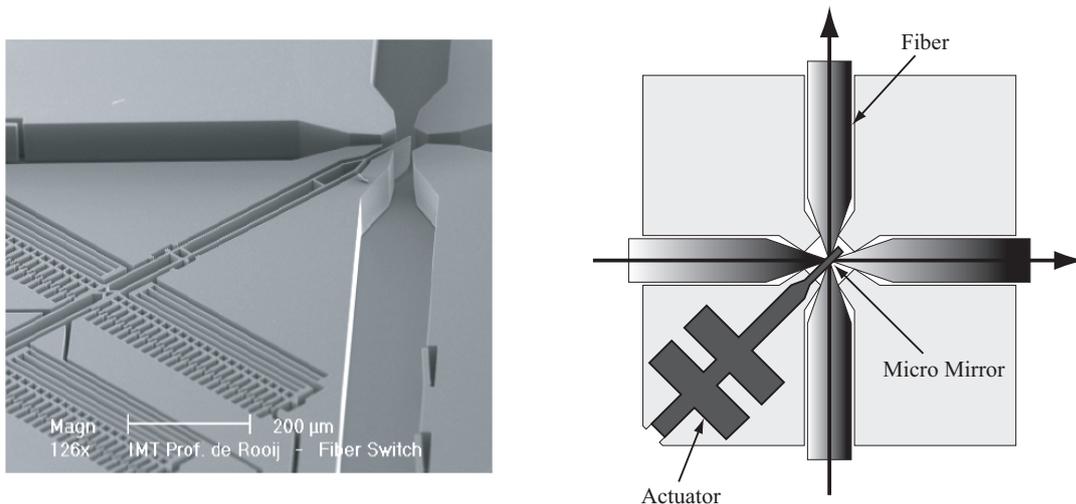


Fig. 1.8: 光ファイバとのアセンブリ用構造が組み込まれた光スイッチの例 [16]

Deep-RIE 技術の SiO₂ エッチングへの応用

前述のように、MEMS デバイスの光学分野への応用にあたって、Deep-RIE 技術を用いた SiO₂ ウエハのマイクロスケールエッチングへの要求が高まってきている。Chen ら [17] は、NLD (Neutral Loop Discharge) プラズマを用いて SiO₂ の Deep トレンチエッチングを行い、数十 μm オーダの加工を実現している (Fig. 1.9(a))。また、Paul ら [18] は、Ar/CHF₃ プラズマ (ガス圧力: 0.8 Pa、DC セルフバイアス: -210 V) を用いて、SiO₂ ウエハ上にマイクロスケールの構造物のエッチングを実現している (Fig. 1.9(b))。しかし、そのエッチレートは 500 nm/min とマイクロスケールエッチングにおいては低く、SiO₂ の Deep-RIE 技術は現在、研究段階である。

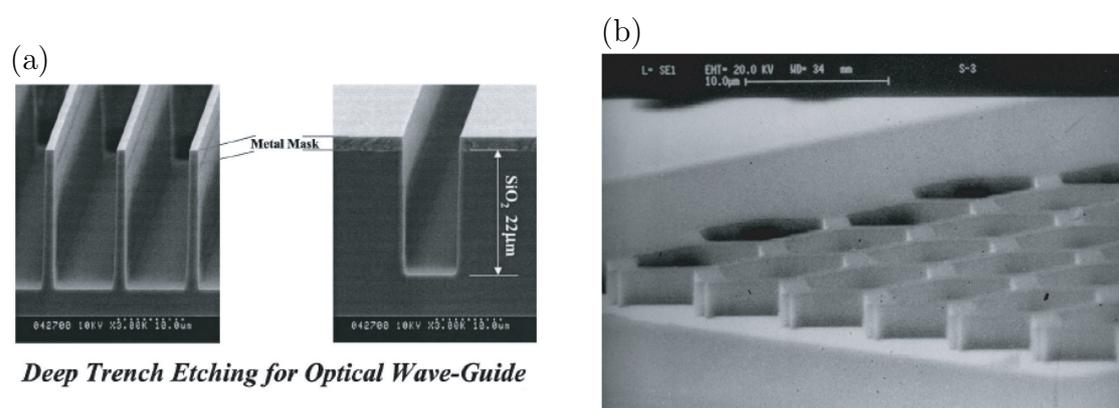


Fig. 1.9: SiO₂ におけるマイクロスケールエッチングの例

1.2.5 マイクロスケールエッチングにおける課題・問題点

LSI と MEMS の相違点

半導体 LSI の分野で用いられてきた加工技術が、マイクロスケールの微細な 3次元構造を形成するために利用されるようになった。この技術により、3次元構造を電子回路と共に 1チップ化した MEMS デバイスの研究・開発が、近年、活発に進められてきている。Table. 1.5 に LSI と MEMS の相違点をまとめる。

従来の LSI は、固定された基板の電気信号のみを処理するのに対して、MEMS では入出力が多種多様で、例えば、可動部分における機械特性も信号として処理される。そのため、MEMS では、機械的な耐久性・強度なども要求される。また製造面では、LSI が超微細化に対応した最新の設備を要求されるのに対して、MEMS では超微細化は必要ないため一世代前の設備を利用すれば十分で、従来の量産設

備に、MEMS 加工で用いられる Bosch プロセスやクライオ Deep-RIE といった独自技術を付加するだけで、低コストに生産体制を整えることが可能となる。

MEMS に用いられる材料としては、その技術が LSI の加工プロセス技術から派生した経緯から Si がよく用いられている。エッチングプロセスは、溶液中で行うウェットプロセスと気体中で行うドライプロセスに大別され、各々のプロセスにおいて、下地基板の露出した面がほぼ同じ速さでエッチングされる等方性エッチングと、表面から垂直にエッチングされる異方性エッチングがある。

Si の等方性エッチングでは、HF-HNO₃ 系の溶液中での化学反応によるウェットエッチング、または CF₄, SF₆, XeF₂ 等の F 系の反応性ガスのプラズマ中でラジカルやイオンが基板材料と反応して、反応生成物が気体となって除去されることでエッチングが進行するドライエッチングが代表的なプロセスとして知られている。等方性エッチングで生じる、マスクの下部がエッチングされるサイドエッチングは、LSI では不都合が生じることが多いが、MEMS ではこのサイドエッチを積極的に利用することによって、複合プロセスで用いられるような犠牲層エッチングなどのプロセスを行うことができる。

Si の異方性エッチングは、ウェットプロセスでは結晶異方性エッチングと呼ばれ、結晶面でエッチング速度が大きく異なる性質を利用して、アルカリ系溶液の KOH, ヒドラジン, EPW (エチレンジアミン-ピロカテコール-水), TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) などを用いてプロセスを行っている [19]。パターン形状において表面から V 型あるいは垂直の溝などを作ることができ、サイドエッチングを抑制することができる。また、マスクとの選択比も高いため、Deep-Si エッチングに適しており、MEMS におけるマイクロマシーニング技術として多様されている。Petersen は、1982 年に KOH 水溶液による結晶異方性エッチングを用いた Si マイクロ加工技術を確立し、様々なマイクロ構造加工を実現した [20]。

また、ドライプロセスとして、反応性ガスを用いたプラズマ中でイオンや中性ラジカルによってエッチングを行う、異方性エッチング技術が広く用いられている。シース電界によって加速されたイオンがウエハに垂直に入射することによって、中性ラジカルによる基板との化学反応を誘起する。加えて、側壁保護膜によってサイドエッチを抑制することで、異方性エッチングを実現している。これは、反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching) と呼ばれ、LSI プロセスにおける微細加工技術を主として発展してきた。この技術は、MEMS 等で用いられている Deep-Si エッチングに拡張され、前述のような Bosch プロセス、クライオ

Deep-RIE等の独自の技術が開発され、Deep-RIE技術として確立してきた。例えば、Rangelowら [1]は、 Cl_2/HBr , $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CHF}_3$, SF_6/O_2 ガスを用いた、Deep-Siエッチングを行い、様々なマイクロスケール加工形状を示した。また、様々な各種要素を集積化して一括生産するバッチファブリケーション技術の一例を示した。

Table. 1.5: LSI と MEMS の相違点

	LSI	MEMS
スケール	~ nm	~ μm
次元	二次元配線	三次元構造体
特性	電気特性	電気特性, 機械特性
入力	電気信号	電気信号, 機械変位, 光信号, ...
出力	電気信号	電気信号
設備	最新設備による生産	一世代前の設備で生産が可能

Si プロセス		
	LSI	MEMS
ウェット プロセス	等方性: -	等方性: HF-HNO ₃ 系
	異方性: HF 系	異方性: KOH, ヒドラジン, EPW, ...
ドライ プロセス	等方性: -	等方性 CF_4 , SF_6 , XeF_2 , ... (ICP)
	異方性: Cl_2 , Br_2 , HBr (ICP-RIE)	異方性: SF_6/CxFy , SF_6/O_2 , Cl_2/HBr , ... Bosch プロセス (ICP), クライオ RIE (CCP)
エッチレート	数百 nm/min	数 ~ 数十 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上

Plasma Molding

MEMS 加工は半導体の微細加工 (サブミクロン以下) に対して、数ミクロン～数百ミクロンのオーダを対象に行われている。MEMS 加工のようなマイクロスケールパタンのエッチングにおいては、プラズマのシースがその形状に沿って形成される Plasma Molding 効果が問題となる (Fig. 1.10)。このようなプラズマシースの歪みが、反応性イオンエッチング (RIE) に寄与するイオンの入射角度分布に影響を及ぼし、エッチングの均一性の低下を引き起こし、製品の歩留まり低下の原因になる。

Economou ら [21,22] は、マイクロスケールパターン近傍における Plasma Molding の影響を 2次元 Monte Carlo シミュレーションを用いて明らかにした。シースはプラズマに接している全ての面において形成されるため、ウエハ表面にマイクロスケールオーダのパターンがある場合にプラズマのシースがその形状の影響を受けて沿って形成される (Fig. 1.10)。これが Plasma Molding であり、シース厚 (L_{sh}) と形状の幅 (例えばトレンチ幅 l) の関係によってその振る舞いが変わる (Fig. 1.11)。すなわち、以下のような関係が成り立つ。

- (a) $L_{sh}/l \ll 1$: シース厚がパターン幅よりも十分小さい場合、シース形状はパターンに沿った分布形状となる。
- (b) $L_{sh}/l \sim 1$: シース厚とパターン幅が同程度の場合、シース形状はパターン近傍でのみ歪む。
- (c) $L_{sh}/l \gg 1$: シース厚がパターン幅よりも十分大きい場合、シース形状はパターンによる影響をほとんど受けない。

これは従来の半導体加工で行われるナノスケールエッチングでは顕在化する事はなく、MEMS 加工特有の問題である。こうしたシースの歪みが、ウエハ表面に入射する RIE に寄与する正イオンの角度分布に影響を及ぼし、エッチングの異方性の低下を引き起こしてしまう。本研究においてはこの点に特に注目し、第 4 章以降で詳しく考察する。

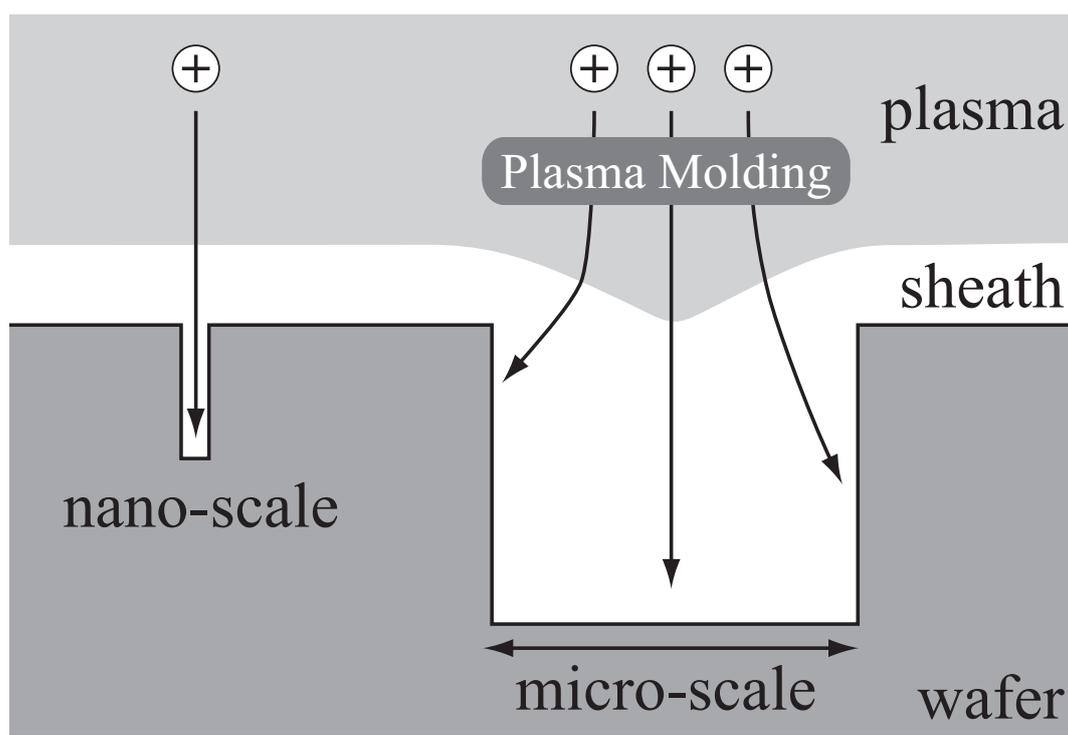


Fig. 1.10: Plasma Molding の概念図

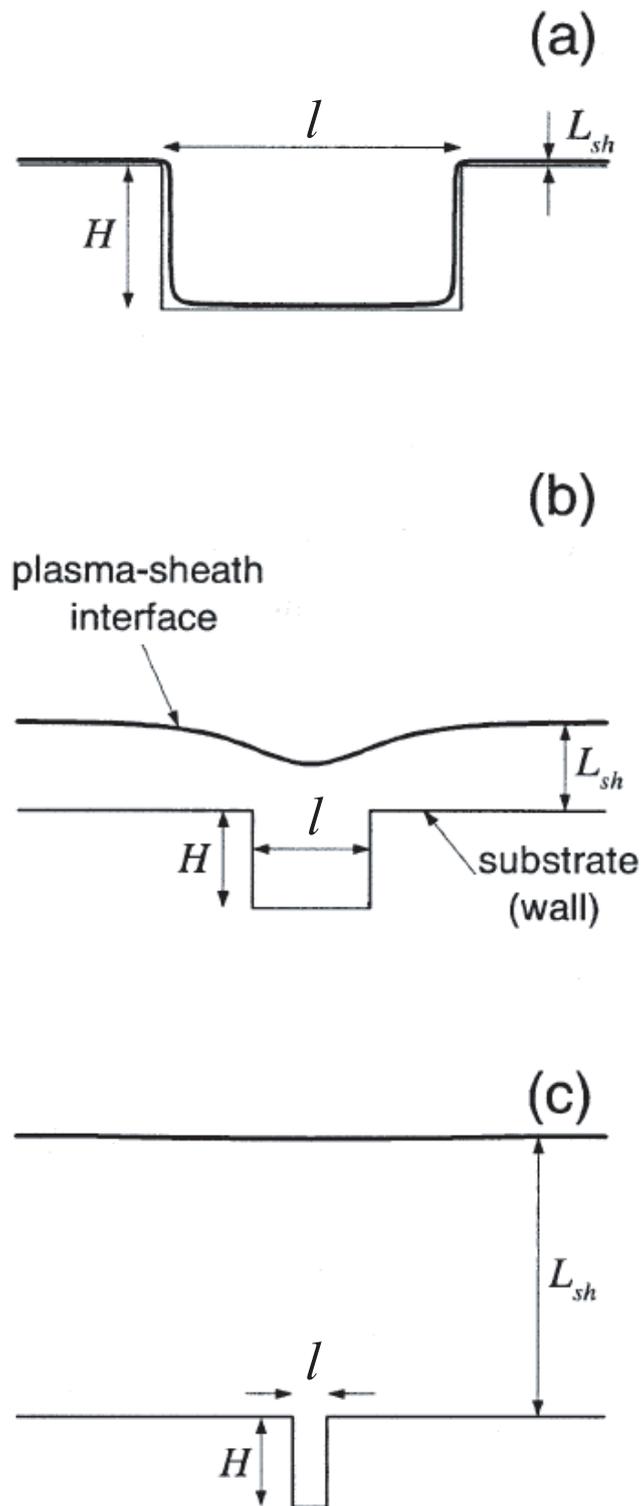


Fig. 1.11: シース厚とパターン (トレンチ) 幅の関係 [22]

SOI ウエハのエッチングとノッチング

SOI (Silicon On Insulator) ウエハと組み合わせて、シリコンの Deep-RIE 技術を応用した MEMS は SOI-MEMS と呼ばれている。バルクシリコンを構造材にしたデバイスが可能になるため、信頼性が高く加速度センサ、ジャイロ、光スイッチなど製品化された例も多い。

SOI-MEMS は埋め込み酸化膜を犠牲層として利用することが多く、表面から通常 $50\ \mu\text{m}$ よりも深い位置にある酸化膜までのシリコンエッチングはよく要求される技術である。シリコンエッチングが埋め込み酸化膜層まで到達すると、その後は急速に横方向にシリコンエッチングが進行する (Fig. 1.12)。この現象はノッチングと呼ばれている。ウエハが設置された電極全面に形成されたプラズマシースによる両極性拡散電界を受けて、正イオンはウエハへ異方性をもって垂直入射する。一方、電子は等方的にウエハへ入射する。このため、トレンチ上部は電子がより多く入射し (-) に帯電しやすく、底部はイオンがより多く入射し (+) に帯電しやすくなる [16]。エッチングが進行し、埋め込み酸化膜層まで達すると、酸化膜層の表面にシリコンエッチングで消費されなかった正イオンの電荷が蓄積する。この電荷により形成された電界により、ウエハへ入射する正イオンを反跳させ、ウエハへ垂直入射する正イオンはエネルギーを持ったまま横にそれて側壁へ入射し、それがノッチングの原因となる。

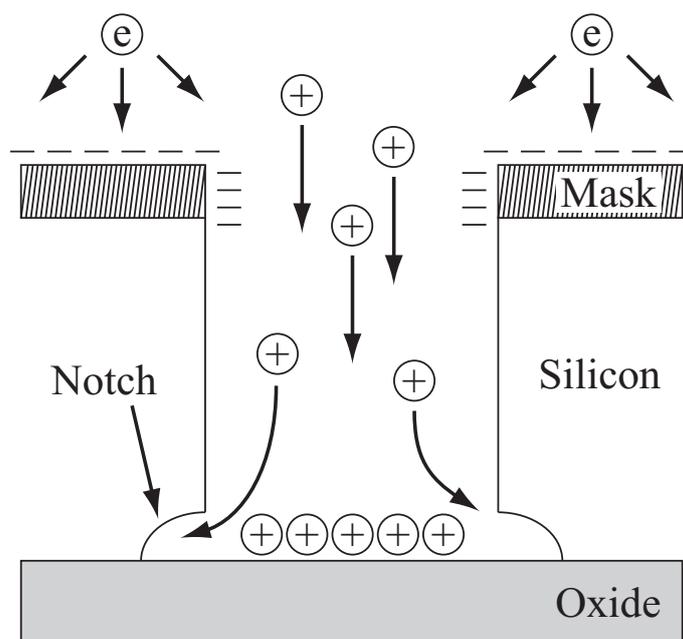


Fig. 1.12: Si と酸化膜層の境界面におけるノッチング

1.3 Si 貫通電極

Deep-Si エッチングに代表される深掘り技術 (Deep-RIE) は、MEMS 加工のみならず、パッケージ内の複数の半導体チップを封止するための Si 貫通電極 (Through Wafer Interconnects) 技術へも応用されている。

近年、複数の半導体チップを積層し、一つのパッケージに納める SiP (System in a Package) 技術が注目を集めている。半導体チップとパッケージ基板間は、従来、ワイヤボンディング技術によって接続される事が多かった。この技術は、高い信頼性、接続の自由度があり低コストといった利点がある一方で、パッケージ体積および、ワイヤの存在による半導体チップ間のインダクタンスや抵抗の増大といった欠点があった。そこで、新たなチップ積層技術として、Si 貫通電極を用いた SiP 技術の研究が進められるようになった。Si 貫通電極技術では、Fig 1.13 に示すように、積層する半導体チップに開けたスルーホールを Cu などの金属で埋めて電極として利用する [23]。このように、半導体チップ内で垂直に配線を用意するため、配線長の減少や設計の柔軟性を高めるといった利点がある。SiP に内蔵するチップ数を増やしたり、端子数が多い LSI を取り組むことで、パッケージ内の配線本数が急激に増加すると言われている。そのため Deep-RIE プロセスによって実現される Si 貫通電極は、今後の SiP 内部の配線技術および SiP の高速動作において、必要不可欠な技術になると考えられる。

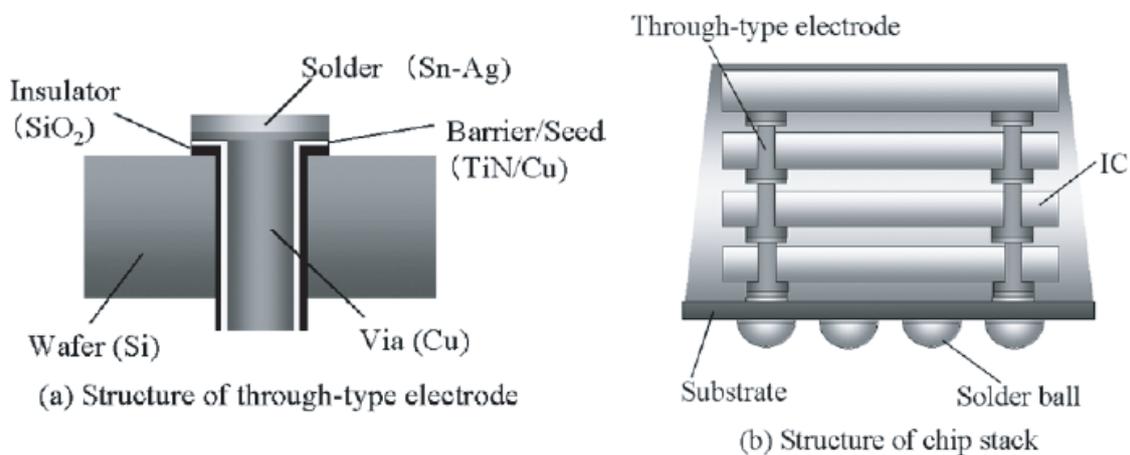


Fig. 1.13: SiP における Si 貫通電極の例 [23]

1.4 プラズマデザインツール — VicAddress

将来ナノテクノロジーにおける半導体微細加工技術の発展という観点に視野を移すと、新しい技術の確立のためには、試行錯誤やノウハウによるアプローチではもはや不可能であり、物理・化学に根ざした予測デザインが必須となってくる。歩留まりの向上、デバイスの複雑化に伴い、プロセスの予測デザインおよびシミュレーション技術は、納期 (TAT: Turn Around Time) の短縮および未知の物理現象の解明といった点から、ますますその需要を拡大させると考えられる。半導体プラズマプロセスは空間的にも時間的にも物理現象が広く分布しているスティフ (stiff) な系である。計算機のハードウェア環境が充実してきた現在においては、こうしたマルチスケール問題を取り扱うことのできるソフトウェアの開発が重要な課題となる。

真壁研究室では垂直統合型プラズマプロセス予測デザインツールとして、VicAddress (Vertically Integrated Computer Aided Design for Device Processing) を提案してきた [24–26]。一般に、低温プラズマプロセスのモデリングを行う場合、全ての物理現象を同一の空間・時間スケールで扱うことは、系の複雑さとスティフの度合いの強さゆえに不可能である。また、計算時間の問題から気相および表面での物理現象の計算をお互いにフィードバックをかけながら行うことも不可能である。そこでVicAddressでは、考慮する物理現象の時間スケールの違いに着目し適切な仮定を設けた上で、以下のように階層的にモデルを構築している。VicAddress で対象とする物理現象の概略図を Fig. 1.14 に示す。

1. DC 電界下における輸送係数データベース
2. RF プラズマ構造
3. RF シース内イオン輸送
4. エッチ形状発展
5. 下地デバイスへのダメージ

尚、VicAddress の詳細は八木澤の学位論文 [27] で述べられている。

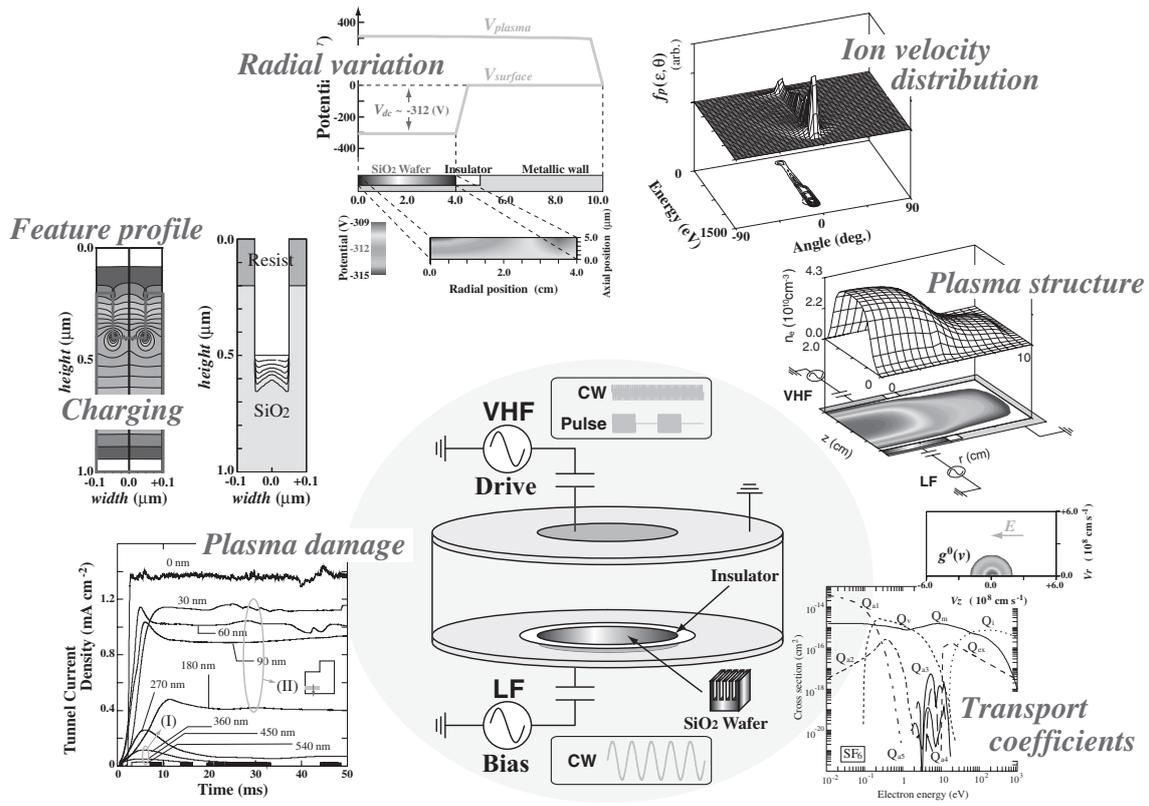


Fig. 1.14: VicAddress の概念図

1.5 Deep-RIE 形状発展シミュレーションの概要

本研究では、真壁研究室で開発されたプラズマデザインツール VicAddress (Vertically Integrated Computer Aided Design for Device Processing) をマルチスケール時空間に拡張し、①プラズマリアクター全域におけるプラズマの2次元時空間構造のモデリング、②シリコンウエハ上に仮定したマイクロスケールパタン近傍のプラズマ構造の詳細な計算、③ウエハ入射イオン速度分布の計算、④Deep-Si エッチング形状シミュレーション、のように空間・時間スケールの大きく異なる stiff な系を段階的に、また物理的に妥当なアルゴリズムを開発し計算することで、計算時間の短縮を実現し、精度の高いシミュレーションを可能にしている。本研究のように、シリコンウエハ上のマイクロスケールパタンがプラズマ及びシース構造へ及ぼす影響について、連続してセルフコンシステントに予測・デザインした研究例はほとんど存在しない。加えて、Plasma Molding の影響を取り入れたエッチング形状予測シミュレーションは他に例がなく、本研究が今後の MEMS 加工用 Deep-Si エッチングのデザインに寄与するところは大きいと考えられる。

以下に、その計算方法と Fig. 1.15 に概念図を示す。

- ① プラズマの2次元時空間構造のモデリングを行い、プラズマの全体像、特徴を明らかにする。

2周波容量結合型プラズマ (2f-CCP: Two-Frequency Capacitively Coupled Plasma) 源は、高周波電極による高密度プラズマの生成・維持と低周波電極によるイオンエネルギーの独立した制御が可能であり、またエッチング形状において優れた面内均一性を実現できるエッチャーである。現在では多層配線内の高アスペクト比トレンチの形成等、また MEMS 加工分野ではクライオ Deep-RIE プロセス技術に広く用いられており、そのプラズマ構造を正確に把握することは非常に重要である。

- ② マイクロスケールパタン近傍のプラズマ構造を再計算し、正確に把握する。

MEMS 技術はマイクロスケールオーダーの加工を行うため、マイクロスケールパタンがプラズマに与える影響が無視できない。よって①の結果を境界条件として用いることでパタン近傍のプラズマ構造を再計算して、その構造を正確に把握する必要がある。この手法を取り入れることで計算時間の大幅な短縮が可能となった。

- ③ パタン近傍におけるウエハ入射イオンの軌道計算を行い、Plasma Molding の影響を明らかにする。

MEMS 加工ではプラズマの境界面であるシースが歪む Plasma Molding が問題となっている。よって、シース端から入射してウエハ表面に到達するまでのイオンの挙動を、粒子モデルを用いて直接追跡することにより、ウエハに入射するイオン速度分布(エネルギー分布・入射角度分布)を予測し、Plasma Molding による影響を明らかにする。

- ④ エッチ形状の時間発展を定量的に把握する。

MEMS 加工時における Plasma Molding の影響を考慮したエッチ形状の変化を、レベルセット法を用いて予測する。また、エッチング時の表面反応やその扱いについてのモデルを構築する。

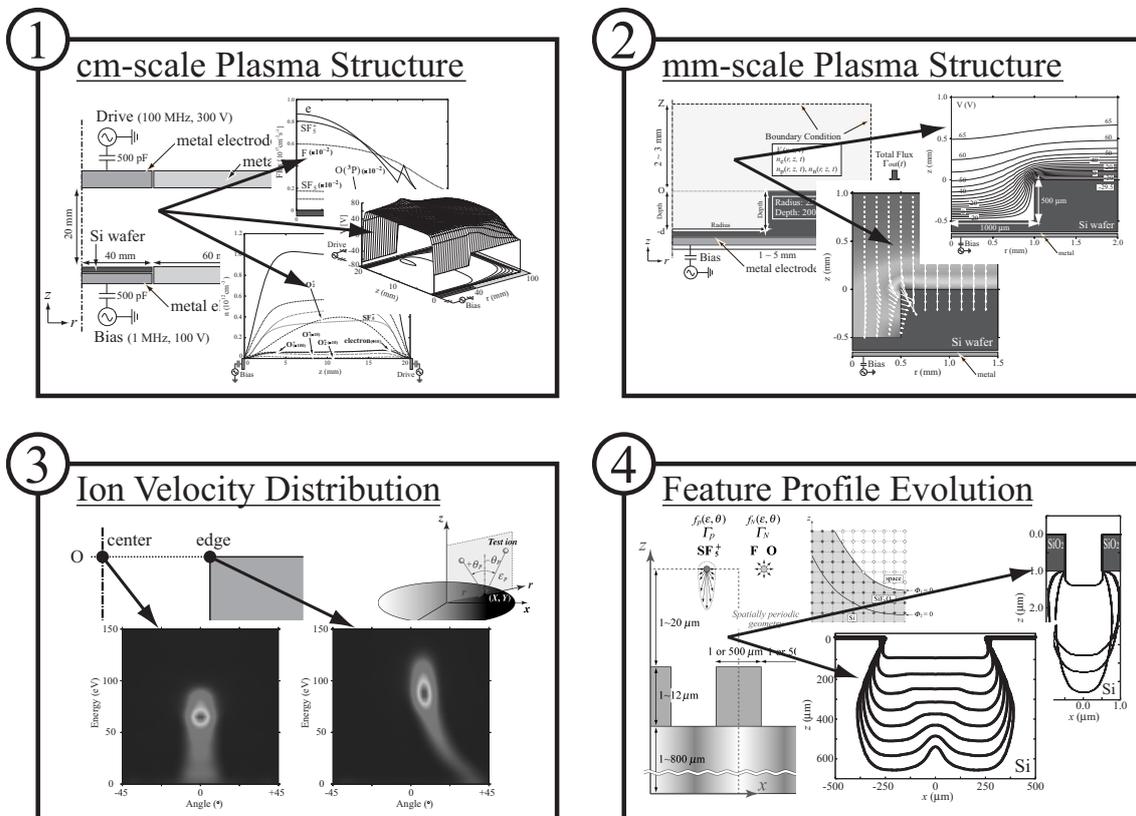


Fig. 1.15: シミュレーションの概念図

1.6 本研究の目的および概要

従来の半導体加工技術を基盤として、シリコンエッチングを中心に MEMS 技術が急速な発展を遂げてきた。また、近年では光 MEMS 等、MEMS 技術は様々な分野へ応用され、また加工対象も Si ウエハ、SiO₂ ウエハ、SOI ウエハ等、多岐にわたっており、新しい産業を切り開く技術として MEMS 技術の確立が急がれている。

そこで本研究では、2 周波容量結合型プラズマ (2f-CCP) エッチャーを用いた Si 深掘り (Deep-Si) エッチングプロセスにおける、ウエハ上のマイクロスケールパターン形状とプラズマインターフェース構造の相関および Plasma Molding 存在下における Deep-Si エッチング形状を数値シミュレーションを用いて明らかにすることを目的とする。

第 1 章では、本研究の背景として MEMS 加工技術の概要とその諸問題をまとめ、本研究の動機付けを行なっている。

第 2 章では、CCP をシミュレートする計算手法である緩和連続モデル (RCT Model) について概略を論じる。周期定常状態の 2 次元プラズマ構造を求めるための支配方程式系を記述し、境界条件の取り扱いや数値解法の手法について論じる。

第 3 章では、Deep-Si エッチングプロセスで広く利用されている SF₆/O₂ ガスを原料として、2f-CCP について周期定常のプラズマ構造を計算する。そのプラズマ内部構造 (荷電・中性粒子密度、基板入射フラックス、ポテンシャル構造等) について議論する。

第 4 章では、Plasma Molding 存在下のプラズマ構造やプラズマシースの歪み等を明らかにするために、人工的に作成したホールパターン近傍のプラズマ構造を計算し、パターン形状とプラズマインターフェース構造の相関について議論する。

MEMS 加工のようにマイクロスケールオーダーのエッチングを行う際には、プラズマのシースがパターン形状に沿って歪んでしまう Plasma Molding の影響を考慮しなくてはならない。従来のプラズマリアクター全域におけるシミュレーションでは、その空間の解像度は mm ~ cm オーダである。一方、マイクロスケールのパターン近傍のプラズマ構造を計算するためには、空間の解像度を μm オーダの精度で確保しなくてはならない。 μm オーダの解像度をカバーしつつ、プラズマリアクター内全域を計算することは、計算機のメモリ、計算時間の観点からも現実的に

は到底不可能である。そこで本研究では、こうした時間的にも空間的にもステイフな問題を解決するための局所領域の再計算モデルを構築し、Plasma Moldingの影響について詳細に議論する。

第5章では、 SF_6/O_2 2f-CCPにおいてPlasma Molding存在下におけるDeep-Siエッチング形状を数値シミュレーションを用いて明らかにする。本研究ではDeep-Siエッチングのために、正イオンによる物理エッチング、中性ラジカル分子による自発的エッチング、保護膜生成過程、およびマイクロスケールパタン存在下におけるPlasma Moldingの影響を含んだシミュレーションモデルを開発し、Deep-Siエッチング形状のエッチャント毎の比較、 SF_6/O_2 混合比依存性、ガス圧力依存性について詳細に議論する。

第6章は結論であり、本研究の成果を総括している。

第2章 理論

2.1 緩和連続モデル (RCT Model)

一般に、低温RFプラズマでは、高電圧のかかるイオンシース領域がウエハや電極の全面に形成される。この領域では電界が時間的、空間的に急激に変化し、電子のエネルギーやイオンの運動量はRF電界の変化に比べて、その緩和過程を無視できない。すなわち、瞬時の局所電界では、その位置、時間での荷電粒子の物理量を正確に表すことができない。高周波電界下では、電子やイオンの輸送は瞬時電界に対して有限の遅れを示すことが知られており [28]、この現象を取り入れた緩和連続モデル (RCT: Relaxation Continuum Model) が考案された。

2.1.1 ボルツマン方程式

ボルツマン方程式は、ある時刻 t において、位置 \mathbf{r} 、速度 \mathbf{v} における粒子の確率密度関数に相当する速度分布関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ に対する支配方程式である。

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} = J[F, G] \quad (2.1)$$

$$\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \frac{q}{M} (\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)) \quad (2.2)$$

q, M はそれぞれ荷電粒子の電荷と質量であり、 $\boldsymbol{\alpha}$ は加速度を表す。(2.1) 式における左辺各項は第一項から順に、時間項、移流項、加速項と呼ばれ、無衝突下における運動方程式に基づいた粒子の速度分布関数の変化を表す。右辺は衝突項と呼ばれ、粒子とガス分子との衝突による速度分布関数の変化を表す。粒子が電子の場合は、ガス分子の速度に比べ電子の速度が十分大きいいため、一般に F は温度 T_g の Maxwell 分布とすることが多い。

2.1.2 スウォームパラメータ

(2.1) 式のボルツマン方程式と電子衝突断面積より、粒子の持つドリフト速度、拡散係数、衝突レートを求めることができる。それらをスウォームパラメータ電子輸送係数と呼び、低温プラズマ中の高電界イオンシース領域にまで対応できるように、換算電界 (E/N) の関数として数千 Td までそれぞれを用意する。

ボルツマン方程式を用いて電子速度分布関数 (確率密度関数) $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ を求めることで、以下に示すような輸送係数が求められる。

平均エネルギー

$$\langle \epsilon(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{\mathbf{v}} \frac{1}{2} m v^2 g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \quad (2.3)$$

ドリフト速度

$$v_d(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{v}} \mathbf{v} g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \quad (2.4)$$

衝突レート係数

$$k_k(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{v}} Q_k(v_\alpha) v_\alpha g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \quad (2.5)$$

衝突レート

$$R_k(\mathbf{r}, t) = k_k N = N \int_{\mathbf{v}} Q_k(v_\alpha) v_\alpha g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \quad (2.6)$$

ここで、 $Q(v_\alpha)$ は衝突断面積であり、電子と中性粒子の相対速度が v_α 場合の衝突確率を示している。 m は電子の質量を示している。(2.6) 式における $NQ_k(v_\alpha)v_\alpha$ は衝突周波数で、単位時間あたりの衝突頻度を表す。これらの電子に関する輸送パラメータは直接解法 (DNP: Direct Numerical Procedure) により求める [29]。拡散係数はボルツマン方程式における電子速度分布関数を電子密度勾配の幂で展開する手法により求める [30]。また、電子以外の荷電粒子のドリフト速度、拡散係数は他の文献の測定値などを引用する。

2.1.3 有効電界緩和式

RF プラズマのシース領域では電界が時間的、空間的に急激に変動するので、局所瞬時電界における電子の状態を表現することは困難である。即ち、DC 換算電界 (E/N) のもとで計算されたスウォームパラメータをそのまま RF 場に適用することができない。そこで、適切な時定数を与えることにより、非平衡プラズマ中で起こりうる運動量とエネルギーに関する衝突緩和現象を緩和方程式の形で記述し、実際の現象を表現することができる。このモデルの妥当性は Ar/SiH₄ プラズマの時空間分解発光分光法による実験結果との比較により確かめられた [31]。

緩和連続モデルでは、ボルツマン方程式 0 次、1 次、2 次速度モーメントから得られる輸送方程式を用いることによって、運動量とエネルギーの緩和過程を緩和

方程式として取り込んでいる。このモデルの特徴は、2次モーメント式であるエネルギー保存式を特定の衝突緩和課程に寄与するエネルギー成分の緩和を表現する形に変形している点である。つまり、RFプラズマ中で変化する電界により、電子は加速、減速されるが、すぐに定常値には達しない。電子の運動量は、ガス分子との衝突によって速度ベクトルが変えられてしまうため、すぐに定常値に達するが、エネルギーは弾性衝突でエネルギーを失うことはなく、非弾性衝突でしか失わないため、エネルギーの緩和が遅く、その場の瞬時電界でエネルギーを表現すると過剰にエネルギーが見積もられてしまう。そこで、有効電界緩和の式より有効電界 E_{eff} を求めることで、DC場で得られたスウォームパラメータを実効的な電界値に修正することができる。

ボルツマン方程式の2次速度モーメントから得られる、電子の平均エネルギー保存式は以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n_e(\mathbf{r}, t) \langle \epsilon_e(\mathbf{r}, t) \rangle) = & -en_e \langle \mathbf{v} \rangle \cdot \mathbf{E} - \left\{ \frac{2m}{M} k_m \langle \epsilon_e \rangle + \sum_j k_j \epsilon_j \right\} N n_e \\ & - \nabla \cdot \left[\left(\frac{5}{3} n_e \langle \mathbf{v} \rangle - D_e \nabla n_e \right) \langle \epsilon_e \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

右辺第1項は電界加速によるエネルギーのゲイン項 (電子の $\langle \mathbf{v} \rangle$ は \mathbf{E} と逆向き)、右辺第2項は衝突によるエネルギーロス項、右辺第3項はエネルギー勾配による変化分を表す。ここで、有効電界 E_{eff} を、

$$E_{eff}^2 \equiv \frac{\langle \epsilon_e \rangle}{e \mu_e \langle \tau_e \rangle} \quad (2.8)$$

と定義する。 $\langle \tau_e \rangle$ は、衝突による電子のエネルギー緩和時間であり。

$$\langle \tau_e \rangle^{-1} = \left\{ \frac{2m}{M} k_m + \sum_j k_j \frac{\epsilon_j}{\langle \epsilon_e \rangle} \right\} N \quad (2.9)$$

と与えられる。(2.7)、(2.8) および (2.9) から有効電界緩和式

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_e E_{eff}^2) = -\frac{1}{\langle \tau_e \rangle} (n_e E_{eff}^2 - n_e E^2) - \nabla \cdot \mathbf{q}_e \quad (2.10)$$

を得る。ここで、

$$\mathbf{q}_e = n_e E_{eff}^2 v_{de} - D_e \nabla (n_e E_{eff}^2) \quad (2.11)$$

はエネルギー密度流束 (enthalpy) を表す。(2.10) 式の物理的意味は以下のように解釈される。電界による加速で得られる電子のエネルギー利得は電界の2乗で表

現され、RF 電界下である時定数をもって定常に緩和する。また、位置により電子数密度が異なるため、エネルギー流束の変化分も考慮される。(2.10) 式の導出に関しては、中野の学位論文 [32] に述べられている。

エネルギー緩和時間は、各衝突毎に異なるため、衝突過程によって有効電界も異なる。例えば直接電離衝突を例にとると、電離に寄与する電子は電離閾値以上のエネルギーを持つ電子に限定される。電離衝突閾値 ϵ_i 以上のエネルギーを持つ電子が、そのエネルギーを緩和する時間スケールは、 $\epsilon = m_e v^2/2$ として、電離衝突断面積 Q_i を用いて、

$$\tau(\epsilon)^{-1} = NQ_i(\epsilon)\sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} \quad (2.12)$$

で与えられる。しかし、電子の速度は分布を持ち、通常は高エネルギー成分が減衰した形状をとる。よって、電離衝突による緩和時間は、電離に寄与できる電子 (= 電離閾値以上のエネルギーを持つ電子) のみを考慮した速度分布によって決まる。また、緩和時間がエネルギー依存性を持つため、電子速度分布の重みをかけたものとなる。ゆえに、電離衝突過程に対するエネルギー緩和時間は、

$$\tau_{ei}^{-1} = \frac{\int_{\sqrt{2\epsilon/m_e}}^{\infty} NQ_i(\epsilon)v g^0(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}{\int_{\sqrt{2\epsilon/m_e}}^{\infty} g^0(\mathbf{v}) d\mathbf{v}} \quad (2.13)$$

と表すことができる。

2.1.4 数密度連続式

数密度連続式は、ボルツマン方程式の 0 次速度モーメントから得られ、以下のようなになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} n_k(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_k + S_k \quad (2.14)$$

添字の k は計算で考慮する粒子種に対応する。また、

$$\mathbf{\Gamma}_k \equiv n_k \langle \mathbf{v}_k \rangle = n_k \mathbf{v}_{dk} - D_k \nabla n_k \quad (2.15)$$

は粒子のフラックス、 D_k は拡散係数、 S_k は粒子の単位時間、単位体積あたりの生成消滅を表す項である。

2.1.5 運動量緩和式

ボルツマン方程式の 1 次速度モーメントから得られる、運動量保存式は以下のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_k n_k(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_{dk}(\mathbf{r}, t)) = q_k \mathbf{E} n_k - \left\{ k_m + \sum_j k_j \right\} N m_k n_k \mathbf{v}_{dk} - (m_k n_k \mathbf{v}_{dk} \cdot \nabla) \mathbf{v}_{dk} \quad (2.16)$$

q_k は粒子の電荷、 \mathbf{v}_{dk} は粒子のドリフト速度である。右辺第 1 項は電界による運動量のゲイン項、右辺第 2 項は衝突による運動量のロス項、右辺第 3 項は運動量ベクトルの発散項である。有効電界緩和式と同様に、

$$\langle \tau_m \rangle^{-1} = \left\{ k_m + \sum_j k_j \right\} N \quad (2.17)$$

で与えられる運動量緩和時間 $\langle \tau_m \rangle$ を用いて、緩和方程式の形に変換すると、

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_k n_k \mathbf{v}_{dk}) = q_k \mathbf{E} n_k - \frac{1}{\langle \tau_m \rangle} m_k n_k \mathbf{v}_{dk} - (m_k n_k \mathbf{v}_{dk} \cdot \nabla) \mathbf{v}_{dk} \quad (2.18)$$

となる。荷電粒子の物理量にはそれぞれ固有の緩和時間 (relaxation time) が存在し、その緩和時間が電界の変化の時間スケールよりも十分早い場合は、その物理現象は瞬時電界により決定されるため、緩和方程式を解く必要はない。本研究で考慮する VHF 帯の周波数 ω と電子のエネルギー、運動量の緩和時間 τ_e, τ_m は以下のような関係にある。

$$\omega^{-1} \leq \tau_m \ll \tau_e \quad (2.19)$$

ゆえに、有効電界緩和式に加えて、電子についての運動量緩和式を解く必要がある。一方、イオンの運動量は電界の変化に追従できず、RF 瞬時電界に対し位相遅れを生じる。電界の周波数とイオンの運動量緩和時間については、

$$\omega^{-1} \ll \tau_m \quad (2.20)$$

なる関係が成り立つ。また本研究で考慮する SF₆/O₂ ガスのように、負イオンの数密度が電子のそれと同程度となる電氣的負性ガスの場合、電流のキャリアとして、電子、正イオンだけでなく負イオンも大きな影響を与える。よって、正イオン、負イオンについても、運動量緩和式を解くことになる。

2.1.6 Poisson 方程式

ボルツマン方程式の速度モーメントをとった輸送方程式により、プラズマ空間中の荷電粒子 (電子、正負イオン) の輸送を解析する式を導出することができた。緩和連続モデルでは、Poisson 方程式を解くことにより輸送方程式中の生成消滅項および外力項に現れる電界を決定している。

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}, t) = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla V \quad (2.22)$$

V は空間電位、 ρ は総電荷数密度 ($q_p n_p - e n_e - q_n n_n$)、 ε_0 は真空の誘電率である。

以上説明した、荷電粒子の数密度連続式、運動量緩和式、有効電界緩和式および Poisson 方程式を連立して数値解析を行うことで、荷電粒子数密度、電位と電界の空間分布などが明らかとなる。

2.2 数値解法

本研究で用いたモデルで考えられている支配方程式は、時間、位置に関する偏微分方程式となっている。これらの方程式を計算機で解くためには、離散化の必要がある。以下にその手法について述べる。なお、時間を Δt 、空間を Δx で離散化した場合の時刻 $t = n\Delta t$ 、位置 $x = i\Delta x$ における物理量を u_i^n と書くこととする。

2.2.1 時間の離散化

変数 u に対する時間微分項を持つ方程式を一般に以下のように書く。

$$\frac{\partial u(t)}{\partial t} = f(u) \quad (2.23)$$

時間微分項に対する離散化の手法は、その安定性と精度により以下のように大別される。

- Euler 法 (陽解法)

$$\frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} = f(u^n) \quad (2.24)$$

安定条件は (2.23) 式の固有値を λ とすると

$$\Delta t < -\frac{2}{\lambda} \quad (2.25)$$

である。 $\Delta t \rightarrow 0$ とすることで離散解は連続解に近づくが、時間ステップを経るごとに精度が悪くなるため、 Δt を小さくしなければならず、計算時間が増大する。ゆえに、陽解法は時定数の大きい物理現象を精度良く計算する場合には向いていない。また、振動型の問題に対しては離散解が発散してしまう。

- 陰解法

$$\frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} = f(u^{n+1}) \quad (2.26)$$

陰解法はいかなる Δt においても安定であり、時定数の大きな物理現象を解く場合には有効である。しかし、多変数の問題に対しては、逆行列の計算を要するために、膨大な計算時間、メモリを費やすこととなる。

- 4 次の Runge-Kutta 法

陽解法、陰解法の欠点を解決するには、高精度の4次の Runge-Kutta 法が良い。本研究では、計算量と精度の点から、4次精度 ($O(\Delta t^4)$) の Runge-Kutta 法を用いる。

$$\begin{aligned} u^{(0)} &= u^n \\ u^{(1)} &= u^{(0)} + a_1 f(u^{(0)}) \Delta t \\ u^{(2)} &= u^{(0)} + a_2 f(u^{(1)}) \Delta t \\ u^{(3)} &= u^{(0)} + a_3 f(u^{(2)}) \Delta t \end{aligned}$$

$$u^{n+1} = u^{(0)} + \{b_0 f(u^{(0)}) + b_1 f(u^{(1)}) + b_2 f(u^{(2)}) + b_3 f(u^{(3)})\} \Delta t \quad (2.27)$$

ここで、

$$\begin{aligned} (a_1, a_2, a_3) &= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right) \\ (b_0, b_1, b_2, b_3) &= \left(\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{2}{6}, \frac{1}{6} \right) \end{aligned}$$

である。安定条件は陽解法よりもやや広いがオーダとしては同程度であり、振動型の問題に対しては減少する。しかし精度が高いために、その減少はほとんど無視できる。

2.2.2 移流拡散方程式に対する数値解法

プラズマ構造解析における緩和連続モデルの支配方程式である数密度連続式、運動量と平均エネルギーの緩和式はすべて、時間の1階微分項および空間の1階、2階微分項を含む、時間依存した移流拡散方程式である。簡単のため空間次元の場合について一般的に書くと、

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = -v \frac{\partial u}{\partial x} + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + S \quad (2.28)$$

となる。実際の計算では、 Δt を十分に小さくとり安定性と精度を Runge-Kutta 法により確保すれば、時間積分が問題となることは少なく、空間差分における計算の安定性と精度の方が問題となることが多い。移流拡散方程式 (2.28) において、時間差分を4次精度の Runge-Kutta 法を用いて離散化し、空間を2次精度の中心差分で離散化すると、

$$\dot{u}_i = -v \frac{u_{i+1}^n - u_{i-1}^n}{2\Delta x} + D \frac{u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{2\Delta x^2} + S_i^n \quad (2.29)$$

となる。移流拡散方程式の離散化手法が安定であるための条件は、物理現象を特徴づけるパラメータである

$$\begin{aligned} \text{Courant 数} \quad c &= \frac{v\Delta t}{\Delta x} \\ \text{Neumann 数} \quad d &= \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \\ \text{Peclet 数} \quad P_e &= \frac{v\Delta x}{D} \end{aligned}$$

がある一定の条件を満足する必要がある。移流方程式の安定条件は Courant 数により $c < 1$ 、拡散方程式については Neumann 数により $d < 1/2$ で与えられる。時間依存移流拡散方程式の安定条件はこの両条件を満たす必要がある。よって、時間の刻み幅 Δt は

$$\Delta t \leq \min \left\{ \frac{\Delta x}{v}, \frac{\Delta x^2}{2D} \right\} \quad (2.30)$$

により決定される。さらに、 $t \rightarrow \infty$ で定常になった場合、定常移流拡散方程式の解析解は

$$u(x) = A + B \exp\left(-\frac{v}{D}x\right) \quad (2.31)$$

となり、物理現象の空間的変化のスケールは v/D で表される。 A, B は境界条件から決まる定数である。ゆえに安定に解けるための条件は Peclet 数により

$$v\Delta x/D = P_e \ll 1 \quad (2.32)$$

で与えられる。

以上より、移流拡散方程式は $P_e \ll 1$ で拡散優位の場合は、時間を 4 次精度の Runge-Kutta 法で、空間を 2 次精度の中心差分で安定かつ精度よく離散化することで問題なく解ける。一方、 $P_e \gg 1$ で移流優位の場合は、空間周波数が高い領域において、連続解からの誤差を生じ、その対策として人工粘性差分のようなものが不可欠となる。

Patankar 差分

物理的・実用的な制約上、標準解法における数値的安定条件を守れない場合は多い。本研究では、バルクプラズマ中では電界が弱いため、Peclet 数が小さく (2.32) の条件を満たすが、電極全面の高電界シースにおいてはこの条件を満たす事が困難である。特に、イオンに関して移流と拡散の比が大きくなってしまい空間メッシュ数を増やす必要が生じる。Patankar 差分は Peclet 数の制限に違反する場合でも安定に計算を行うために考えられた離散化手法である。定常移流拡散方程式

$$0 = -v \frac{\partial u}{\partial x} + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + S \quad (2.33)$$

は本来、Fick の法則に従う数値移流 (フラックス)

$$\Gamma \equiv uv - D \frac{\partial u}{\partial x} \quad (2.34)$$

の差分として

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma_{i+\frac{1}{2}} - \Gamma_{i-\frac{1}{2}} \right) \quad (2.35)$$

と書くべきものである。Patankar 差分は、物理量 u がメッシュ間で激減することを考え、その間の解析解を用いてフラックス Γ を記述することで、計算の安定性

を向上させる手法である。(2.34)を x_i と x_{i+1} 間の微分方程式とみると、 x_i を原点とした x 座標を ξ として

$$\Gamma_{i+\frac{1}{2}} = u(\xi)v_{i+\frac{1}{2}} - D_{i+\frac{1}{2}} \frac{\partial u}{\partial \xi} \quad (2.36)$$

となる。この局所解析解は

$$u(\xi) = A + B \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \xi\right) \quad (2.37)$$

である。

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} u_i \\ u_{i+1} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} u(0) \\ u(\Delta x) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A + B \\ A + B \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \Delta x\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \Delta x\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \Delta x\right) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} u_i \\ u_{i+1} \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \Delta x\right) - 1} \begin{bmatrix} \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \Delta x\right) & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_i \\ u_{i+1} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.38)$$

ゆえに、 $[x_i, x_{i+1}]$ でのフラックスは (2.36) 式から

$$\begin{aligned} \Gamma &= v_{i+\frac{1}{2}} \left\{ A + B \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \xi\right) \right\} - D_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} B \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \xi\right) \\ &= Av_{i+\frac{1}{2}} \\ &= \frac{u_i \exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \Delta x\right) - u_{i+1}}{\exp\left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}}} \Delta x\right) - 1} v_{i+\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

これを移流拡散方程式 (2.35) 式の移流項と拡散項に代入し、Peclet 数 ($P_e = v\Delta x/D$) を用いて表すと

$$-\frac{1}{\Delta x} (\Gamma_{i+\frac{1}{2}} - \Gamma_{i-\frac{1}{2}}) = \frac{1}{\Delta x} \frac{v}{\exp(P_e) - 1} \{u_{i+1} - (\exp(P_e) + 1)u_i + \exp(P_e)u_{i-1}\} \quad (2.40)$$

となる。 v, D が $[x_i, x_{i+1}]$ 内で一定とすれば、(2.40) 式は

$$\begin{aligned} P_e \gg 1 \text{ の場合} &\rightarrow -\frac{v}{\Delta x}(u_i - u_{i-1}) && \text{(移流方程式：風上差分)} \\ P_e \ll 1 \text{ の場合} &\rightarrow D \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{\Delta x^2} && \text{(拡散方程式：中心差分)} \end{aligned}$$

となり、移流優位の場合は移流方程式に対する風上差分、拡散優位の場合は拡散方程式の標準解法である二階中心差分となる。風上差分は移流項に

$$0 = \left(-v \frac{\partial u}{\partial x} + D^* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + S \right) \quad (2.41)$$

$$D^* = \frac{v \Delta x}{2} \quad (2.42)$$

のように D^* の人工粘性項を付加して、空間を中心差分で離散化する際に現れる移流方程式の困難を回避したものである。

$$-v \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2\Delta x} + \frac{v \Delta x}{2} \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{\Delta x^2} = -v \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x} \quad (2.43)$$

Patankar 差分では (2.37) 式からも分かるように、格子点上のスカラー量 u_i^n に対して半メッシュ分ずらしてベクトル量 $\Gamma_{i+\frac{1}{2}}^n$ を定義するスタッガードメッシュ(Staggered mesh, Fig. 2.1) を用いている。スカラー量 u_i^n を計算するときはベクトル量 $\Gamma_{i+\frac{1}{2}}, \Gamma_{i-\frac{1}{2}}$ の中心差分、ベクトル量 $\Gamma_{i+\frac{1}{2}}$ を計算するときはスカラー量 u_i, u_{i+1} の中心差分の形となっている。これにより、少ない空間メッシュ数で計算の精度を向上させることができ、Peclet 数の問題の対策の一つとして利用することができる。

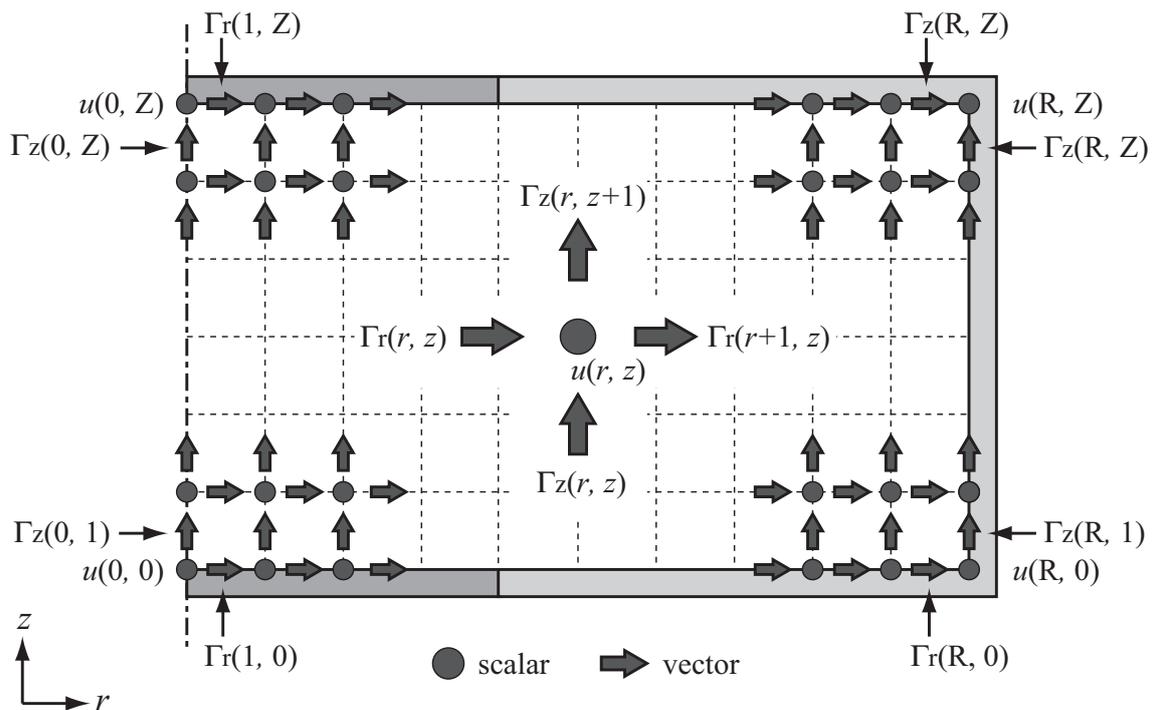


Fig. 2.1: スタッガードメッシュ

2.2.3 Poisson 方程式の数値解法

Poisson 方程式 (2.21) は時間依存しない拡散方程式であるので、空間を 2 次精度の中心差分で離散化することで問題なく解くことができる。

$$\frac{V_{i+1} - 2V_i + V_{i-1}}{\Delta x^2} = \frac{\rho_i}{\varepsilon_0} \quad (2.44)$$

Poisson 方程式を解くには (空間メッシュ数 \times 空間メッシュ数) サイズの逆行列計算をする必要がある。一次元の計算ではその行列が対角要素とその両脇にのみ非零のバンドを持つ 3 重対角 (Tri-diagonal) 行列となるため、メモリの使用量が少なく済み (空間メッシュ数 $\times N$)、Gauss 消去法を用いて簡単に逆行列を計算できる。一方、二次元の計算では (空間メッシュ数 \times 空間メッシュ数) サイズの行列の対角要素以外に非零のバンドを持つため、Gauss 消去法により逆行列を計算するとすべての要素が非零となり膨大なメモリ量 (空間メッシュ数² $\times N$) と計算時間を要する。そのため、空間二次元の Poisson 方程式の数値解法には Gauss 消去法 (直接法) ではなく、SOR 法などに代表される反復法 (逐次近似法) を用いることが多い。

誘電緩和時間

Poisson 方程式そのものには時間依存する項は含まれないが、荷電粒子数密度が時間変化するために生じる問題がある。荷電粒子の生成・消滅を考慮せず、荷電粒子数密度が空間で一様であるとする。電流連続の式より、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{total}(t) + \nabla \cdot (e \mathbf{\Gamma}_{total}) = 0 \quad (2.45)$$

ここで、 $\rho_{total}(t) = e(n_p(t) - n_e(t) - n_n(t))$ であり数密度が空間均一であることから、フラックスはドリフトフラックス成分のみで表され、

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma}_{total} &= n_p \mathbf{v}_{dp} - n_e \mathbf{v}_{de} - n_n \mathbf{v}_{dn} \\ &= (\mu_p n_p + \mu_e n_e + \mu_n n_n) \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.46)$$

となる。Poisson 方程式 $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho_{total}/\varepsilon_0$ より、(2.45) 式は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{total}(t) &\sim -e(\mu_p n_p + \mu_e n_e + \mu_n n_n) \nabla \cdot \mathbf{E} \\ &= -\frac{e(\mu_p n_p + \mu_e n_e + \mu_n n_n)}{\varepsilon_0} \cdot \rho_{total} \end{aligned} \quad (2.47)$$

となる。この方程式の解析解は

$$\rho_{total}(t) = \rho_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (2.48)$$

の形となり、トータルの電荷密度は時定数 τ_d で緩和する。この時定数は誘電緩和時間 (Dielectric relaxation time) と呼ばれ

$$\tau_d = \frac{\varepsilon_0}{e(\mu_p n_p + \mu_e n_e + \mu_n n_n)} \quad (2.49)$$

で与えられる。安定に計算を行うためには、トータルの電荷の減衰する時定数 τ_d よりも時間刻み幅 Δt が小さくならなければならない。

$$\Delta t \leq \frac{\varepsilon_0}{e(\mu_p n_p + \mu_e n_e + \mu_n n_n)} \quad (2.50)$$

(2.50) 式の条件は物理的には以下のように理解される。電界が小さく数密度が高い領域で電子が移動すると、その変位により大きな電界が形成され正負の電荷がそれぞれ逆方向へと輸送される。次の時間ステップでは内部電界によってさらに逆向きに移動する。この振動現象の末に空間電荷および空間電界の不安定性が生じ発散する。誘電緩和時間はプラズマ密度が 10^9 cm^{-3} 程度では $\tau_d \sim 10^{-10} \text{ s}$ であり、(2.30) の条件の方が厳しいため問題になることはない。プラズマ密度が 10^{12} cm^{-3} 程度になると $\tau_d \sim 10^{-13} \text{ s}$ にもなるため、(2.50) の条件が問題となることがある。

2.2.4 数値解法上の制約条件のまとめ

これまでに述べてきた制約条件を以下にまとめる。

- Runge-Kutta 法の安定条件

$$\Delta t \leq \frac{1}{|\lambda_{max}|}$$

- Peclet 数の条件

$$\frac{v\Delta x}{D} \ll 1$$

- 誘電緩和時間

$$\Delta t \leq \frac{\varepsilon_0}{e(\mu_p n_p + \mu_e n_e + \mu_n n_n)}$$

また、これ以外にも

- CFL(Courant Friedrichs Lewy) 条件

CFL 条件とは、時間ステップ Δt の間に粒子が空間メッシュ幅 Δx 以上進んではならないという条件である。

$$v\Delta t < \Delta x$$

以上が空間、時間メッシュの上限を決める条件である。

第3章 SF₆/O₂ 2f-CCP のモデリング

3.1 プラズマプロセス

3.1.1 プラズマプロセスに用いられるプラズマ源

プラズマプロセスは半導体製造プロセスとして、LSIの微細化に伴い開発・改良が進められてきた。1つの半導体チップを製造するためには様々な工程があるが、それらのなかでもプラズマプロセスは非常に重要な役割を担っている。特に低温・高密度プラズマを用いて行うエッチング (etching)、デポジション (deposition)、スパッタリング (sputtering)、PLAD (Plasma Assisted Doping) はドライプロセスと呼ばれ、今後もこれらのプロセス技術は使われ続けると考えられる。これらの半導体製造過程において用いられる低温・高密度プラズマ源には容量結合型プラズマ (CCP: Capacitively Coupled Plasma)、誘導結合型プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma)、マグネトロンプラズマなどが挙げられる [33]。MEMS 加工等で用いられるマイクロスケールパタンの加工においてもプラズマプロセスは広く用いられている。代表的な Deep-Si エッチングプロセスとして、エッチング工程と側壁保護工程を交互に繰り返す Bosch プロセス [11,12] では、主に誘導結合型プラズマ (ICP) が、ウエハを極低温に冷却しながらプロセスを進めるクライオ Deep-RIE [13,14] では、主に容量結合型プラズマ (CCP) が利用されている。また、マグネトロン Deep-RIE 装置を用いて、Si のみならず、パイレックス (耐熱) ガラス [34] や水晶基板 [35,36]、SiC [37] の深掘り加工を行った研究例も報告されている。

3.1.2 容量結合型プラズマ (CCP)

高周波電源に直列にコンデンサを介して平行平板間に電圧を印加することによって、極板間にプラズマを発生させる形態を容量結合型プラズマと呼ぶ。異方的にイオンをウエハに入射させるために、圧力は低圧にする必要があるが、そうすると母ガスの密度が低下してしまい高密度プラズマが生成できない。そこで、高周波電源を印加することによって、低圧下で高密度のプラズマの生成を可能にしている。

CCPでは1つの電源でプラズマを維持し、エッチングを行っている。これはエッチングに寄与するパラメータであるイオンフラックス、ラジカルフラックス、ウエハに入射するイオンのエネルギーなどの制御を一つの電源で行っているため、プロセスの最適化が非常に困難である。そこで、片方の電極でプラズマを生成・維持し、もう片方の電極でウエハに入射するイオンのエネルギーを制御するために、2枚の平行平板のそれぞれに電源を印加する2周波容量結合型プラズマ (2f-CCP: Two-Frequency Capacitively Coupled Plasma) が開発された。この2f-CCPの特徴は、プラズマの生成・維持とイオンのエネルギー制御の2つの動作を機能分離させることである。プラズマの生成・維持を行うドライブ電極には高周波を印加することによって高密度プラズマを生成し、イオンエネルギーを制御するバイアス電極には低周波を印加することによって高エネルギーイオンをウエハに入射させることができるので、より効率的かつ正確にプロセスを行うことができる。

第1章で述べたように、現在ではMEMS加工プロセスの際には、反応性イオンエッチングを利用した誘導結合型プラズマ装置 (RIE-ICP) が広く用いられており、高速で高異方性、かつ高選択的に大規模パターンのエッチングを行っている (Deep-RIE)。しかし近年では、光MEMS等への応用からSiO₂ウエハの深掘りエッチングの要求も高まっている。LSIの分野ではSiO₂は高アスペクト比コンタクトホール (HARC: High Aspect Ratio Contact) や配線層の層間絶縁膜 (ILD: Inter-Layer Dielectric) などに適用されてきた。2f-CCPは、高エネルギーイオンのコントロールが比較的容易なことから、SiO₂等の絶縁膜のエッチングに広く用いられてきた。すなわち、MEMS分野においてもSiエッチングのみならず、従来の2f-CCPにおけるSiO₂エッチングの手法が拡張できれば、同一の装置 (CCP) による、SiとSiO₂の一括加工が可能になると考えられる。本研究ではそうした経緯も踏まえ、MEMS加工用のプラズマエッチャーとして、2f-CCPについてモデリングを行う。

3.2 SF₆/O₂ プラズマ構造計算モデル

3.2.1 2 周波 CCP リアクタの幾何形状

Fig. 3.1 に本研究で対象とする 2 周波 CCP リアクタのモデル図を示す。電極間隔 2.0 cm で対向した平行平板電極によって構成されている。上部ドライブ電極には高密度プラズマ生成のための高周波 (VHF: 100 MHz) 電源が、下部バイアス電極にはイオンフラックス・速度分布をコントロールするためのバイアス (LF: 1 MHz) 電源が、それぞれ 500 pF のブロッキングキャパシタを介して印加されており、バイアス電極上には Si ウエハが設置されている。電極以外の壁はすべて金属でできておりアースされている。また、電極とアースされている金属壁の間には誘電体を設置して電氣的に絶縁をしている。考慮する荷電粒子種は、プラズマの構造を決定する電子 (e)、正イオン (SF₅⁺, O₂⁺, O⁺) および負イオン (SF₆⁻, SF₅⁻, F⁻, O₂⁻, O⁻) である。また、中性粒子種として F, SF_x ($x = 3 \sim 5$), F₂, O(³P), O(¹D), O₂(¹Δ_g), SOF_x ($x = 2 \sim 4$), SO₂F₂ を考慮した。Table. 3.1 にシミュレーションで考慮するプラズマ外部条件を示す。またプラズマ構造のシミュレーションを行うにあたり、以下の近似・仮定を行った。

- 衝突支配型プラズマとする。
- プラズマ構造の z 軸対称性を仮定して、二次元円筒座標系 (r, z) で行う。
- 壁からの 2 次電子放出は考慮しない
- 磁界の効果は考慮しない。
- 母ガスの流束の影響は考えず、ガス温度は 300 K 一定とする。
- 解離反応によってガス分子の組成が変化しても、輸送係数データ (スウォームデータ) は変化しない。
- エッチング生成物、スパッタ粒子はプラズマ構造に影響を与えない。

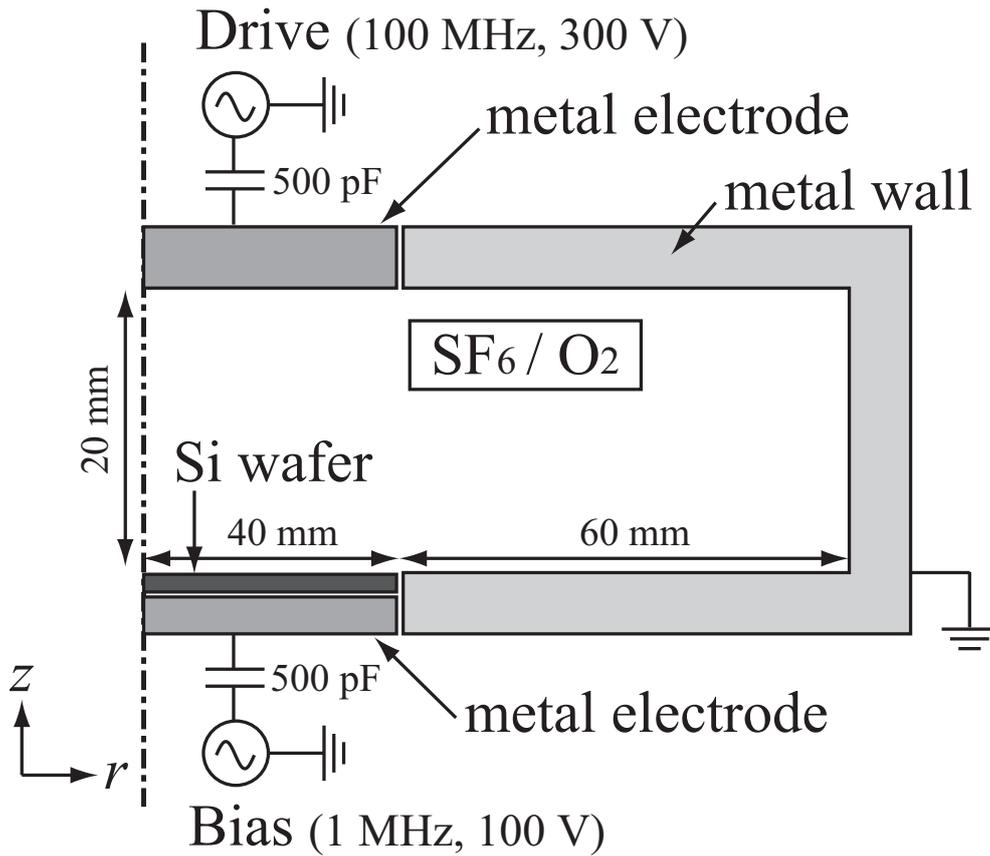


Fig. 3.1: 2f-CCP リアクタ概略図

Table. 3.1: プラズマ外部条件

原料ガス	SF ₆ /O ₂ (10%, 17%, 25%, 50%)
圧力	100 mTorr, 300 mTorr
周波数 ($\omega/2\pi$)	ドライブ側: 100 MHz (VHF)
	バイアス側: 1 MHz (LF)
電圧振幅 (V_0)	ドライブ側: 300 V
	バイアス側: 100 V
プロッキングキャパシタ	ドライブ側: 500 pF
	バイアス側: 500 pF
荷電粒子	e, SF ₅ ⁺ , SF ₆ ⁻ , SF ₅ ⁻ , F ⁻ , O ₂ ⁺ , O ⁺ , O ₂ ⁻ , O ⁻
中性粒子	F, SF _x ($x = 3 \sim 5$), F ₂ , O(³ P), O(¹ D), O ₂ (^a ₁ Δ _g), SOF _x ($x = 2 \sim 4$), SO ₂ F ₂

3.2.2 荷電粒子の支配方程式

第2章で説明した緩和連続モデル (RCT model) の支配方程式を、二次元円筒座標系で表示する。また、中性粒子の輸送方程式および境界条件についても説明する。

数密度連続式

数密度連続式は、数密度の単位時間あたりの変化を表す方程式である。

$$\frac{\partial}{\partial t} n_k(r, z, t) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Gamma_{rk}(r, z, t)) - \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_{zk}(r, z, t) + S_k(r, z, t) \quad (3.1)$$

ここで、 Γ_{rk}, Γ_{rz} はそれぞれ r, z 方向フラックスである。 S_k はネット生成・消滅レートと呼ばれ、単位時間、単位体積あたりの k 種粒子の生成と消滅の和を表す項である。なお、添字 k は粒子種に対応している。

また、フラックスは以下のように定義される。

$$\Gamma_{rk}(r, z, t) = n_k(r, z, t) v_{dkr}(r, z, t) - D_k(r, z, t) \frac{\partial}{\partial r} n_k(r, z, t) \quad (3.2a)$$

$$\Gamma_{rz}(r, z, t) = n_k(r, z, t) v_{dkz}(r, z, t) - D_k(r, z, t) \frac{\partial}{\partial z} n_k(r, z, t) \quad (3.2b)$$

ここで、 v_{dkr}, v_{dkz} はそれぞれ r, z 方向ドリフト速度、 D_k は縦方向拡散係数である。

運動量緩和式

運動量緩和式は、運動量密度 $n_k m_k v_{dk}$ の単位時間あたりの変化を表す方程式である。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n_k(r, z, t) m_k v_{dkr}(r, z, t)) &= q_k E_r(r, z, t) n_k(r, z, t) \\ &\quad - \frac{1}{\langle \tau_m \rangle} n_k(r, z, t) m_k v_{dkr}(r, z, t) \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n_k(r, z, t) m_k v_{dkz}(r, z, t)) &= q_k E_z(r, z, t) n_k(r, z, t) \\ &\quad - \frac{1}{\langle \tau_m \rangle} n_k(r, z, t) m_k v_{dkz}(r, z, t) \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで、 m_k は粒子の質量、 q_k は粒子の電荷である。 $\langle \tau_m \rangle$ は運動量緩和時間であり、DC 電界下のドリフト速度 v_{dk}^0 を用いて、

$$\langle \tau_m \rangle = \frac{m_k v_{dk}^0}{q_k |\mathbf{E}|} \quad (3.5)$$

と与えることができる。位置による運動量勾配は、右辺第 1 項と比べて小さな値であるため無視できる。

有効電界緩和式

有効電界緩和式は、電子の平均エネルギー保存式を衝突緩和式の形で表現したものである。ゆえに、有効電界緩和式はエネルギー密度の単位時間あたりの変化を表している。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(n_e(r, z, t) E_{\text{eff}}(r, z, t)^2 \right) = & \\ & - \frac{1}{\langle \tau_m \rangle} \left(n_e(r, z, t) E_{\text{eff}}(r, z, t)^2 - n_e(r, z, t) \mathbf{E}(r, z, t)^2 \right) \\ & - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_{er}(r, z, t)) - \frac{\partial}{\partial z} q_{ez}(r, z, t) \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここで、 q_{er}, q_{ez} はそれぞれ r, z 方向の電子エネルギー流束密度であり、以下のよう定義できる。

$$\begin{aligned} q_{er}(r, z, t) = & n_e(r, z, t) E_{\text{eff}}(r, z, t)^2 v_{der}(r, z, t) \\ & - D_e(r, z, t) \frac{\partial}{\partial r} \left(n_e(r, z, t) E_{\text{eff}}(r, z, t)^2 \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} q_{ez}(r, z, t) = & n_e(r, z, t) E_{\text{eff}}(r, z, t)^2 v_{dez}(r, z, t) \\ & - D_e(r, z, t) \frac{\partial}{\partial z} \left(n_e(r, z, t) E_{\text{eff}}(r, z, t)^2 \right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Poisson 方程式

Poisson 方程式の微分形を円筒座標系で表示すると、

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} V(r, z, t) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} V(r, z, t) = -e \frac{n_p(r, z, t) - n_e(r, z, t) - n_n(r, z, t)}{\varepsilon_0} \quad (3.9)$$

となる。 V は電位、 ε_0 は真空の誘電率である。先に述べたように、緩和連続モデルでは粒子の輸送方程式を解くときに、スウォームパラメータを換算電界 $E(r, z, t)/N$ の関数として参照する。そこで、電位 $V(r, z, t)$ から電界 $E(r, z, t)$ を、

$$E_r(r, z, t) = -\frac{\partial}{\partial r} V(r, z, t) \quad (3.10a)$$

$$E_z(r, z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} V(r, z, t) \quad (3.10b)$$

として求める。

3.2.3 荷電粒子の支配方程式の境界条件

境界条件は、常に物理的意味を持つものであると同時に、数値計算の安定性を満足するものでなければならない。境界条件は、境界において対象とする物理量の生成、消滅がある場合とない場合とで、その扱いが大きく異なる。プラズマのシミュレーションを行う場合、前者は表面反応による粒子の生成、消滅を意味することが多い。

リアクター壁

連続の式の境界条件はすべて0とする。これは、荷電粒子が金属壁に入射すると瞬時にオージェ中和が起これ、かつその時定数が計算の時間スケールよりも十分に短いことを意味する。ゆえに、荷電粒子は金属壁表面では数密度を持たない。したがって、有効電界緩和式の境界条件も0としてよい。Poisson 方程式の境界条件については、電極以外の壁はアースされているため0である。

$$n_k(t) = 0 \quad (3.11a)$$

$$n_e(t)E_{eff}(t)^2 = 0 \quad (3.11b)$$

$$V(t) = 0 \quad (3.11c)$$

なお、添字の k は各荷電粒子種 (電子、正イオン、負イオン) を表す。

電極上

電極にはブロッキングキャパシタを介して外部から高周波電源が接続されているため、Poisson 方程式の境界条件は印加電圧波形に自己バイアス電圧 $V_{self}(t)$ をオフセットした形となる。

$$n_k(t) = 0 \quad (3.12a)$$

$$n_e(t)E_{eff}(t)^2 = 0 \quad (3.12b)$$

$$V(t) = V_0 \sin 2\pi ft + V_{self}(t) \quad (3.12c)$$

自己バイアス電圧は以下のように与えられる。

$$V_{self}(t) = \frac{1}{C_b} \int_{surf.} \int_{-\infty}^t \left[\sum_k q_k \Gamma_k(t') + J_{disp}(t') \right] dt' dS \quad (3.13)$$

ここで、 q_k は各荷電粒子の電荷、 C_b はブロッキングキャパシタの容量、 J_{disp} は変位電流である。

中心軸上

プラズマ構造の z 軸対称性を仮定しているため、中心軸上では各物理量の径方向の傾きが 0 となるように設定する。

$$\frac{\partial}{\partial r} n_k(t) = 0 \quad (3.14a)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} (n_e(t) E_{eff}(t)^2) = 0 \quad (3.14b)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} V(t) = 0 \quad (3.14c)$$

3.2.4 中性粒子の支配方程式

原料ガスである SF₆ および O₂ は定常的にリアクター内に供給され、その単位時間あたりの供給量はガス流量で表される。それと同時に、ガス圧力を一定に保つために真空ポンプで定常的に排気を行なっている。ここでは、原料ガスの流れに関するものは考慮せず、原料ガスの数密度は定常的に空間に均一に存在しているものとする。本節では、原料ガスではなくプラズマ中での解離により生成される中性ラジカル種の輸送方程式について説明する。中性ラジカル種は電荷を持たず電界の影響を受けることがないため、その数密度連続式は拡散方程式の形をとる。

$$\frac{\partial}{\partial t} n_k = -\nabla \cdot (-D_k \nabla n_k) + S_k - \frac{n_k}{\tau_R} \quad (3.15)$$

D_k は拡散係数、 S_k はネット生成レート、 τ_R は滞在時間である。円筒座標系で表すと以下のようなになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} n_k = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \left(-D_k \frac{\partial}{\partial r} n_k \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial z} \left(-D_k \frac{\partial}{\partial z} n_k \right) + S_k - \frac{n_k}{\tau_R} \quad (3.16)$$

以上のように、空間における中性ラジカルの輸送は拡散によって表現される。通常、中性分子の消滅過程は拡散によるロスが最も支配的であるため、滞在時間の項は無視される。

中性粒子の輸送を緩和連続モデルに組み込む際に注意すべきことは、荷電粒子と中性粒子が周期定常状態になるまでの時定数の違いである。プラズマ中の荷電粒子は電界の変化に追従して衝突、拡散を繰り返し最終的な周期定常状態に収束する。その時定数は $\sim \mu\text{s}$ である。一方、中性粒子は電界の影響を受けず拡散のみによって輸送されるため、その時定数が ms のオーダーにもなる。これは、本

研究における VHF (100 MHz) プラズマの 10^5 周期分に相当する。ゆえに、この時定数の大きく異なる 2 つの現象を同時に解くことは計算時間の問題上、現実的とはいえない。そこで、以下に述べる手法を用いて中性粒子の輸送を取り込むことにした。

まず、荷電粒子に初期密度分布を与え、緩和連続モデルにより荷電粒子および電界の構造を計算する。荷電粒子の計算を行なっている間は中性粒子の数密度分布は固定しておく。荷電粒子の周期定常状態を求めた後、空間での電子 - 分子衝突、イオン - 分子衝突のネットレートを保存しておき、その 1 周期時間平均の荷電粒子空間分布を用いて、中性粒子輸送の計算を行なう。中性粒子が定常状態に収束した後、その中性粒子の空間構造を用いて、再度荷電粒子輸送の計算を行なう。このような過程を、荷電粒子と中性粒子ともに定常状態に収束するまで繰り返すことにより、2 つの時定数の異なる輸送現象を現実的な計算時間で取り扱うことができる。荷電粒子および中性粒子の計算における時間ステップはそれぞれ $\Delta t_e = \Delta t_p = 10^{-11}$ s、 $\Delta t_N = 10^{-8}$ s とした。

3.2.5 中性粒子の支配方程式の境界条件

中性ラジカル分子が表面で生成、消滅する場合の境界条件を考える。ラジカルとは、共有結合手を満たしていない (不対電子を持つ) 分子のことを指す。ラジカル以外の中性分子が固体表面に吸着することはほとんどなく、反射され気相へ戻っていく。一方、固体表面に到達したラジカルはある反応確率をもって表面に物理吸着 (adsorption) または化学吸着 (chemisorption) すると考えられる。この表面吸着確率はスティッキング係数 (Sticking coefficient) と呼ばれ、ラジカル種、表面材料、表面温度などによって変化することが知られている。ラジカルと表面材料の組み合わせごとにスティッキング係数を与えることで、表面における消滅過程を境界条件として取り込むことができる。

ラジカルはイオンとは違い、シース電界の影響を受けずにほとんど熱運動もしくは拡散によって表面に輸送される。ゆえに、表面でのラジカルフラックスは、熱フラックス Γ_{th} と拡散フラックス Γ_{diff} で構成される。熱フラックスは粒子の熱運動によって単位時間に単位面積を通過する粒子の個数を表しており

$$\Gamma_{th} = \frac{1}{4} n_k \langle v_r \rangle \quad (3.17)$$

と表すことができる。ここで、 $\langle v_r \rangle$ は平均熱運動速度であり、

$$\langle v_r \rangle = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi M_k}} \quad (3.18)$$

と表される。 k はボルツマン定数、 T_k はラジカルの温度、 M_k はラジカルの質量である。気相中のラジカル数密度は荷電粒子数密度よりも 2～3 桁程度大きくその空間形状が平坦であるため、表面でのラジカルフラックスに占める割合は、拡散フラックスよりも熱フラックスの方が圧倒的に大きい。また、気相中では熱運動のランダム性のため熱フラックスは 0 となり、ラジカルフラックスは拡散フラックスのみとなる。

表面に入射したもののうち、エッチング反応に寄与する粒子はごく一部であり、それ以外の粒子は反射されて気相に戻る。反応に寄与することのできる実効的なラジカルフラックス Γ_{eff} を考えると、表面での中性ラジカルの境界条件は

$$\frac{\partial n_k}{\partial \mathbf{r}} \Big|_{surf.} = -\frac{1}{D_k} \Gamma_{eff} \quad (3.19)$$

と書くことができる。 D_k はラジカル粒子の拡散係数である。この実効的フラックスの定義の仕方によって、表面でのラジカル数密度の取り扱いが決定される。

Chantry [38] はステッキング係数 S_t を用いて、実効的フラックスを以下のように定義している。

$$\Gamma_{eff} = \frac{2S_t}{2 - S_t} \Gamma_{th} \quad (3.20)$$

$S_t = 0$ の場合は完全反射境界、 $S_t = 1$ の場合は完全吸収境界となる。(3.20) 式を (3.19) 式に代入して整理すると、Chantry の境界条件

$$\frac{1}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial \mathbf{r}} \Big|_{surf.} = -\frac{\langle v_r \rangle S_t}{2D_k(2 - S_t)} \quad (3.21)$$

を得る。リアクター表面の材料および入射ラジカル種に応じて、(3.21) 式中のステッキング係数および拡散係数を適切に選択することにより、ラジカル粒子の表面での数密度を見積もることができる。

3.2.6 緩和連続モデル (RCT model) の計算アルゴリズム

Fig. 3.2 に緩和連続モデルで用いた計算アルゴリズムを示す。これより、以下に示すような流れで計算が行われる。

1. 各荷電粒子初期数密度分布 $n_e(r, z, 0), n_p(r, z, 0), n_n(r, z, 0)$ を与える。
2. Poisson の式より、空間ポテンシャル $V(r, z, t)$ および電界 $\mathbf{E}(r, z, t)$ を求める。
3. 得られた電界 \mathbf{E} より換算電界 E/N を用いて、スウォームパラメータ (ドリフト速度 v_d , 拡散係数 D_k , 生成レート係数 k_j) を求める。
4. 電界 \mathbf{E} から有効電界 E_{eff} を決定し、電子エネルギーに大きく依存するスウォームパラメータを決定する。
5. 数密度連続式から各荷電粒子数密度 $n_e(r, z, t), n_p(r, z, t), n_n(r, z, t)$ を求める。

以上 2 ~ 5 の 1 サイクルを繰り返し、各パラメータが周期定常状態に達したとき計算を終了し、シミュレーションにおける定常解とする。

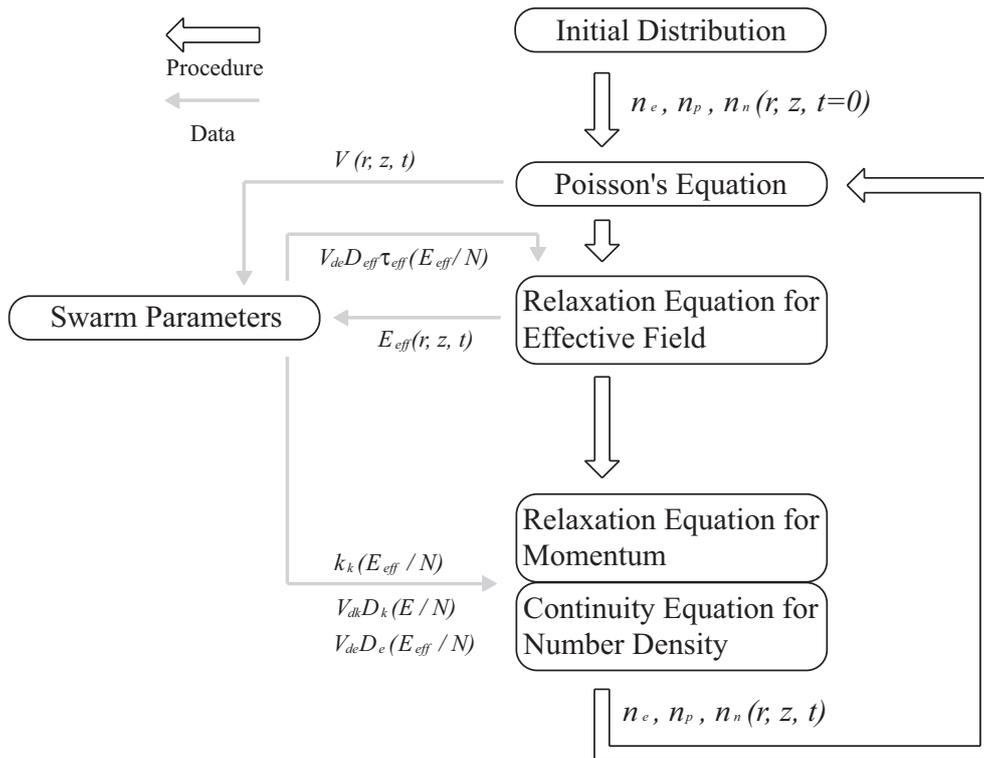


Fig. 3.2: RCT モデルの計算フローチャート

3.2.7 SF₆/O₂ ガスのデータベース

SF₆/O₂ 2f-CCP のモデリングを行うにあたって、まず素過程について検討する。電子・正負イオン・中性粒子の気相反応等、本節では、緩和連続モデルを適用する上で考慮する反応について調べる。

SF₆/O₂ ガス中の各粒子種の輸送データベース

高密度 CCP のプラズマ構造をシミュレートするに際して必要となる反応素過程について示す。原料ガスである SF₆ と O₂ のそれぞれについての電子衝突断面積セットから、SF₆/O₂ 混合気体中の電子スウォームパラメータを Boltzmann 方程式を解析して求めている [39]。ただし、本研究では 4 種類のガス混合比のもとでプラズマ構造の計算を行う必要があるが、ガス混合比の変化に伴って電子のエネルギー分布も変化し、結果的にドリフト速度や拡散係数といった電子のスウォームパラメータも変化してしまう。そのため、プラズマ構造の計算を行う上で考慮するすべてのガス混合比 (O₂: 10%, 17%, 25%, 50%) の条件に対して、Boltzmann 方程式の解析に得られるスウォームパラメータのセットを用意しなければならない。

Table. 3.2 および Fig. 3.3 に、SF₆ と電子の衝突断面積 [40,41] を示す。SF_x ($x = 3 \sim 5$) の電離衝突断面積 [42, 43] を Fig. 3.4 に、SF₅ の解離性電離衝突の断面積 [42, 43] を Fig. 3.5 にそれぞれ示す。また、SF_x ($x = 3 \sim 6$) の解離衝突断面積は文献 [44] で仮定している値を用いた ($7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ at 40 eV $\sim 10 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ at 150 eV の間は線形に増加、150 \sim 300 eV の間は一定値、以降は $1/\epsilon$ で減少)。衝突の種類として弾性、振動励起、電子励起、電離および付着衝突が考慮される。SF₆ は電気的負性ガスとして知られている。SF₆ ガスでは、低エネルギー領域に運動量移行断面積を大きく上回る電子付着衝突断面積が存在し、熱付着過程により負イオンが生成される。ボルツマン方程式解析の結果、電子付着によって生成される負イオン F₂⁻, SF₄⁻ は、その付着レート係数が他のそれよりも一桁以上小さいため考慮しない [32, 45, 46]。よって、プラズマ中の支配的な負イオンとして SF₆⁻, SF₅⁻, F⁻ の 3 種類を考慮する。SF₅⁺ は SF₆ と電子の衝突電離により生成され、その断面積 Q_i は文献 [41] のものを用いた。また、SF₆ DC 放電の質量分析測定の結果、最も多く存在する正イオンは SF₅⁺ であることが知られている [47, 48]。また、本研究のような条件のもとでは SF₆ に由来する中性粒子種として、F, SF₃, SF₄, SF₅, F₂ が支配的な粒子種となる [32]。

Table. 3.3 および Fig. 3.6 に、O₂ と電子の衝突断面積 [49, 50] を示す。また、

Fig. 3.7 に O(³P) 原子の衝突断面積 [51]、Fig. 3.8 に O(¹D) 原子の電離衝突断面積 [51, 52]、Fig. 3.9 に O₂(a¹Δ_g) 原子の解離性付着衝突断面積 [53] をそれぞれ示す。本研究のような条件のもとでは、準安定励起状態 O₂(a¹Δ_g)、酸素原子の基底状態 O(³P)、準安定励起状態 O(¹D) および O₂⁺, O⁺, O₂⁻, O⁻ の4種類のイオンが支配的な粒子種となる [54]。加えて、本研究では中性粒子種として、SF₃, SF₄, SF₅ と O(³P) の衝突反応で主に生成される SOF₂, SOF₃, SOF₄、また、SOF₂, SOF₃ と O(³P) の衝突反応で主に生成される SO₂F₂ を考慮している。

Table. 3.4 ~ 3.6 に、SF₆/O₂ ガスの気相反応系をまとめた。電子に関するスウォームパラメータは、先に述べた電子衝突断面積を用いて DC 電界下での Boltzmann 方程式解析より得られた値を用いる。輸送方程式中に現れるドリフト速度、縦拡散係数などの電子輸送係数は、有効電界緩和式より求まる換算有効電界 E_{eff}/N の関数として与えられる。SF₅⁺, SF₆⁻, SF₅⁻ のドリフト速度と縦拡散係数は文献 [55, 56] の値を、F⁻ のドリフト速度と縦拡散係数は文献 [57] の値を用いる。また、SF₅⁺, SF₅⁻ はほぼ同じ質量を持ち、拡散およびドリフト速度に関してはほとんど違いはないので同じ輸送係数を用いる。O₂⁺, O⁺, O₂⁻, O⁻ のドリフト速度と縦拡散係数は文献 [58] の値を用いる。同様に、O⁺, O⁻ および O₂⁺, O₂⁻ はほぼ同じ質量を持ち、拡散およびドリフト速度に関してはほとんど違いはないので同じ輸送係数を用いる。電子衝突による O₂(a¹Δ_g) の解離、電離反応については基底準位 O₂(X³Σ_g⁻) の反応レート係数をもとに Arrhenius の式より求めた。すなわち O₂(a¹Δ_g) の反応レート係数 k' は基底準位 O₂(X³Σ_g⁻) の反応レート係数 k を用いて以下のように示される。

$$k' = k \exp\left(\frac{E_j}{k_B T_e}\right) \quad (3.22)$$

k_B は Boltzmann 定数、 E_j は基底準位からの励起エネルギーであり、O₂(a¹Δ_g) の場合は $E_j = 0.98$ eV である。Fig. 3.10 から Fig. 3.39 に、SF₆/O₂ ガス系におけるスウォームパラメータを示した。

Table. 3.2: SF₆ の各衝突断面積と閾値エネルギー

No.		衝突種	閾値 (eV)
1	Q_m	運動量移行	—
2	Q_v	振動励起	0.095
3	Q_{ex}	電子励起	9.8
4	Q_i	電離	15.8
5	Q_{a1}	SF ₆ + e → SF ₆ ⁻	—
6	Q_{a2}	SF ₆ + e → SF ₅ ⁻ + F	—
7	Q_{a3}	SF ₆ + e → F ⁻ + SF ₅	2.19
8	Q_{a4}	SF ₆ + e → SF ₄ ⁻ + F ₂	3.92
9	Q_{a4}	SF ₆ + e → F ₂ ⁻ + SF ₄	1.5

Table. 3.3: O₂ の各衝突断面積と閾値エネルギー

No.		衝突種	閾値 (eV)
1	Q_m	運動量移行	—
2	Q_v	振動励起	0.19
3	$Q_e(a^1\Delta_g)$	O ₂ + e → O ₂ (a ¹ Δ _g) + e	0.98
4	$Q_e(b^1\Sigma_g^+)$	O ₂ + e → O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + e	1.6
5	$Q_e(c^1\Sigma_u^- + C^3\Delta_u)$	O ₂ + e → O ₂ (c ¹ Σ _u ⁻ + C ³ Δ _u) + e	4.5
6	$Q_e(B^3\Sigma_u^-)$	O ₂ + e → O ₂ (B ³ Σ _u ⁻) + e	6.1
7	$Q_e(A^3\Sigma_u^-)$	O ₂ + e → O ₂ (A ³ Σ _u ⁻) + e	8.4
8	$Q_e(\text{the others})$	その他の電子励起	9.3
9	Q_i	O ₂ + e → O ₂ ⁺ + 2e	12.1
10	Q_a	O ₂ + e → O ⁻ + O	4.2
11	Q_p	O ₂ + e → O ⁺ + O ⁻ + O	15.0

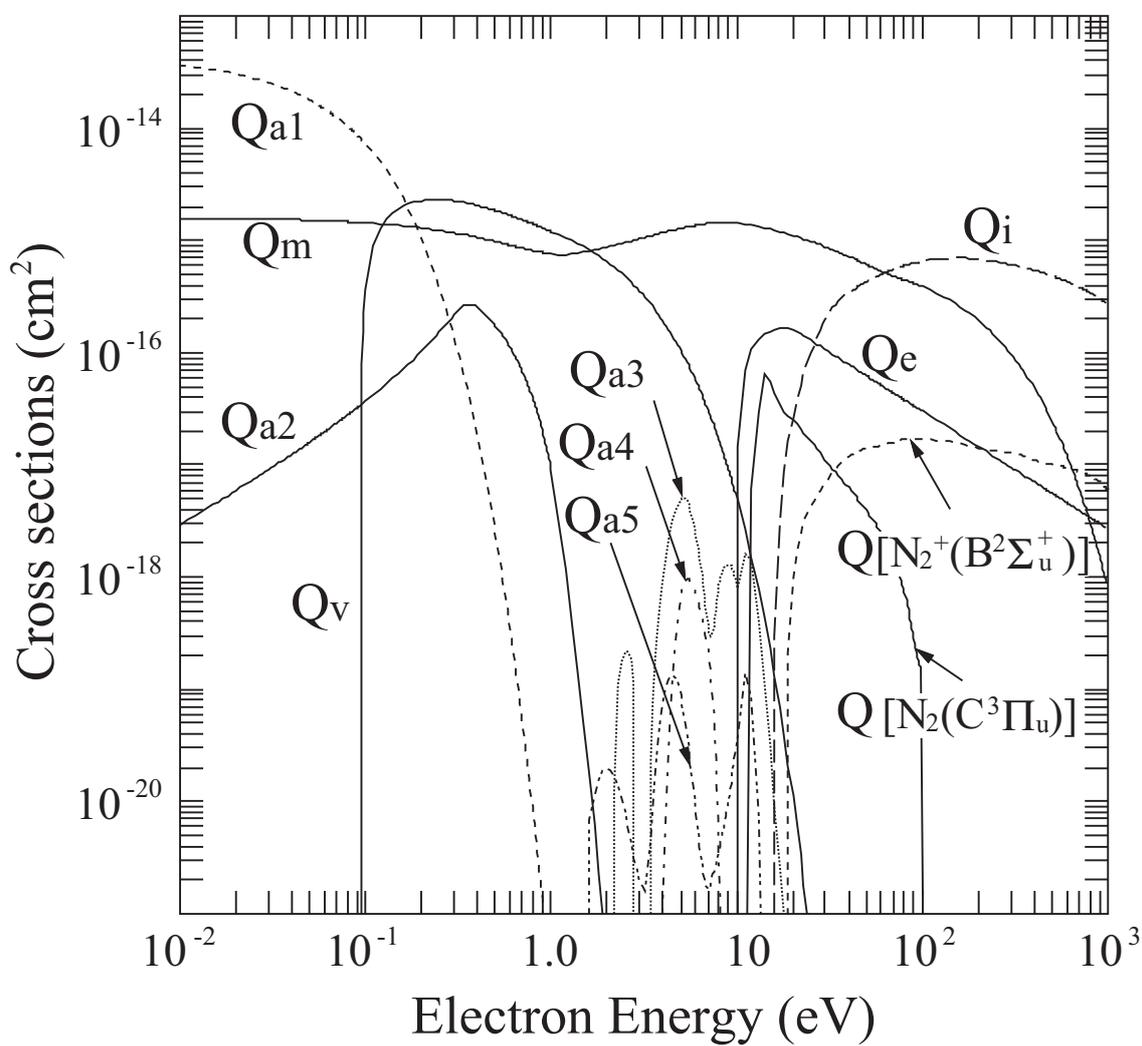


Fig. 3.3: SF₆ 衝突断面積データセット

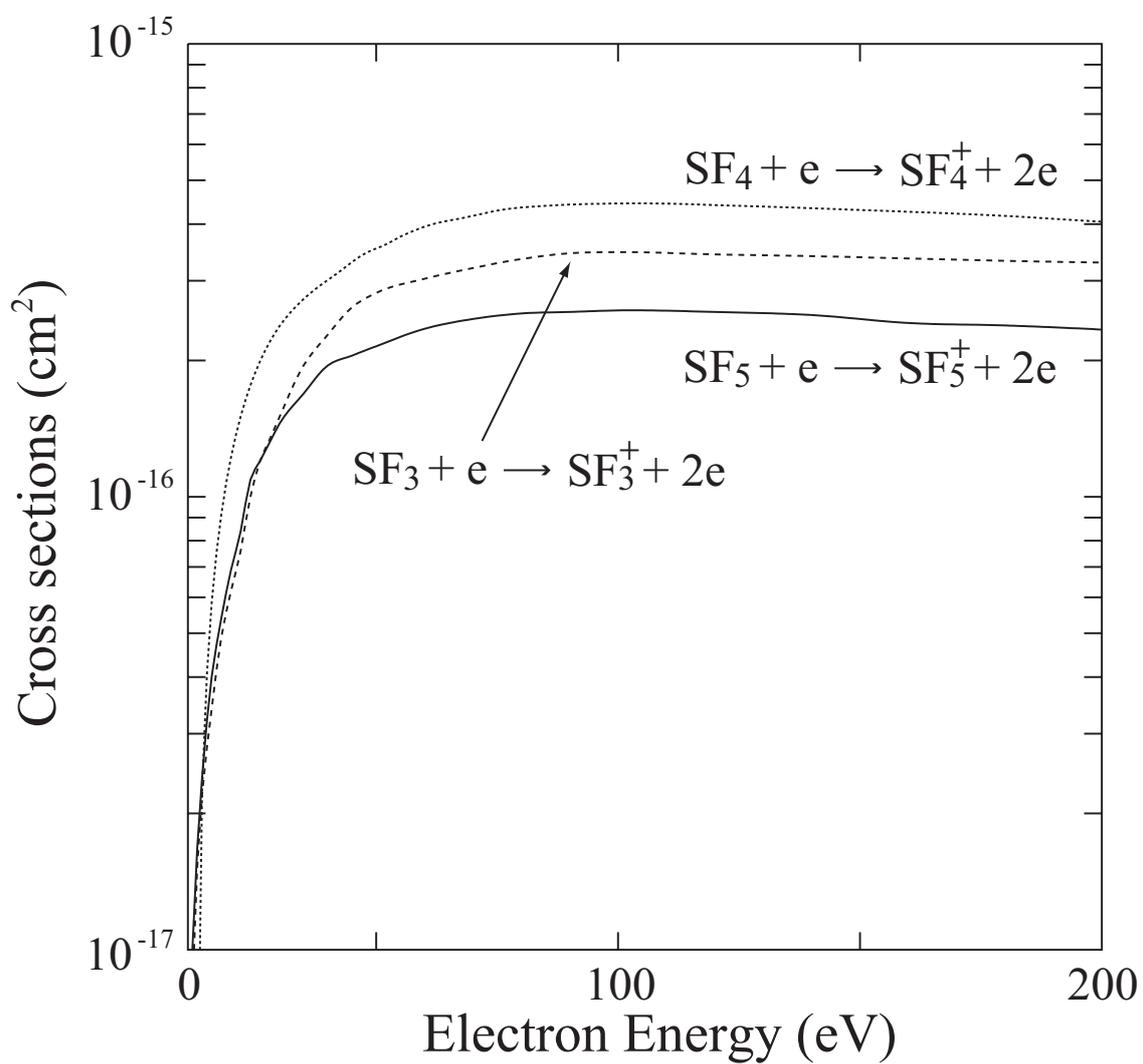


Fig. 3.4: SF_x ($x = 3 \sim 5$) 電離衝突断面積データセット

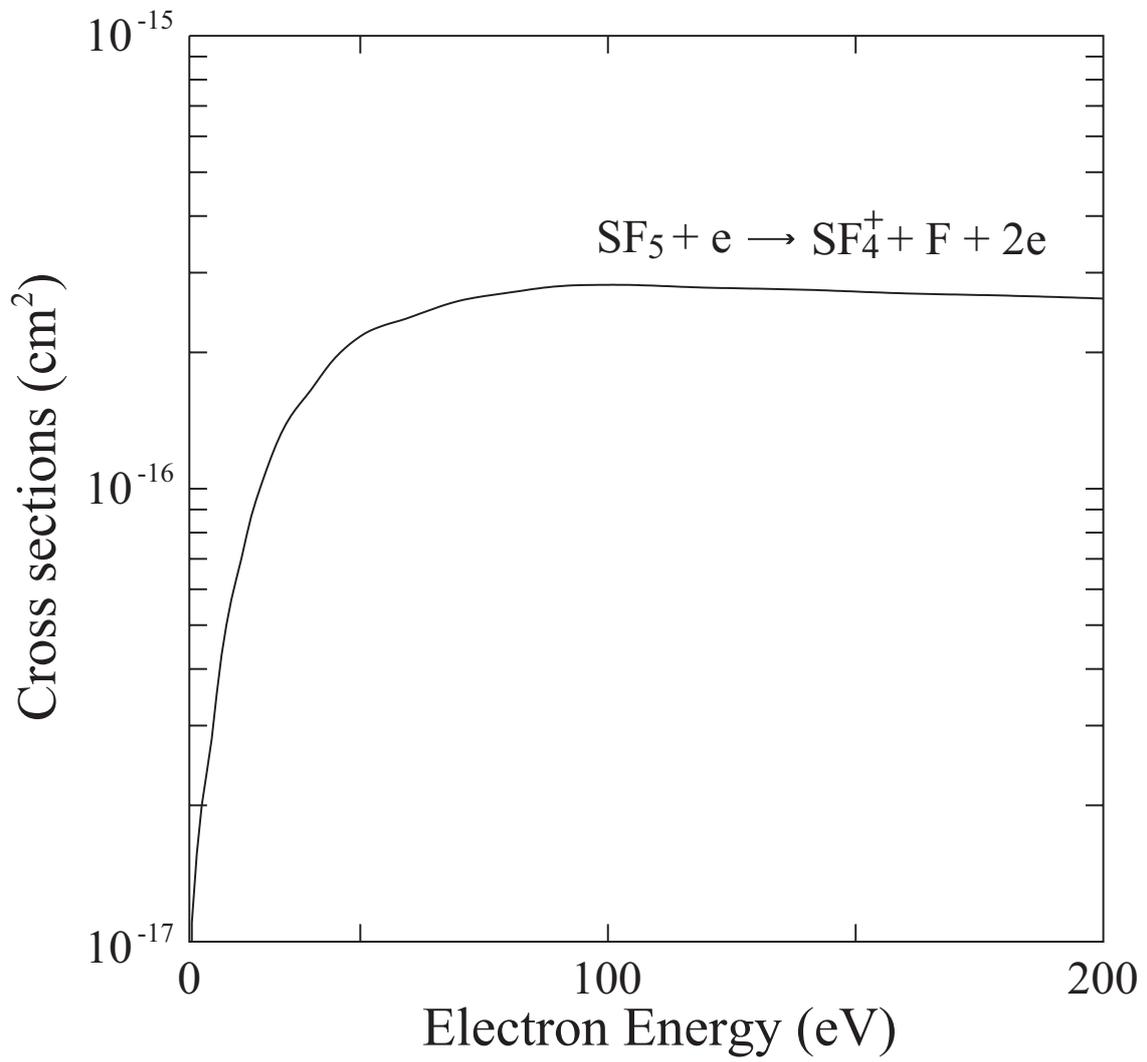


Fig. 3.5: SF₅ 解離性電離衝突断面積

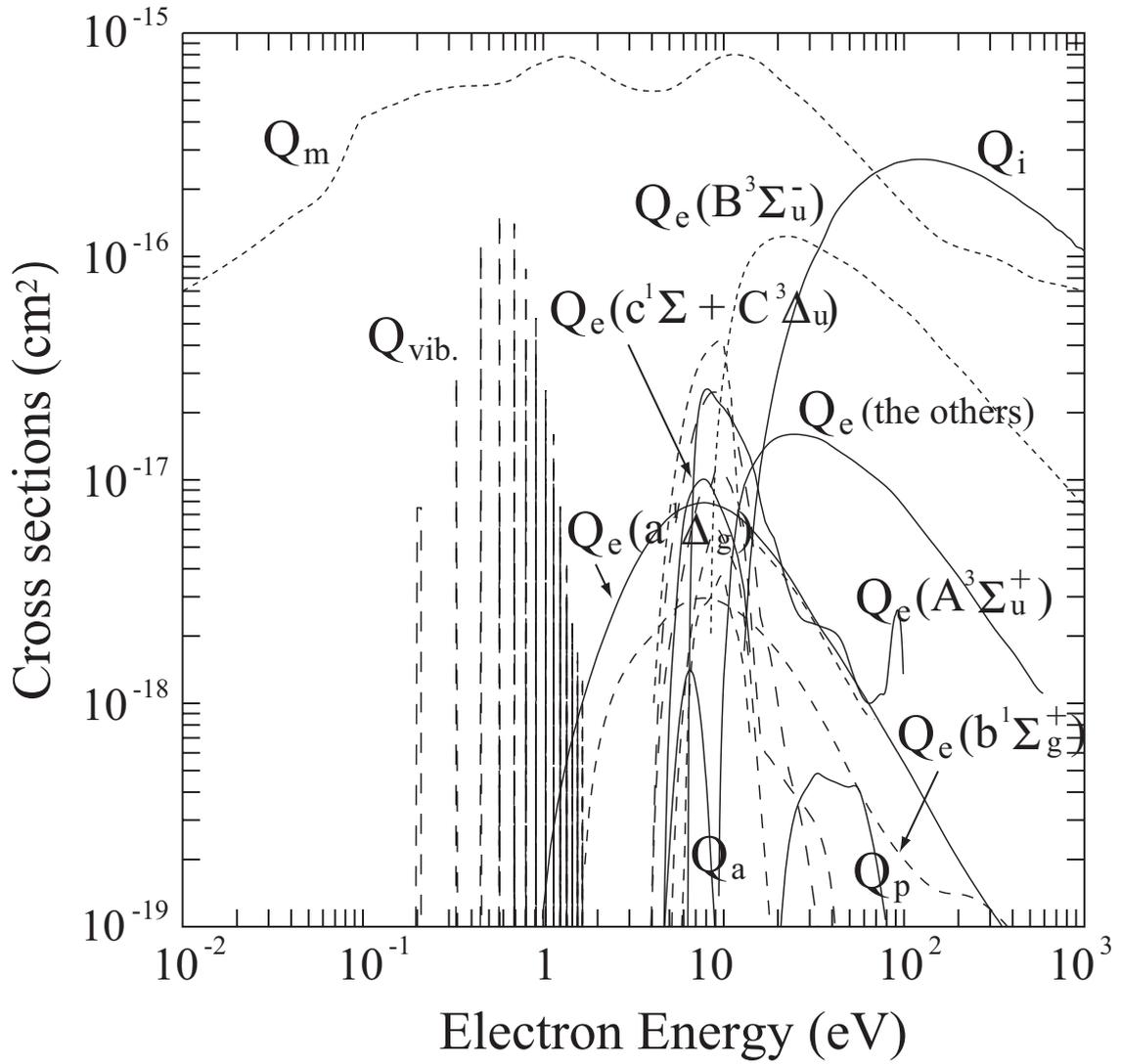


Fig. 3.6: O₂ 衝突断面積データセット

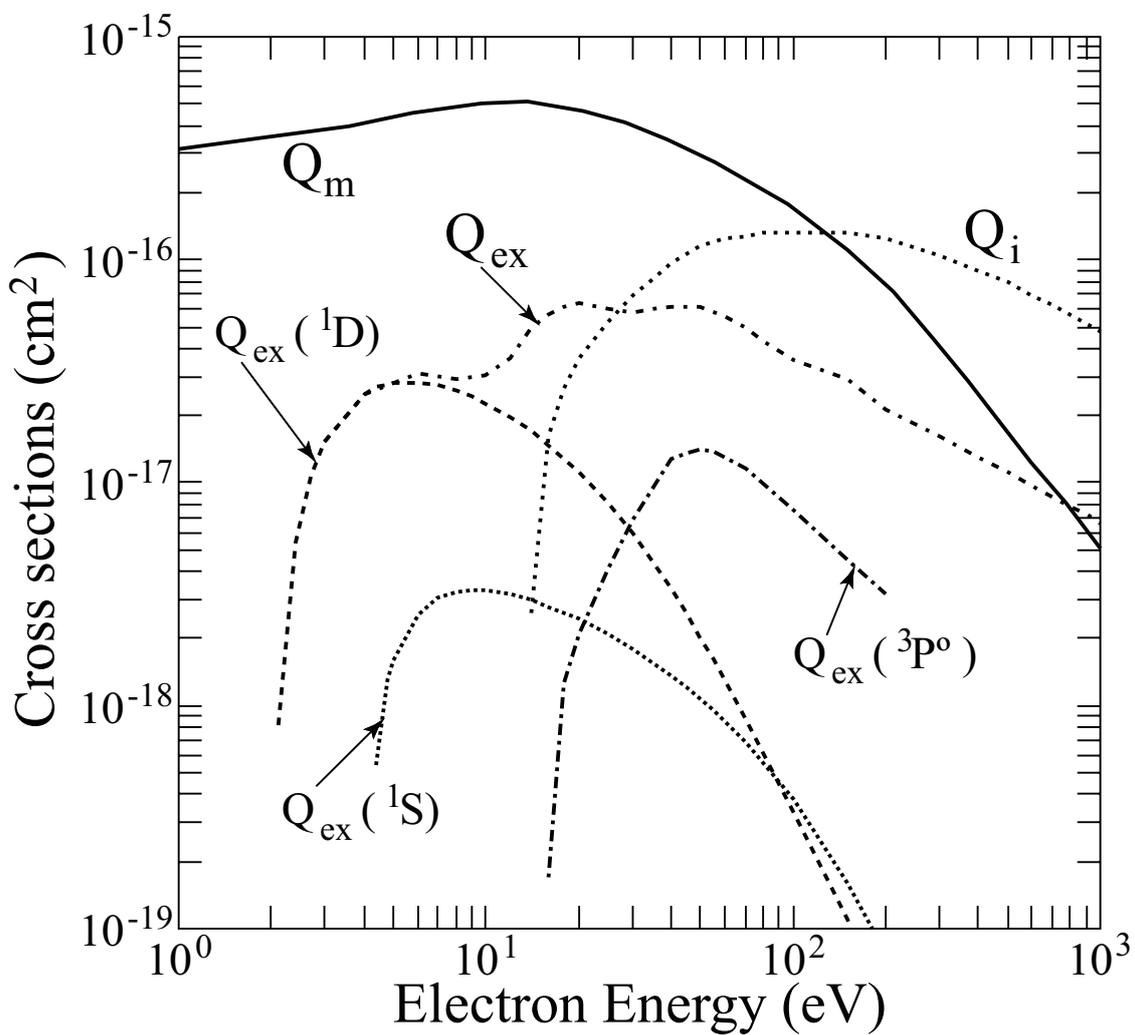


Fig. 3.7: O 原子衝突断面積

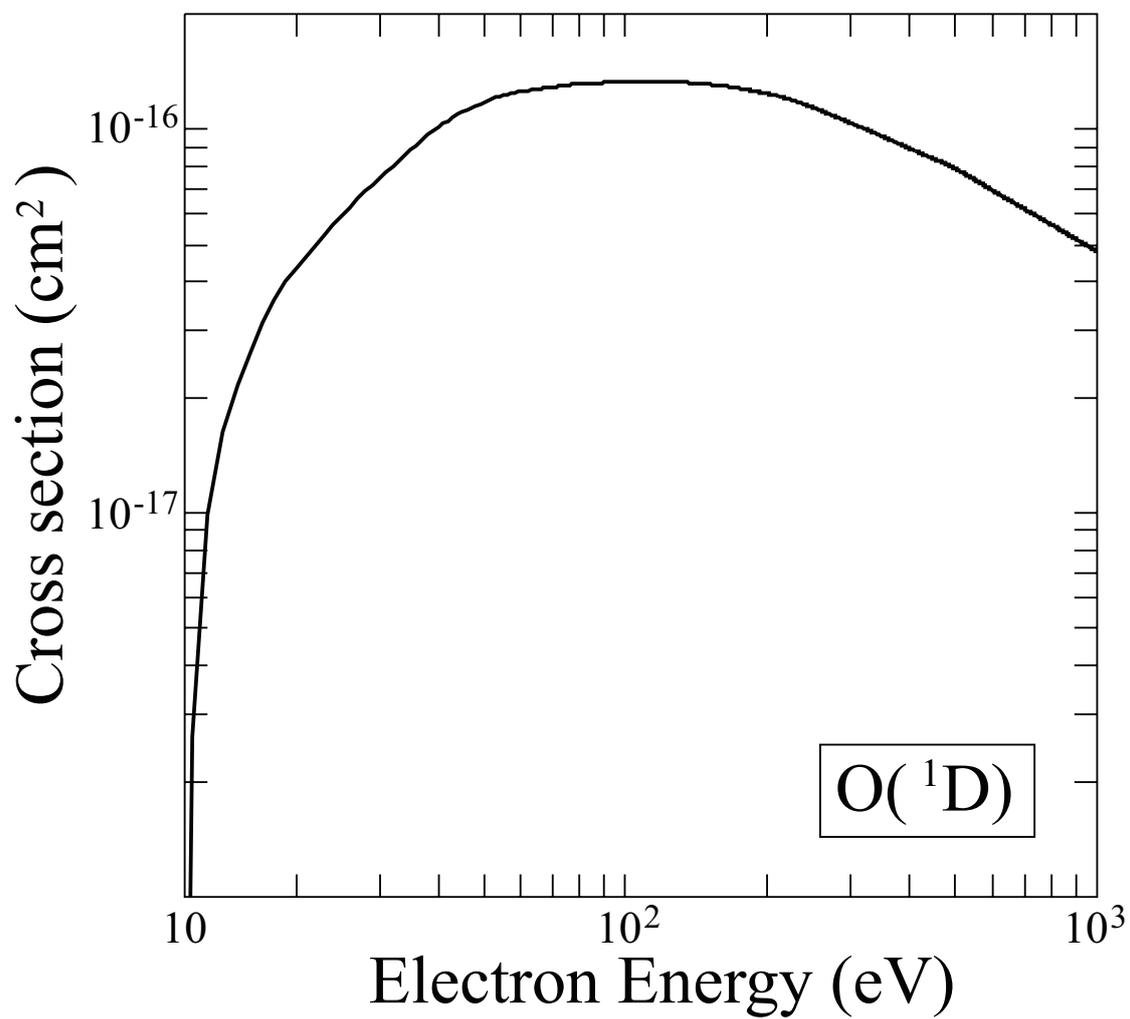


Fig. 3.8: O(¹D) 電離衝突断面積

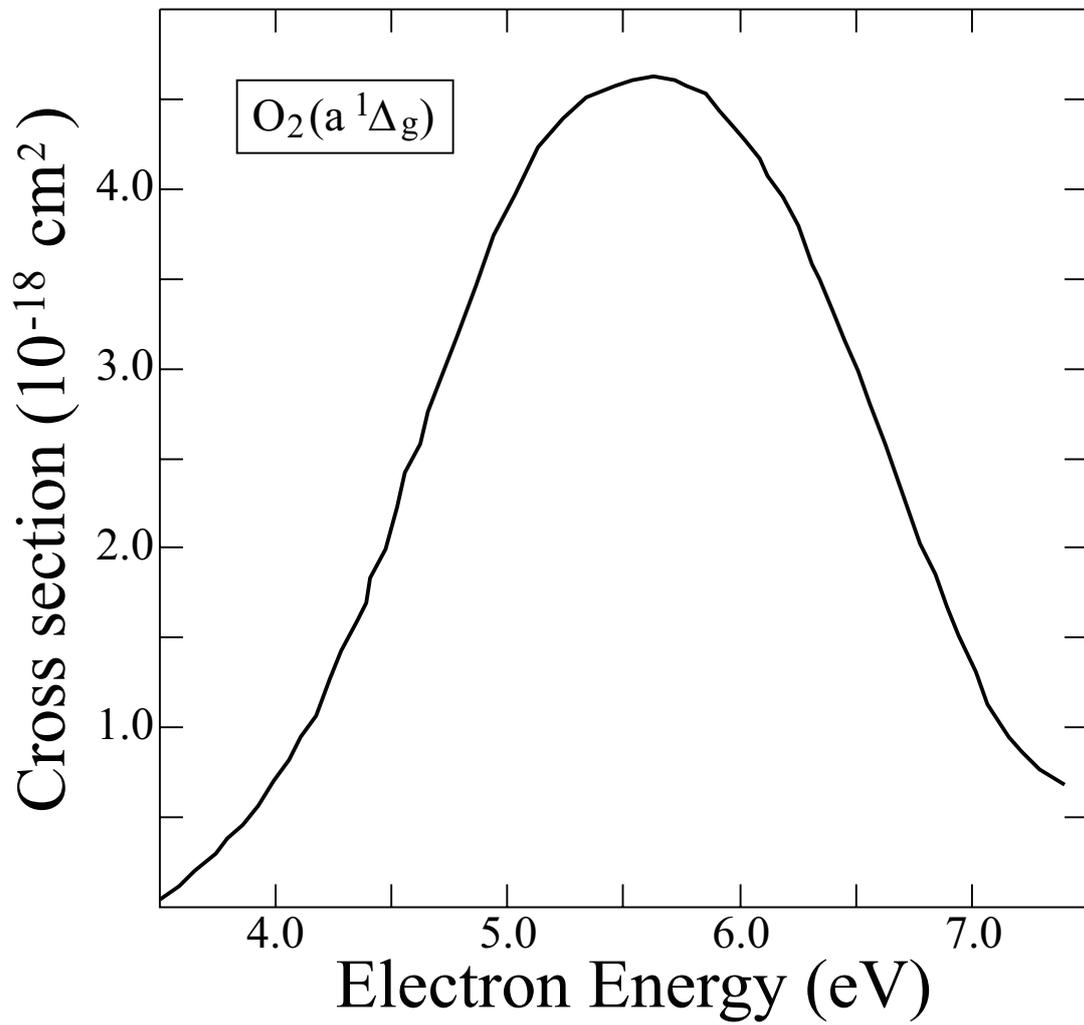
Fig. 3.9: O₂(a¹Δ_g) 解離性付着衝突断面積

Table. 3.4: SF₆/O₂ プラズマ中の衝突素過程 (電子の反応)

No.	反応式	レート係数	Ref.
R1	SF ₆ + e → SF ₅ ⁺ + F + 2e	$k_1(E_{eff}/N)^a$	40
R2	SF ₆ + e → SF ₆ ⁻	$k_2(E_{eff}/N)^a$	40
R3	SF ₆ + e → SF ₅ ⁻ + F	$k_3(E_{eff}/N)^a$	40
R4	SF ₆ + e → F ⁻ + SF ₅	$k_4(E_{eff}/N)^a$	40
R5	SF ₆ + e → SF ₅ + F + e	$k_5(E_{eff}/N)^a$	44
R6	SF ₅ + e → SF ₄ + F + e	$k_6(E_{eff}/N)^a$	44
R7	SF ₄ + e → SF ₃ + F + e	$k_7(E_{eff}/N)^a$	44
R8	SF ₃ + e → SF ₂ + F + e	$k_8(E_{eff}/N)^a$	44
R9	SF ₅ + e → SF ₅ ⁺ + 2e	$k_9(E_{eff}/N)^a$	42, 43
R10	SF ₅ + e → SF ₄ ⁺ + F + 2e	$k_{10}(E_{eff}/N)^a$	42, 43
R11	SF ₄ + e → SF ₄ ⁺ + 2e	$k_{11}(E_{eff}/N)^a$	42, 43
R12	SF ₃ + e → SF ₃ ⁺ + 2e	$k_{12}(E_{eff}/N)^a$	42, 43
R13	SF ₅ + e → SF ₄ ⁻ + F	$k_{13} = 3.3 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R14	SF ₄ + e → SF ₃ ⁻ + F	$k_{14} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R15	SF ₅ + e → SF ₅ ⁻	$k_{15} = 4.5 \times 10^{-9} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R16	SF ₄ + e → SF ₄ ⁻	$k_{16} = 7.7 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R17	SF ₃ + e → SF ₃ ⁻	$k_{17} = 4.5 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R18	O ₂ + e → O ₂ ⁺ + 2e	$k_{18}(E_{eff}/N)^a$	60
R19	O ₂ + e → O ⁻ + O(³ P)	$k_{19}(E_{eff}/N)^a$	60
R20	O ₂ + e → O ⁺ + O ⁻ + e	$k_{20}(E_{eff}/N)^a$	60
R21	O ₂ + e → O(³ P) + O(³ P) + e	$k_{21}(E_{eff}/N)^{a,b}$	60
R22	O ₂ + e → O(³ P) + O(¹ D) + e	$k_{22}(E_{eff}/N)^{a,c}$	60
R23	O ₂ + e → O ₂ (^{a1} Δ _g) + e	$k_{23}(E_{eff}/N)^a$	60
R24	O ₂ ⁺ + e → O(¹ D) + O(³ P)	$k_{24} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	61
R25	O ₂ (^{a1} Δ _g) + e → O ⁻ + O(³ P)	$k_{25}(E_{eff}/N)^a$	53
R26	O ₂ (^{a1} Δ _g) + e → O ₂ (^{b1} Σ _g ⁺) + e	$k_{26}(E_{eff}/N)$	62
R27	O ₂ (^{a1} Δ _g) + e → O ₂ + e	$k_{27}(E_{eff}/N)$	62
R28	O ₂ (^{a1} Δ _g) + e → O(³ P) + O(³ P) + e	$k_{28}(E_{eff}/N) = k_{21} e^{0.98/kT_e} \text{ }^{a,d}$	63
R29	O ₂ (^{a1} Δ _g) + e → O(³ P) + O(¹ D) + e	$k_{29}(E_{eff}/N) = k_{22} e^{0.98/kT_e} \text{ }^{a,d}$	63
R30	O ₂ (^{a1} Δ _g) + e → O ₂ ⁺ + 2e	$k_{30}(E_{eff}/N) = k_{18} e^{0.98/kT_e} \text{ }^{a,d}$	63
R31	O(³ P) + e → O(¹ D) + e	$k_{31}(E_{eff}/N)^a$	51
R32	O(³ P) + e → O ⁺ + 2e	$k_{32}(E_{eff}/N)^a$	51
R33	O(¹ D) + e → O(³ P) + e	$k_{33} = 8.0 \times 10^{-9} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	64
R34	O(¹ D) + e → O ⁺ + 2e	$k_{34}(E_{eff}/N)^a$	51, 52

a) Boltzmann 方程式の解析により算出 [39]

b) O₂ (^{A3}Σ_u⁺ + ^{c1}Σ_u⁻ + ^{C3}Δ_u) の励起断面積より計算

c) O₂ (^{B3}Σ_u⁻) の励起断面積より計算

d) 電子と基底準位 O₂(^{X3}Σ_g⁻) の反応レートより概算 [63]

Table. 3.5: SF₆/O₂ プラズマ中の衝突素過程 (イオンの反応)

No.	反応式	レート係数	Ref.
R35	$\text{SF}_5^+ + \text{SF}_6^- \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F} + \text{SF}_6$	$k_{35} = 2.0 \times 10^{-7} P_{(\text{kPa})}^{0.6336} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	65
R36	$\text{SF}_5^+ + \text{SF}_5^- \rightarrow 2\text{SF}_5$	$k_{36} = 2.0 \times 10^{-7} P_{(\text{kPa})}^{0.6336} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	65
R37	$\text{SF}_5^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{SF}_6$	$k_{37} = 2.0 \times 10^{-7} P_{(\text{kPa})}^{0.6336} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	65
R38	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2$	$k_{38} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	61
R39	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}_2$	$k_{39} = 4.2 \times 10^{-7} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	66
R40	$\text{O}^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P})$	$k_{40} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	61
R41	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P})$	$k_{41} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	61
R42	$\text{SF}_6 + \text{SF}_6^- \rightarrow \text{SF}_5^- + \text{F} + \text{SF}_6$	$k_{42}(E/N)$	67
R43	$\text{SF}_6 + \text{SF}_6^- \rightarrow \text{F}^- + \text{SF}_5 + \text{SF}_6$	$k_{43}(E/N)$	67
R44	$\text{SF}_6 + \text{SF}_5^- \rightarrow \text{F}^- + \text{SF}_4 + \text{SF}_6$	$k_{44}(E/N)$	67
R45	$\text{SF}_6 + \text{F}^- \rightarrow \text{SF}_6^- + \text{F}$	$k_{45}(E/N)$	67
R46	$\text{SF}_6 + \text{F}^- \rightarrow \text{SF}_6 + \text{F} + \text{e}$	$k_{46}(E/N)$	67
R47	$\text{O}_2 + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}({}^3\text{P})$	$k_{47}(E/N)$	68
R48	$\text{O}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}({}^3\text{P})$	$k_{48}(E/N)$	69
R49	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{e}$	$k_{49} = 3.0 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	70
R50	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	$k_{50} = 3.3 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	70
R51	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_3 + \text{e}$	$k_{51} = 3.0 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	70
R52	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}({}^3\text{P})$	$k_{52} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	70
R53	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_3 + \text{e}$	$k_{53} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	70
R54	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{e}$	$k_{54} = 2.7 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	70

Table. 3.6: SF₆/O₂ プラズマ中の衝突素過程 (中性粒子の反応)

No.	反応式	レート係数	Ref.
R55	$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_{55} = 8.1 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	61
R56	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g)$	$k_{56} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	61
R57	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$k_{57} = 3.8 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	61
R58	$SF_5 + O(^3P) \rightarrow SOF_4 + F$	$k_{58} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R59	$SF_4 + O(^3P) \rightarrow SOF_4$	$k_{59} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R60	$SF_4 + O(^3P) \rightarrow SOF_2 + 2F$	$k_{60} = 4.0 \times 10^{-14} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R61	$SF_3 + O(^3P) \rightarrow SOF_2 + F$	$k_{61} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R62	$SF_3 + O(^3P) \rightarrow SOF_3$	$k_{62} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R63	$SOF_3 + O(^3P) \rightarrow SO_2F_2 + F$	$k_{63} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R64	$SOF_2 + O(^3P) \rightarrow SO_2F_2$	$k_{64} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R65	$SO_2F_2 + O(^3P) \rightarrow SOF_2 + O_2$	$k_{65} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R66	$SOF_4 \rightarrow SOF_3 + F$	$k_{66} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	71
R67	$SOF_3 + F \rightarrow SOF_4$	$k_{67} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R68	$SOF_2 + F \rightarrow SOF_3$	$k_{68} = 2.0 \times 10^{-15} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R69	$SF_5 + F_2 \rightarrow SF_6 + F$	$k_{69} = 7.0 \times 10^{-15} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R70	$SF_4 + F_2 \rightarrow SF_5 + F$	$k_{70} = 7.0 \times 10^{-15} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R71	$SF_3 + F_2 \rightarrow SF_4 + F$	$k_{71} = 7.0 \times 10^{-15} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R72	$SOF_3 + F_2 \rightarrow SOF_4 + F$	$k_{72} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R73	$SOF_2 + F_2 \rightarrow SOF_3 + F$	$k_{73} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R74	$SF_4 + O(^3P) + O(^3P) \rightarrow SO_2F_2 + 2F$	$k_{74} = 1.0 \times 10^{-26} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	71
R75	$SF_5 + F + M \rightarrow SF_6 + M$	$k_{75} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R76	$SF_4 + F + M \rightarrow SF_5 + M$	$k_{76} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R77	$SF_3 + F + M \rightarrow SF_4 + M$	$k_{77} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R78	$SOF_4 + F + M \rightarrow SOF_5 + M$	$k_{78} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R79	$SOF_3 + F + M \rightarrow SOF_4 + M$	$k_{79} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R80	$SOF_2 + F + M \rightarrow SOF_3 + M$	$k_{80} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R81	$F + F + M \rightarrow F_2 + M$	$k_{81} = 6.0 \times 10^{-33} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59
R82	$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2 + M$	$k_{82} = 4.0 \times 10^{-34} \text{ (cm}^6\text{s}^{-1}\text{)}$	59

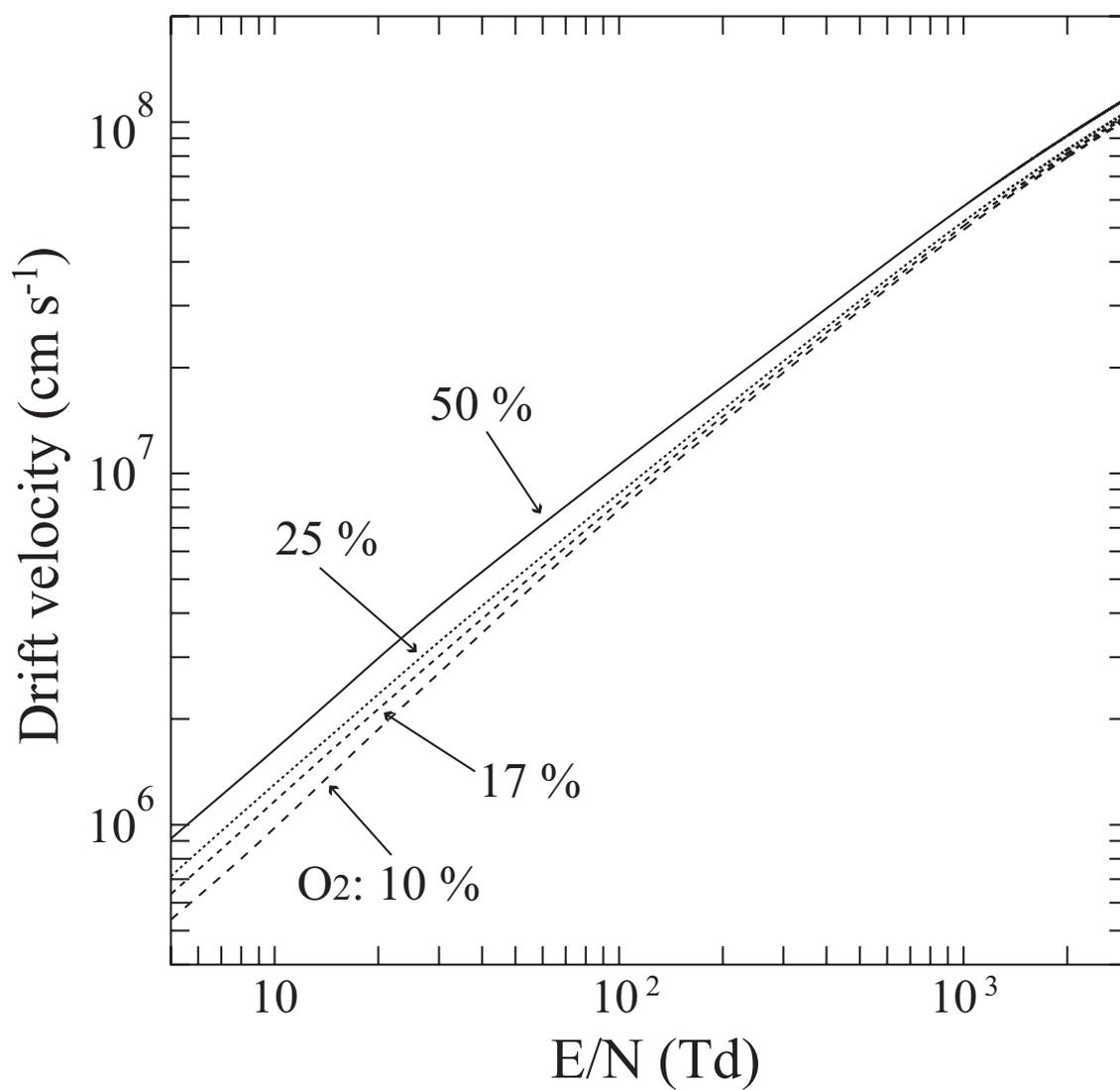


Fig. 3.10: 電子ドリフト速度

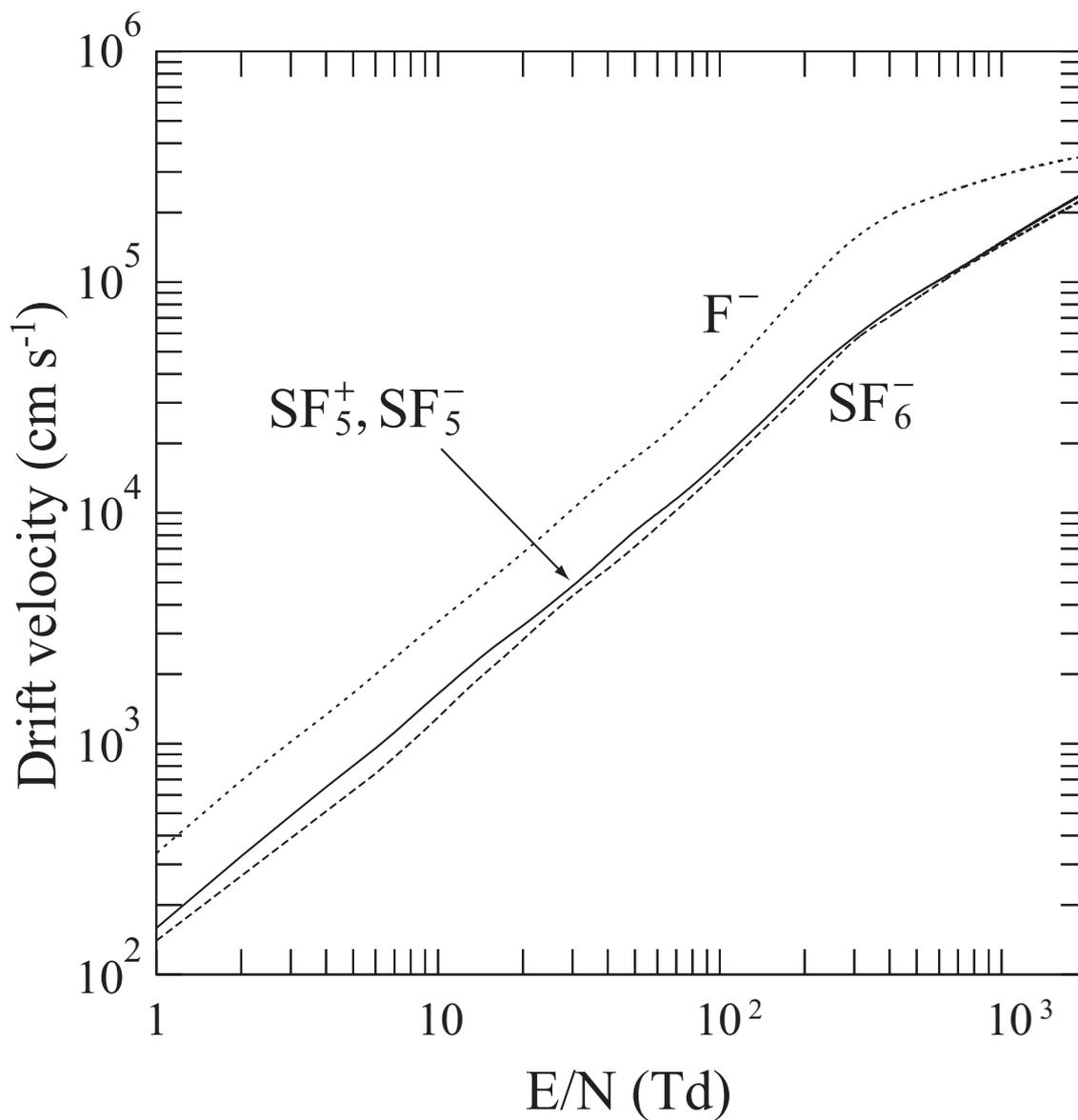
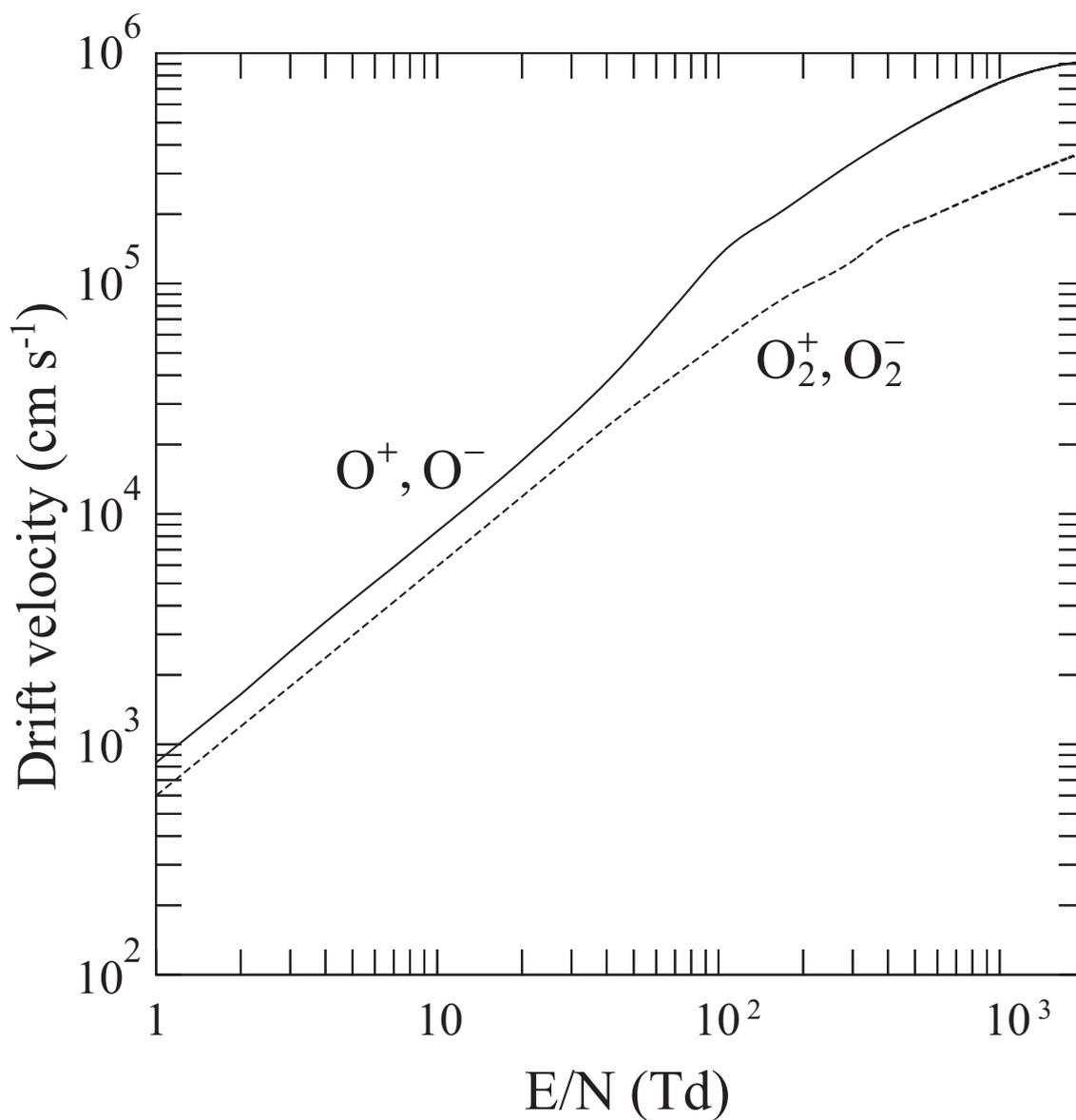


Fig. 3.11: 正負イオンドリフト速度 (SF₅⁺, SF₆⁻, SF₅⁻, F⁻) [55–57]

Fig. 3.12: 正負イオンドリフト速度 (O₂⁺, O⁺, O₂⁻, O⁻) [58]

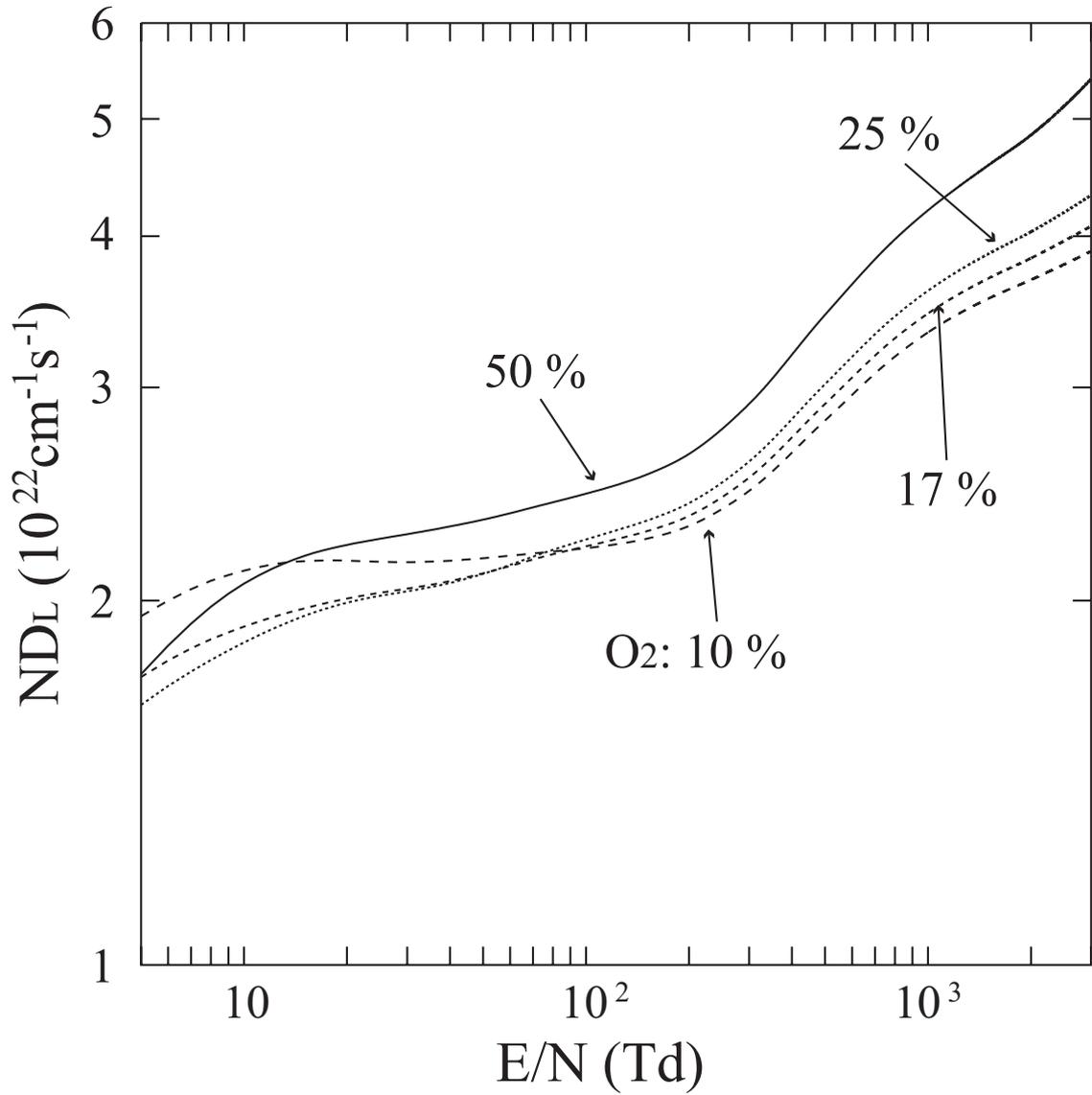
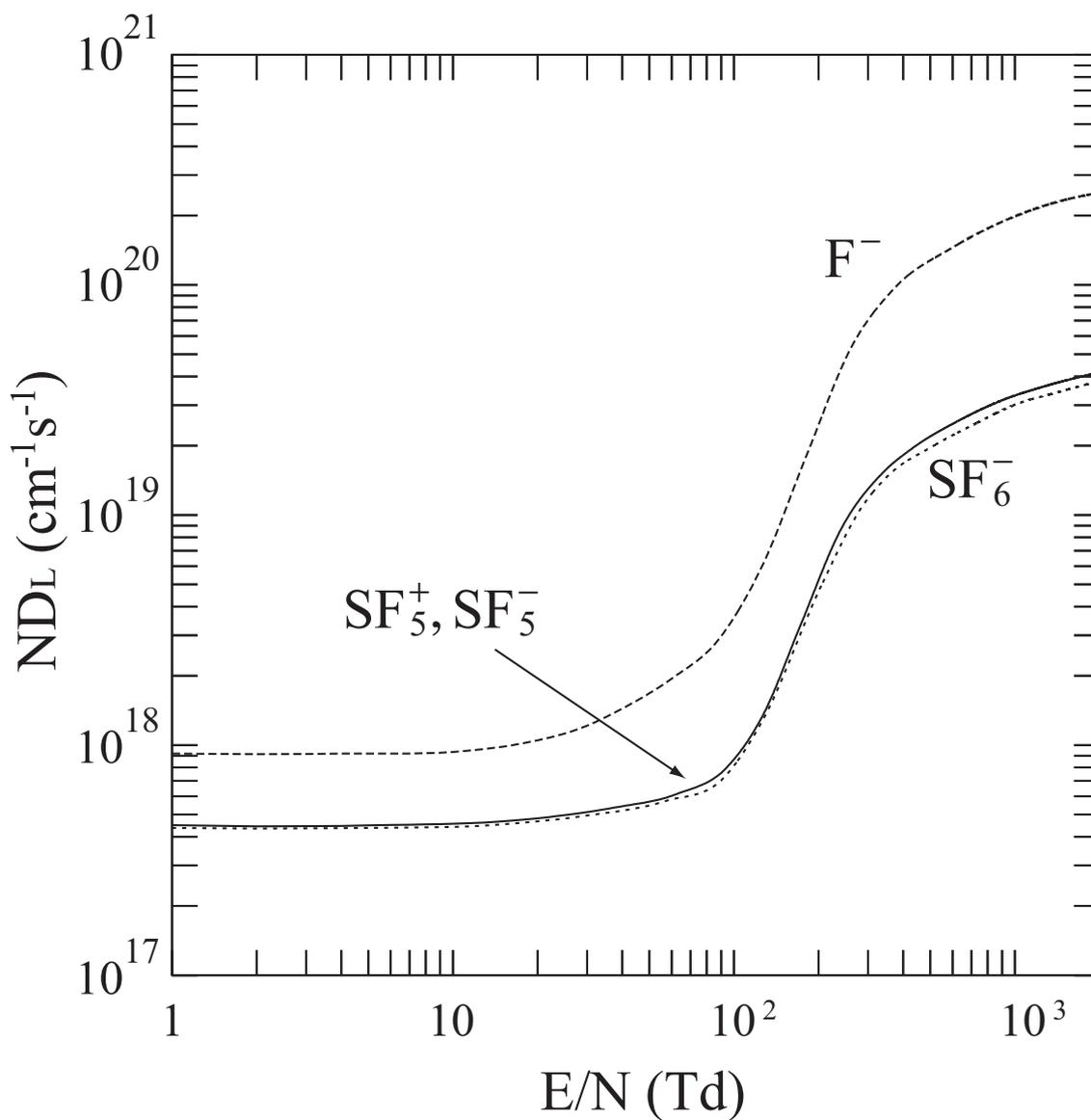


Fig. 3.13: 電子縦拡散係数

Fig. 3.14: 正負イオン縦拡散係数 (SF₅⁺, SF₆⁻, SF₅⁻, F⁻) [55–57]

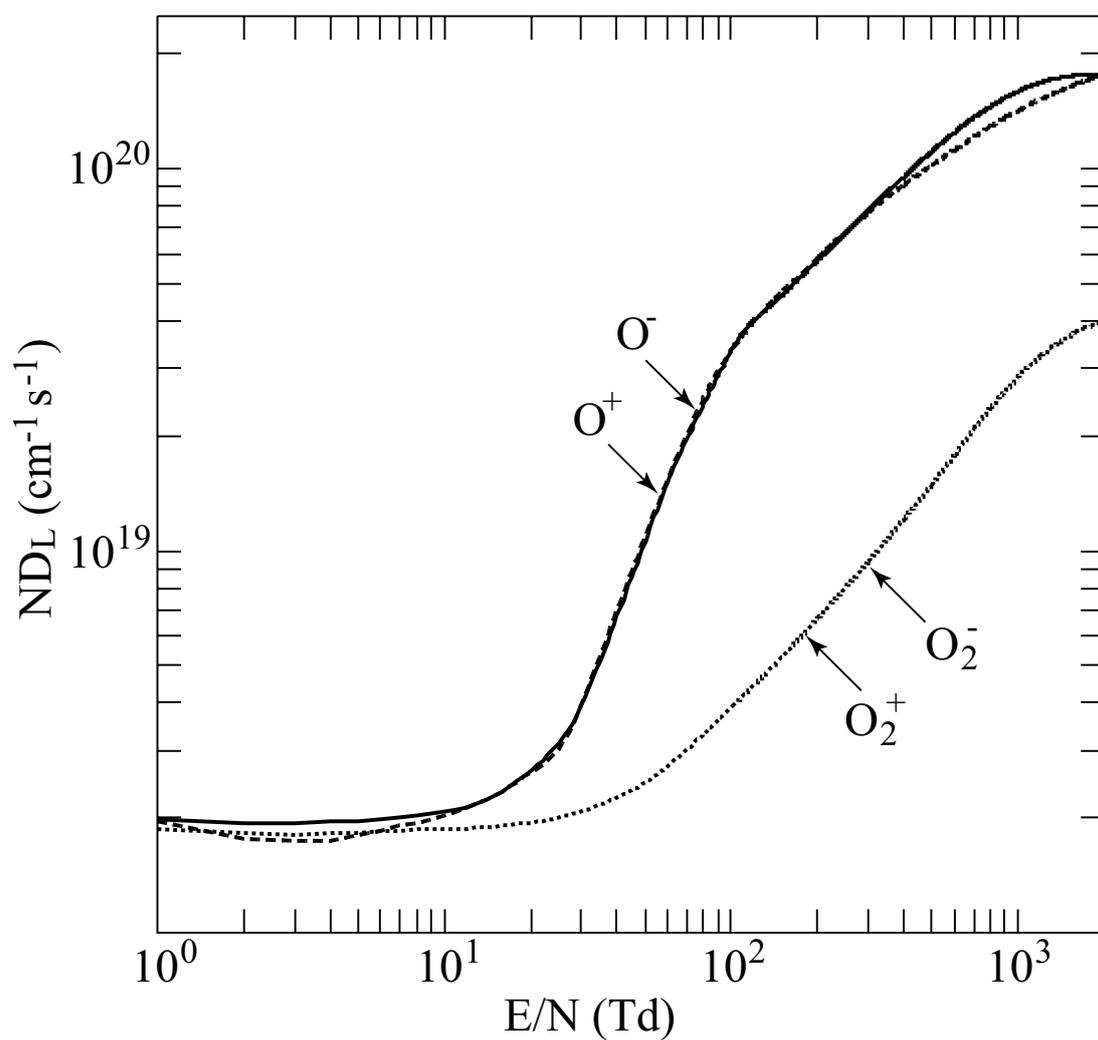


Fig. 3.15: 正負イオン縦拡散係数 (O₂⁺, O⁺, O₂⁻, O⁻) [58]

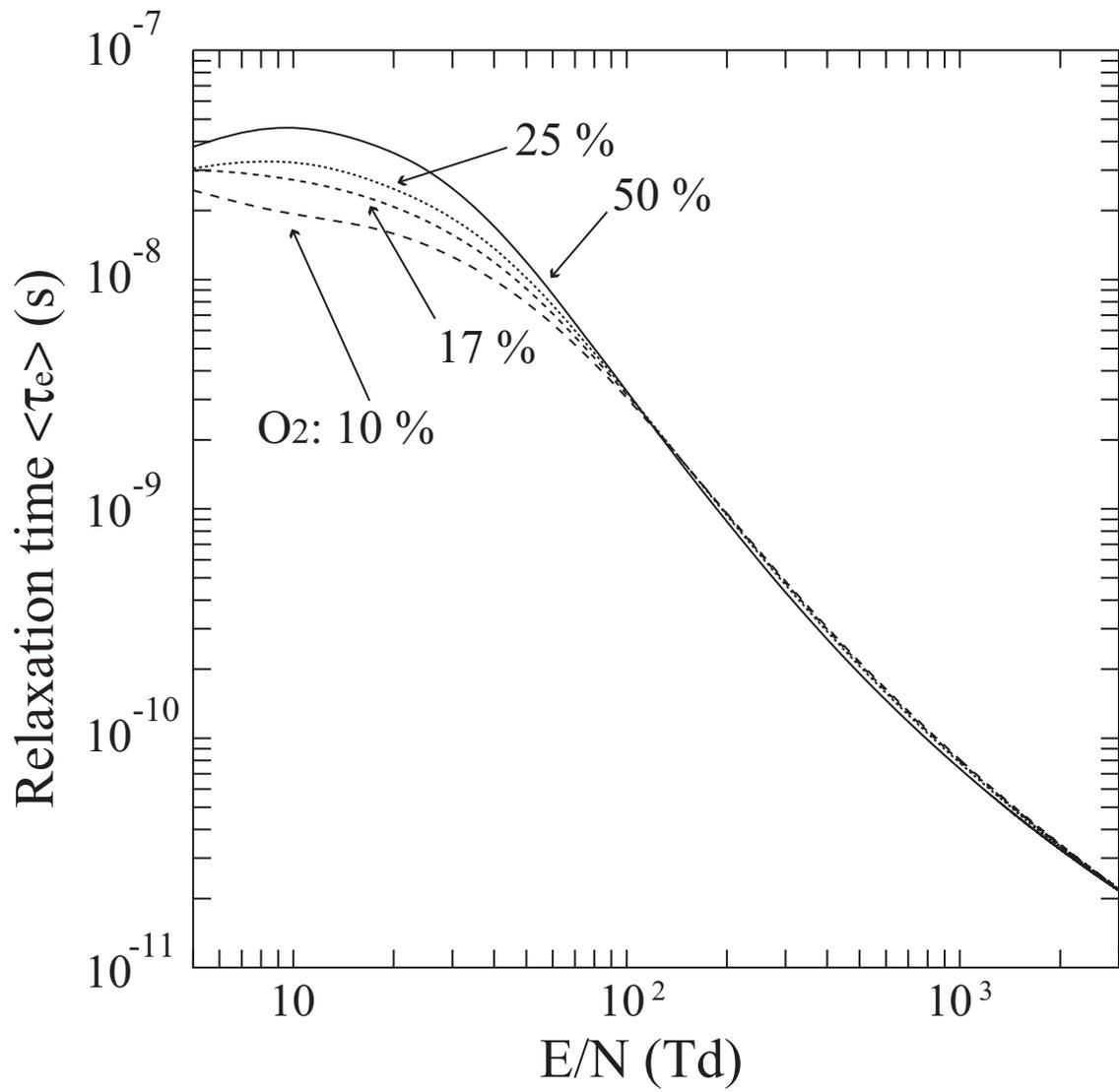


Fig. 3.16: 電子のエネルギー平均緩和時間

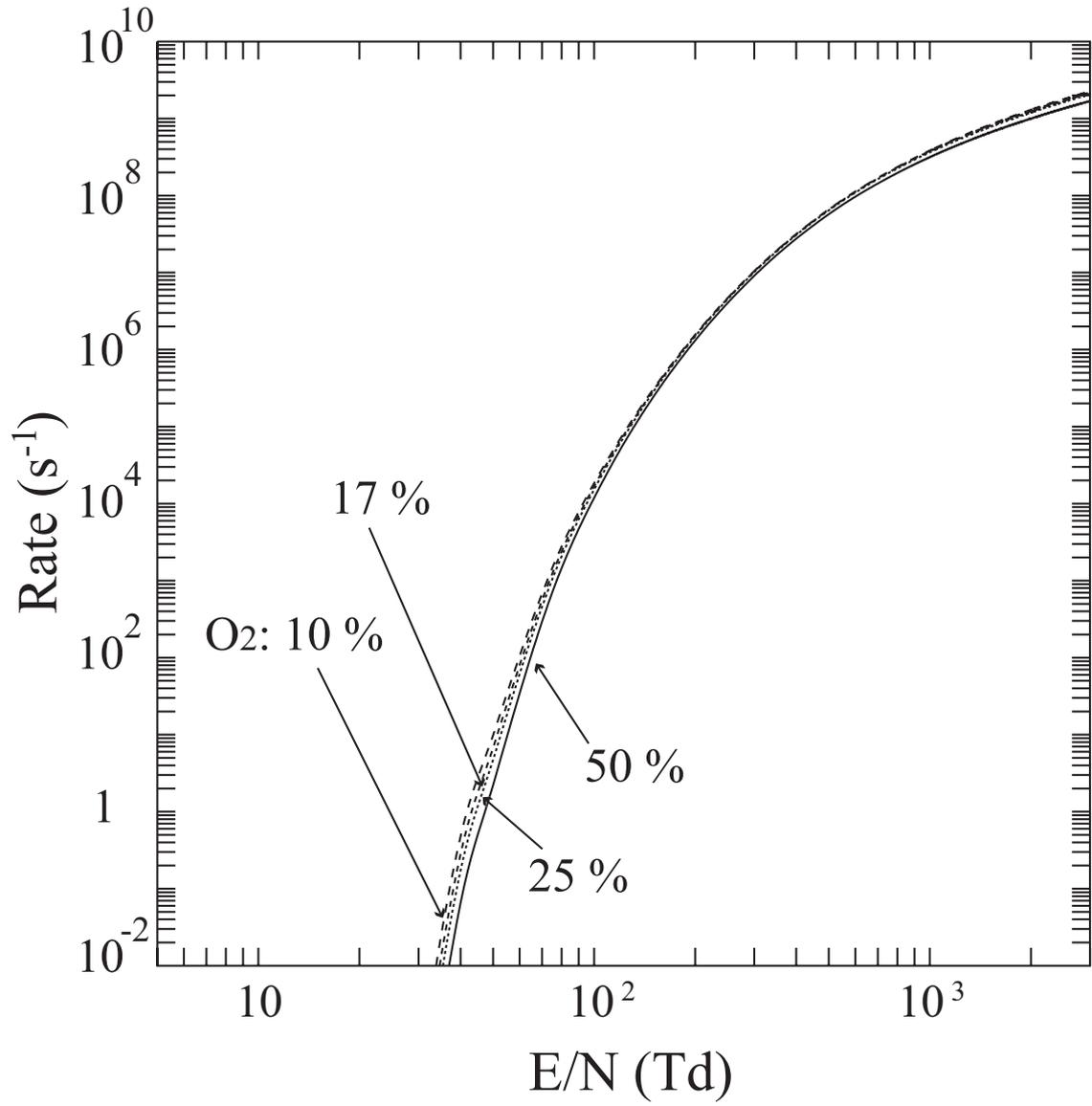


Fig. 3.17: 反応レート (R_1)
 $R_1: \text{SF}_6 + e \rightarrow \text{SF}_5^+ + \text{F} + 2e$

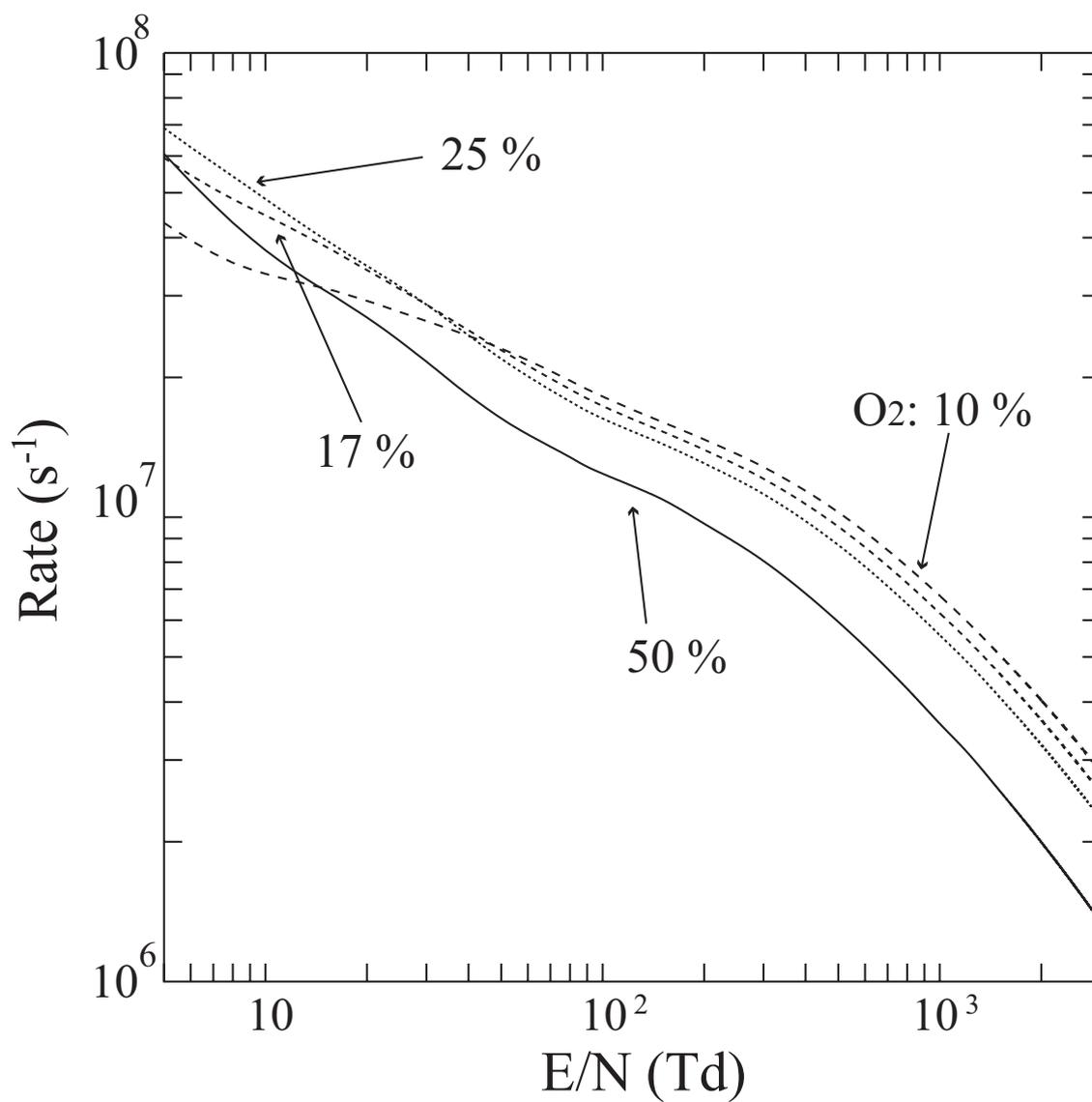
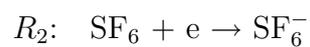


Fig. 3.18: 反応レート (R_2)



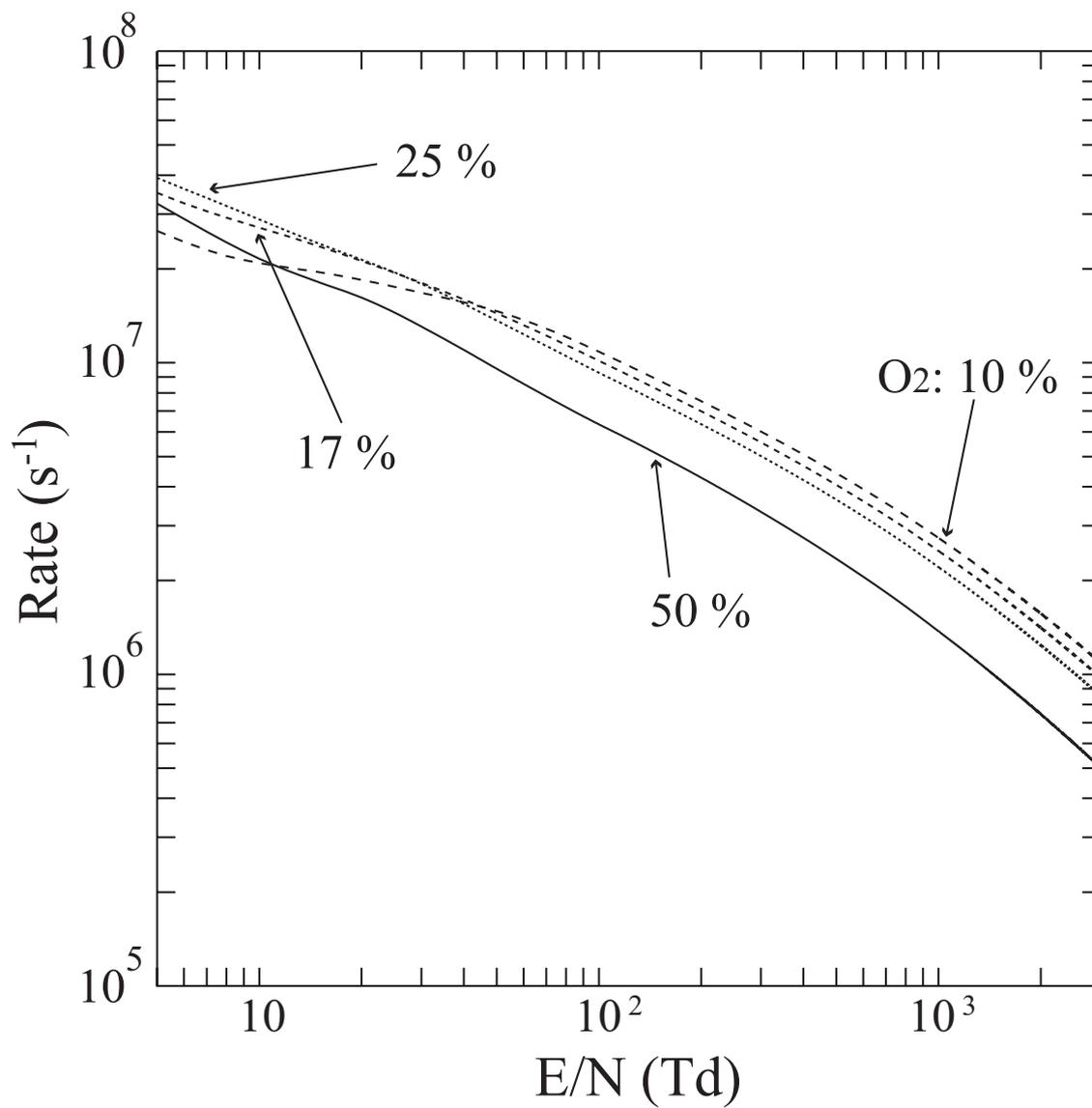
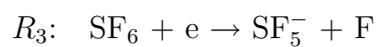


Fig. 3.19: 反応レート (R_3)



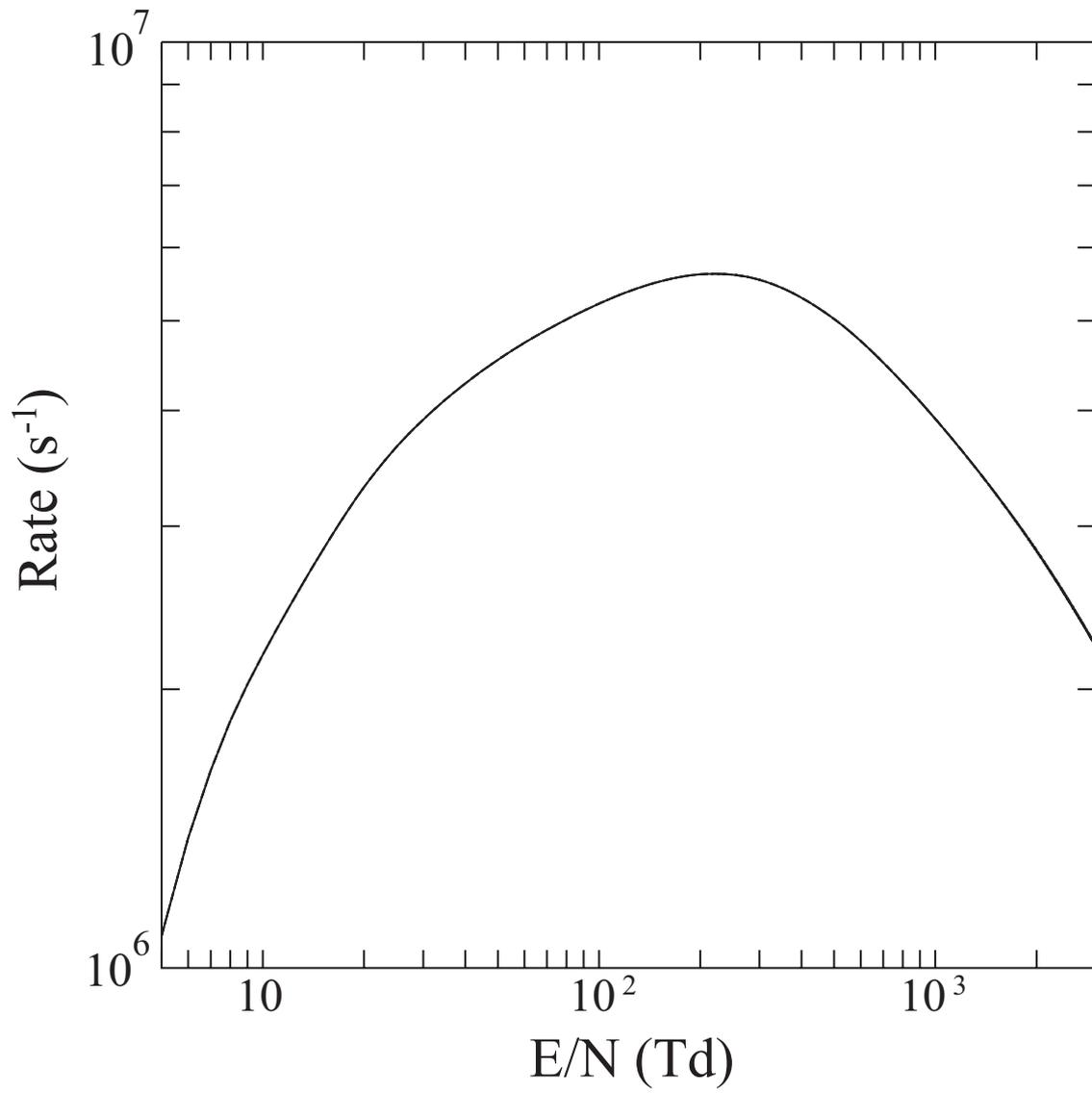
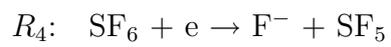


Fig. 3.20: 反応レート (R_4)



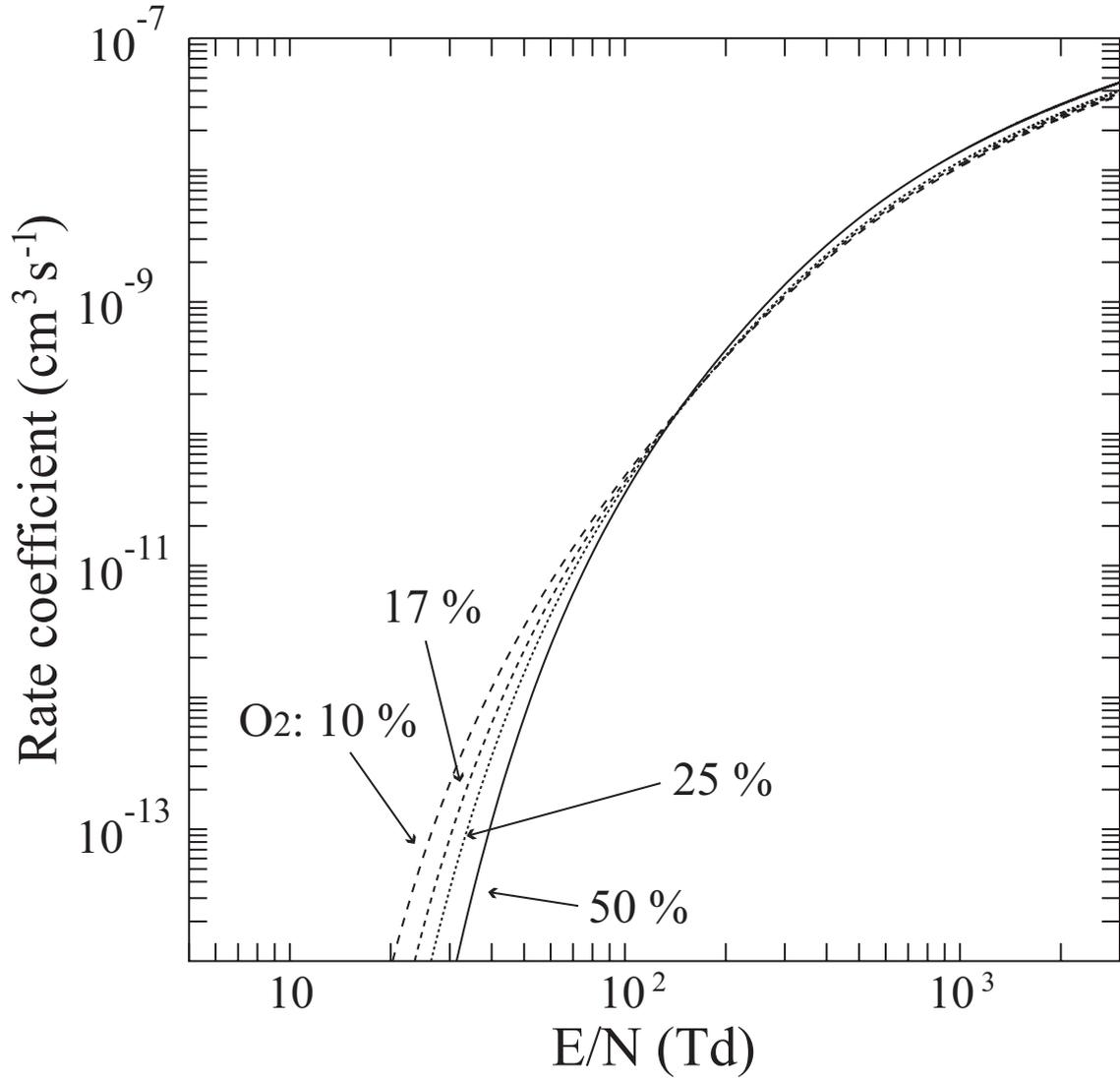
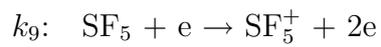


Fig. 3.21: 反応レート係数 (k_9)



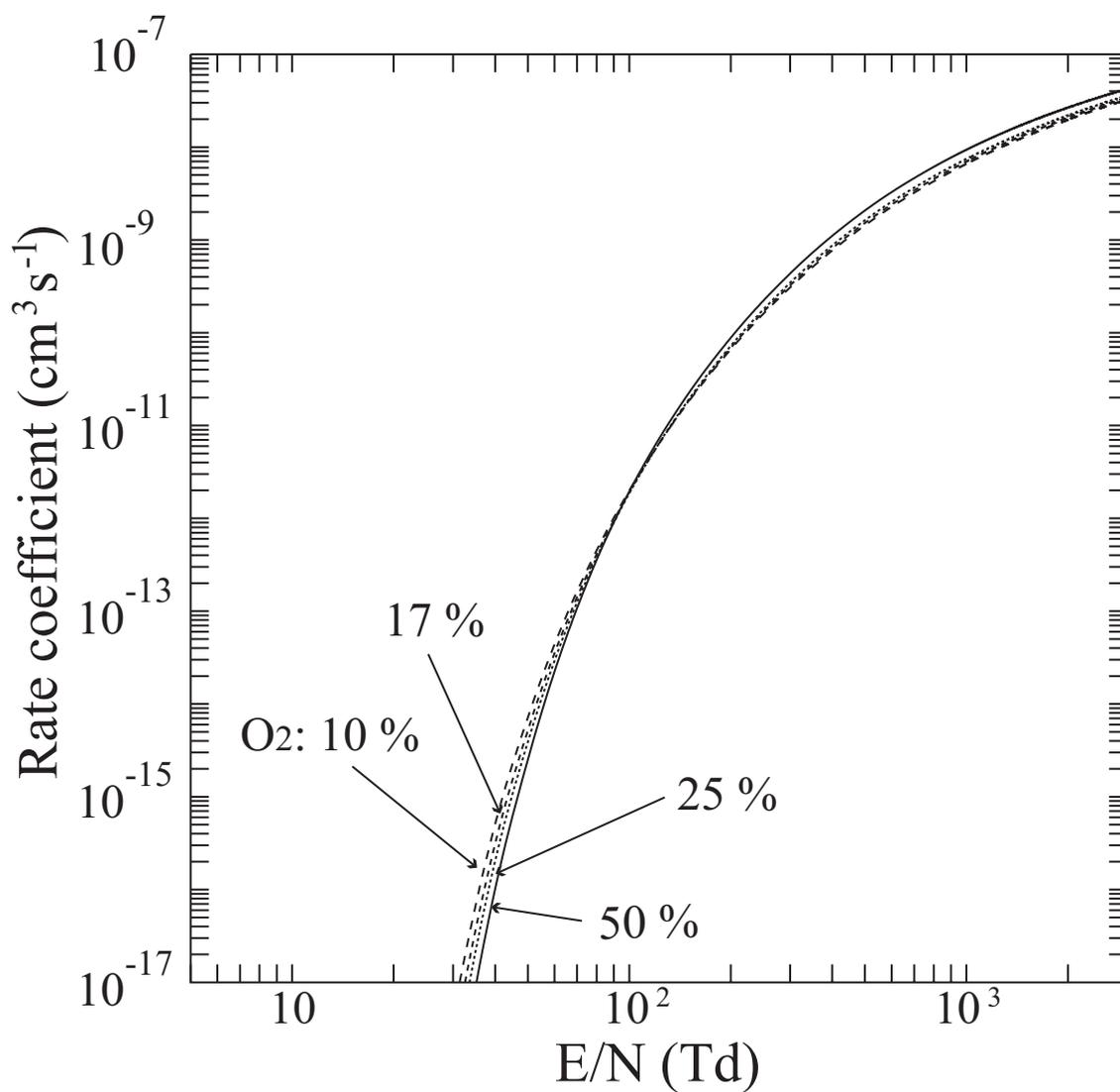
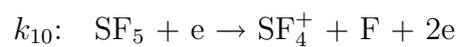


Fig. 3.22: 反応レート係数 (k_{10})



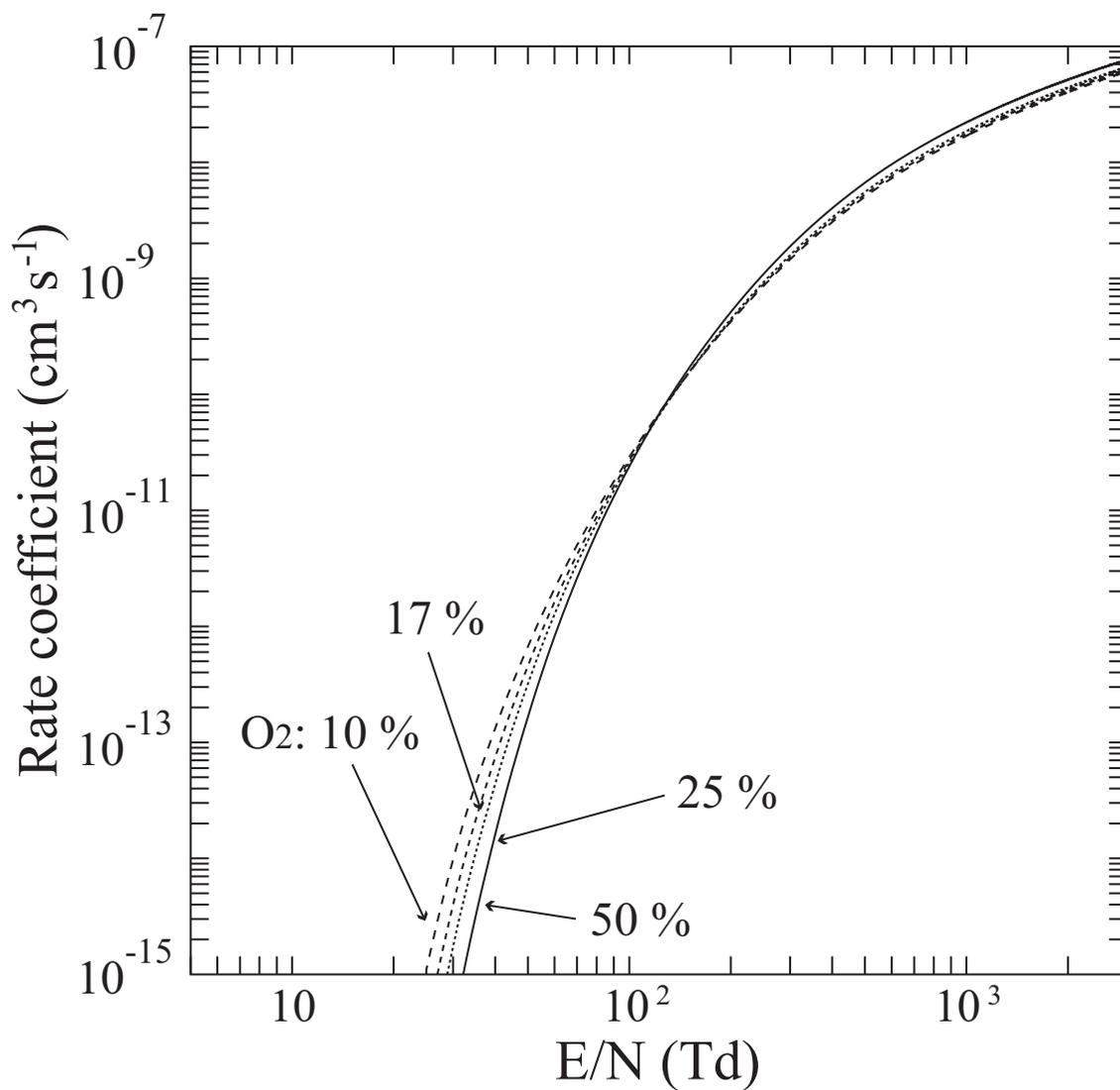
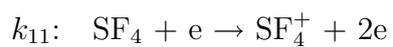


Fig. 3.23: 反応レート係数 (k_{11})



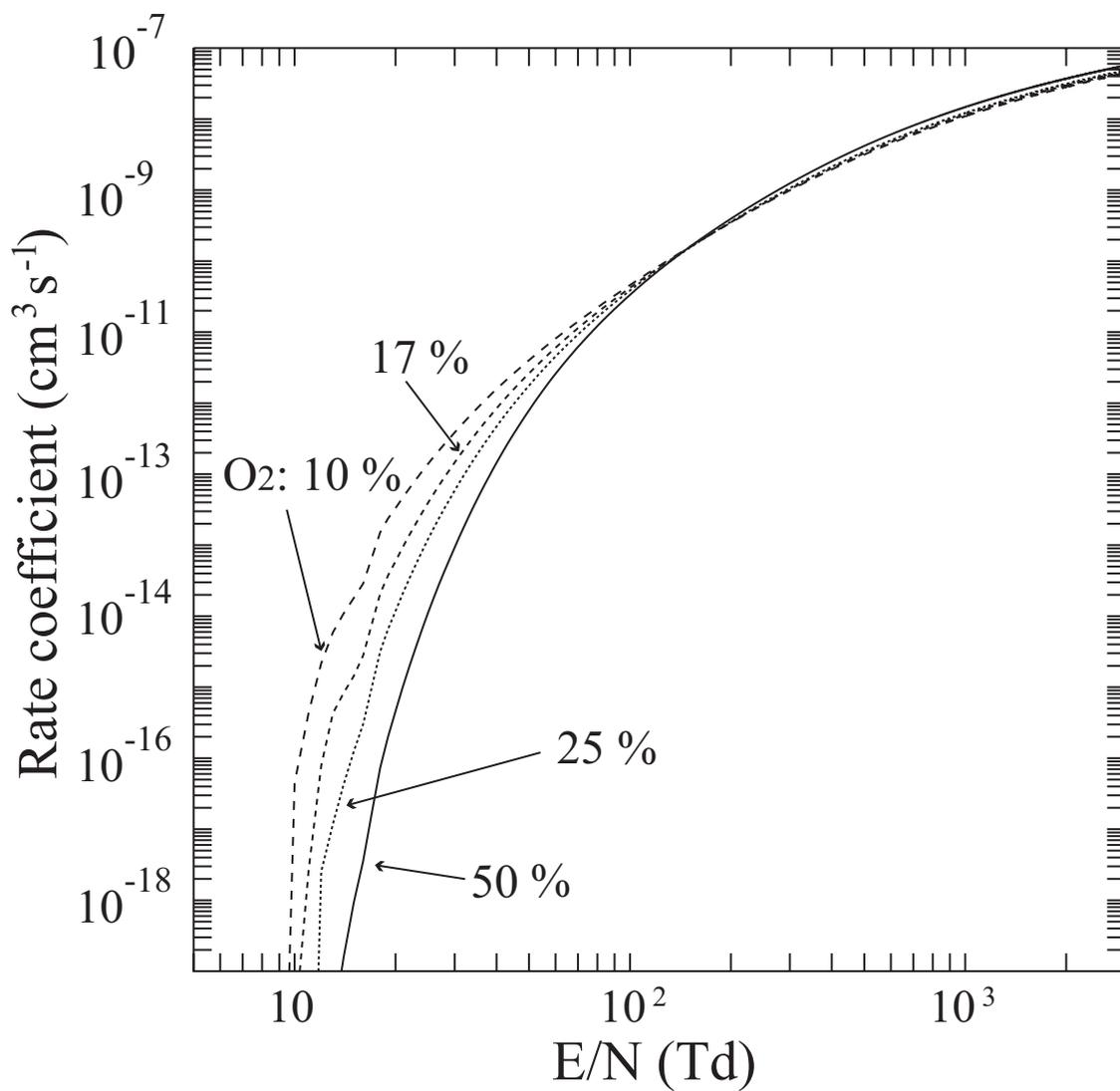
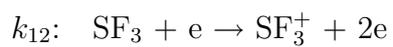


Fig. 3.24: 反応レート係数 (k_{12})



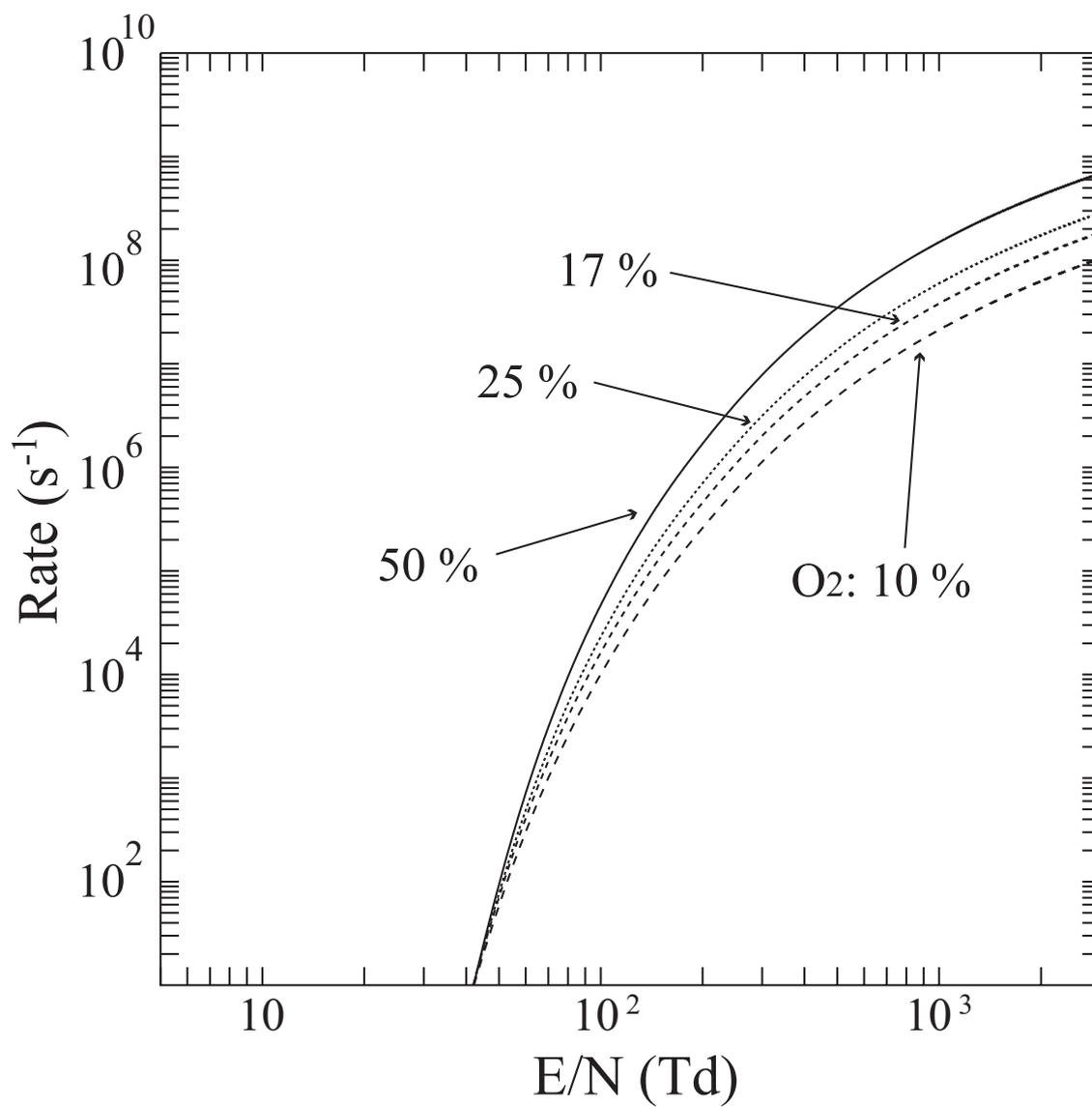
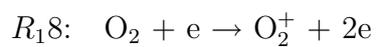


Fig. 3.25: 反応レート (R_{18})



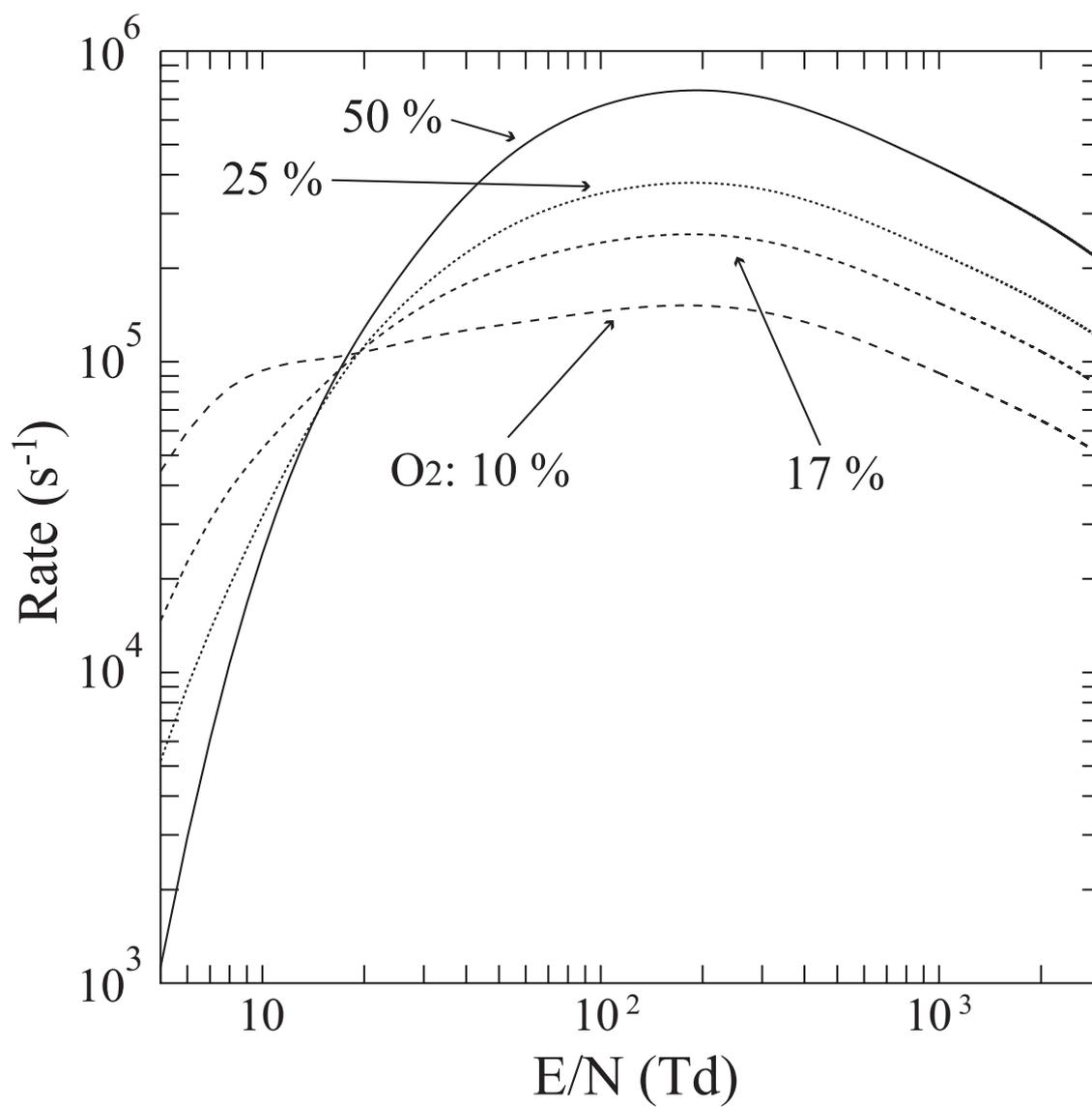
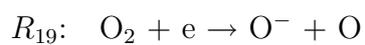


Fig. 3.26: 反応レート (R_{19})



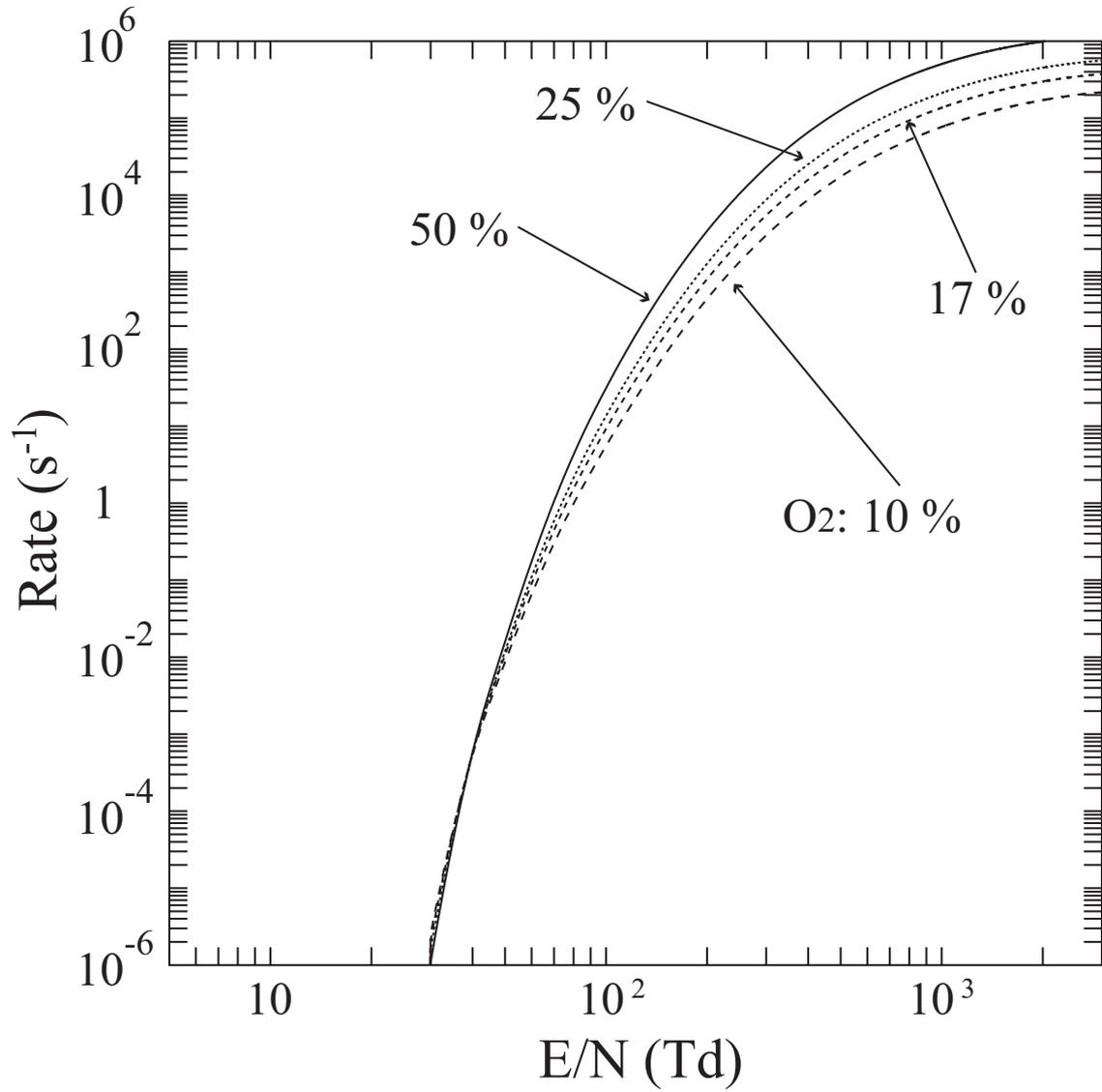


Fig. 3.27: 反応レート (R_{20})
 R_{20} : $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}^+ + \text{O}^- + e$

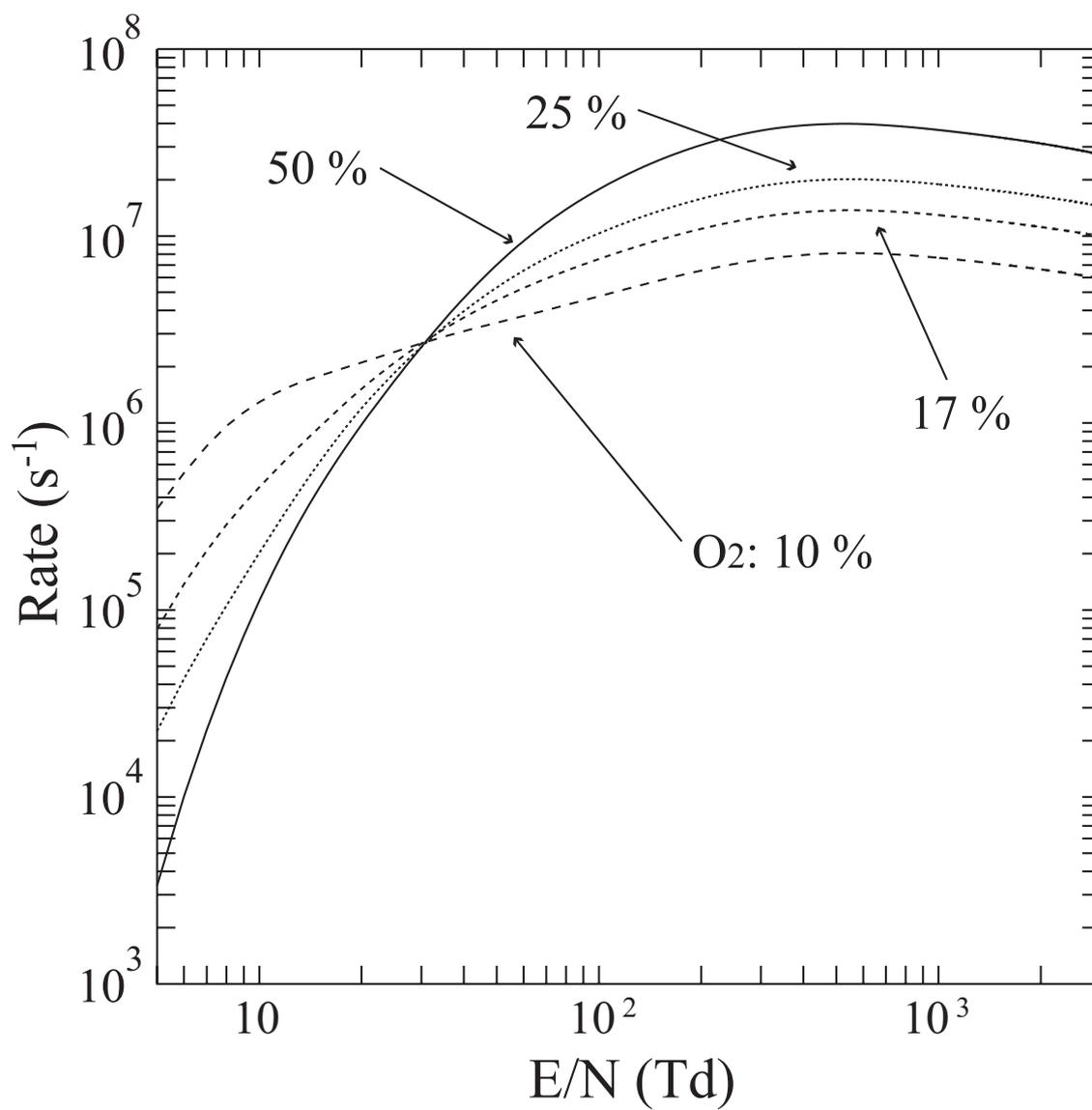


Fig. 3.28: 反応レート (R_{21})
 $R_{21}: \text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + e$

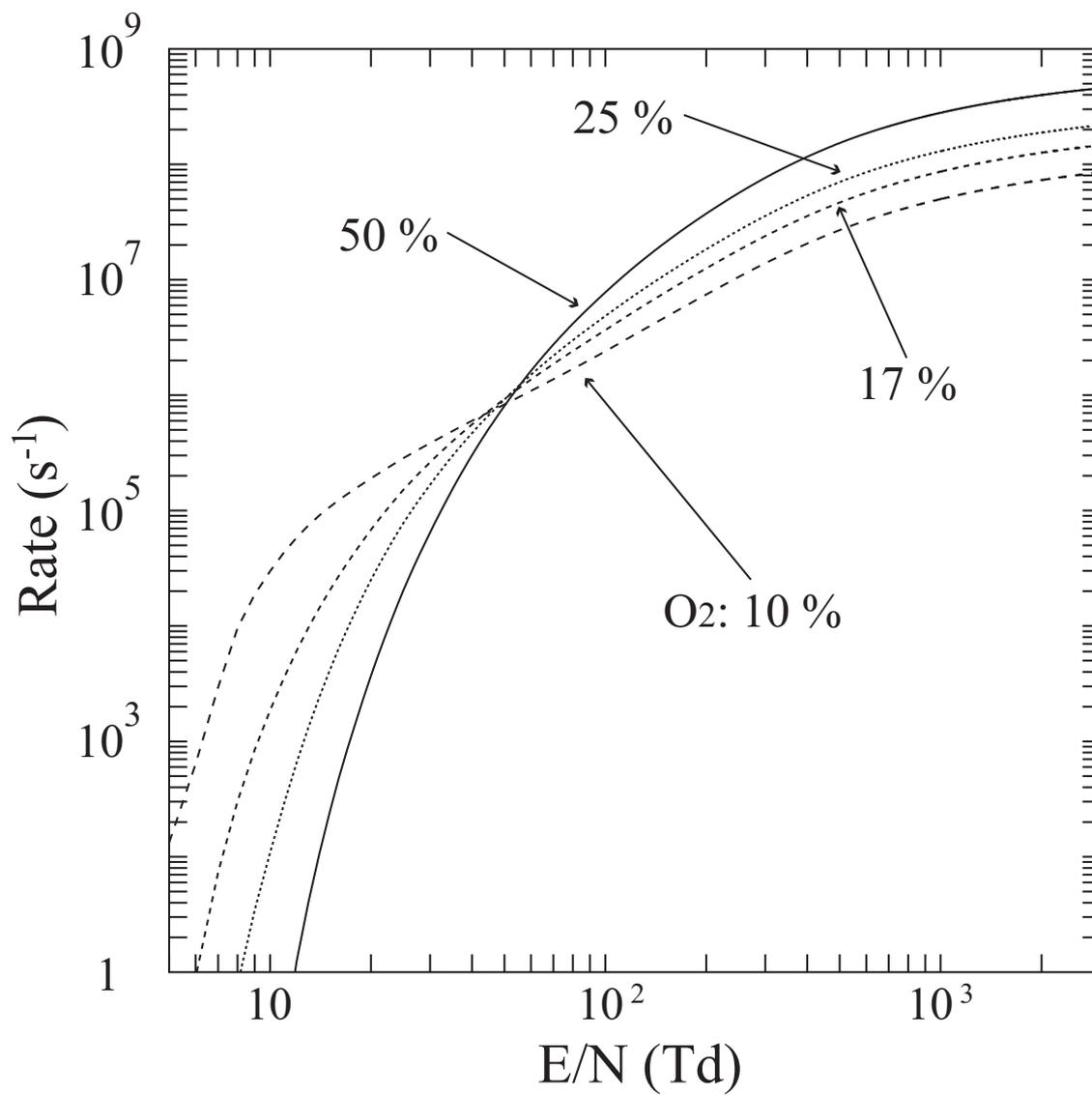


Fig. 3.29: 反応レート (R_{22})
 R_{22} : $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^1\text{D}) + e$

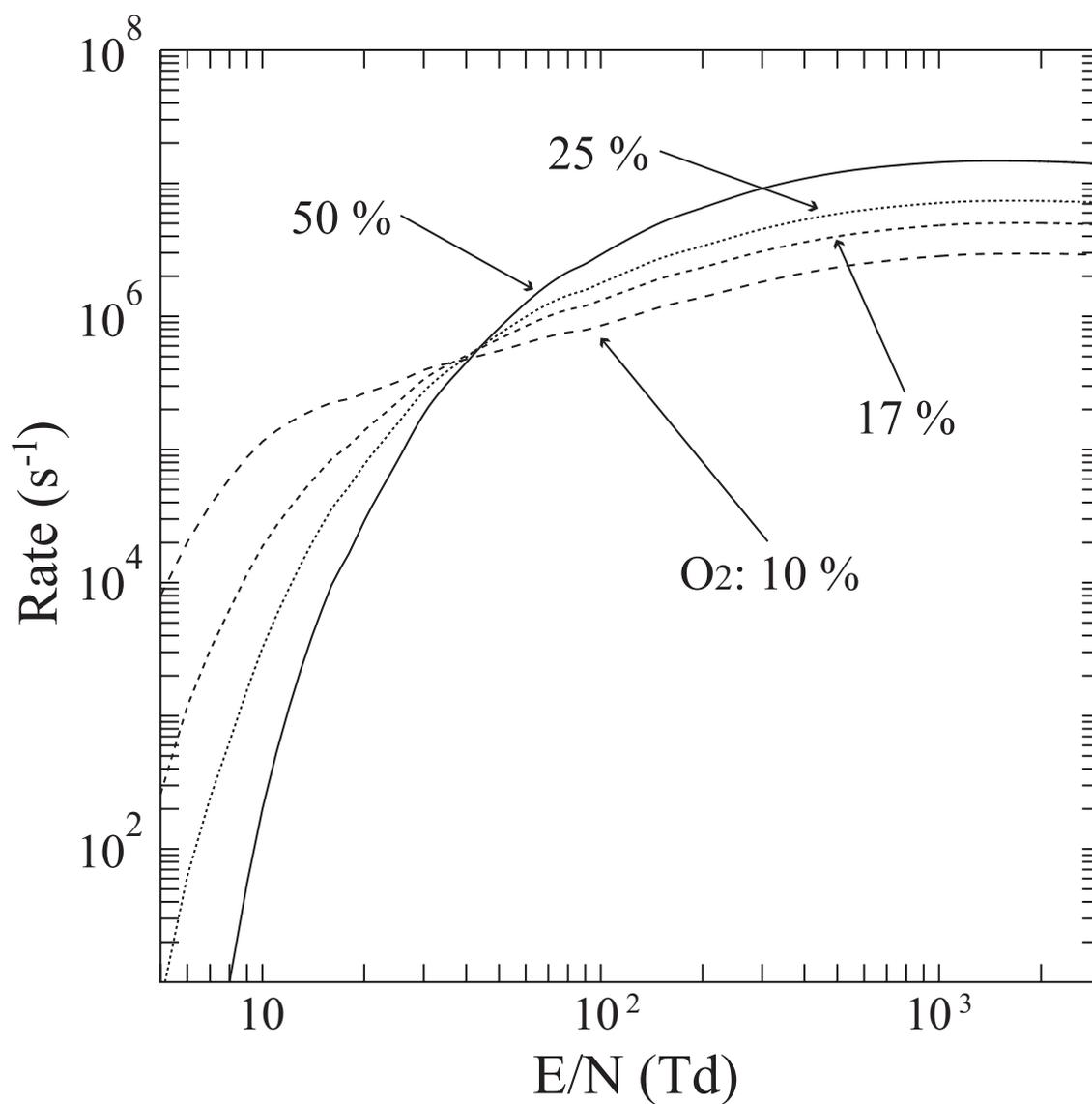


Fig. 3.30: 反応レート (R_{23})
 $R_{23}: \text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(a^1\Delta_g) + e$

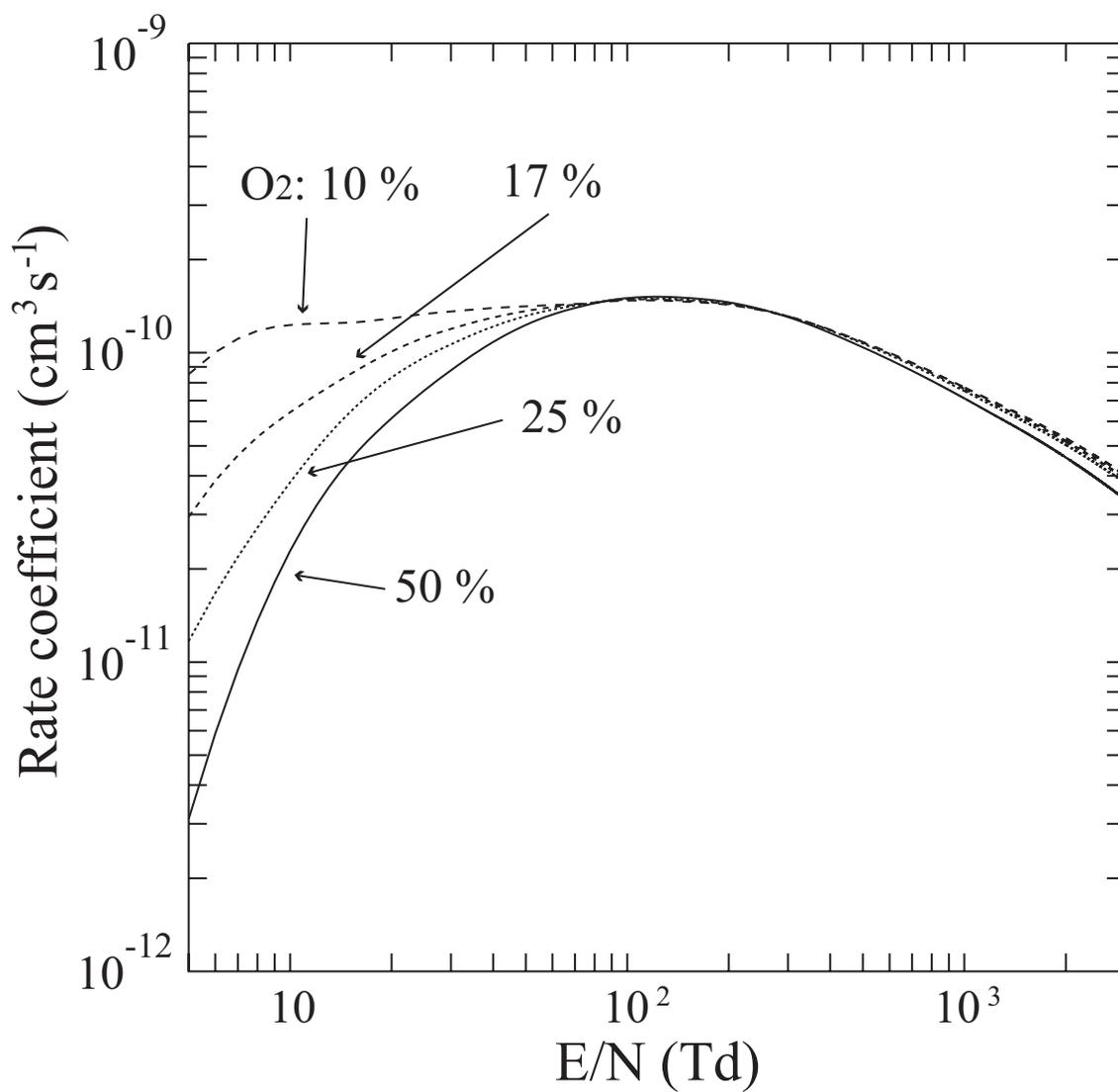
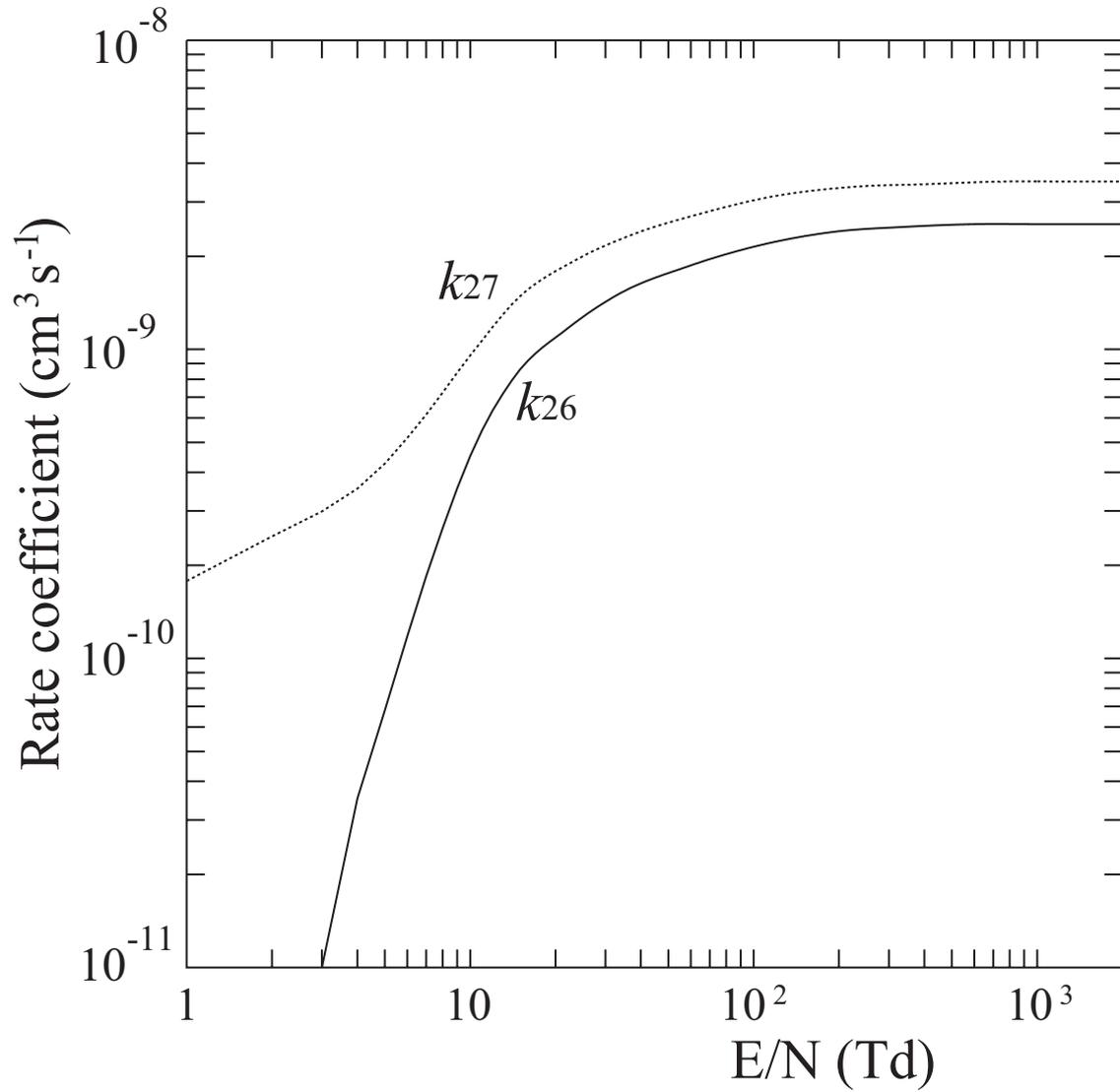
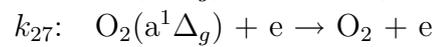
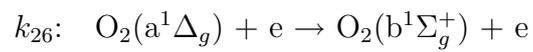


Fig. 3.31: 反応レート係数 (k_{25})
 k_{25} : $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}(\text{}^3\text{P})$

Fig. 3.32: 反応レート係数 ($k_{26} - k_{27}$) [62]

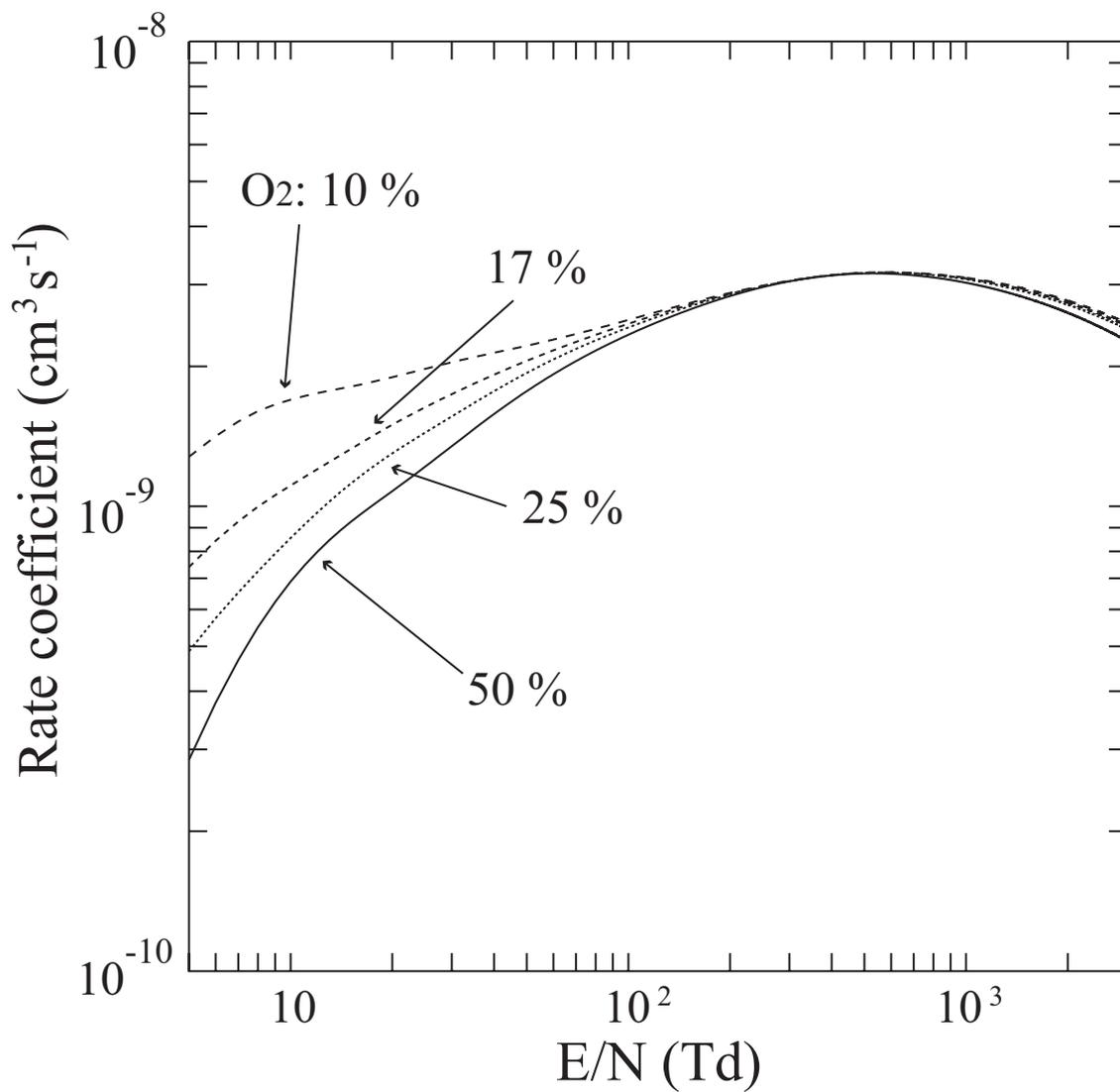
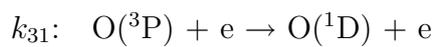


Fig. 3.33: 反応レート係数 (k_{31})



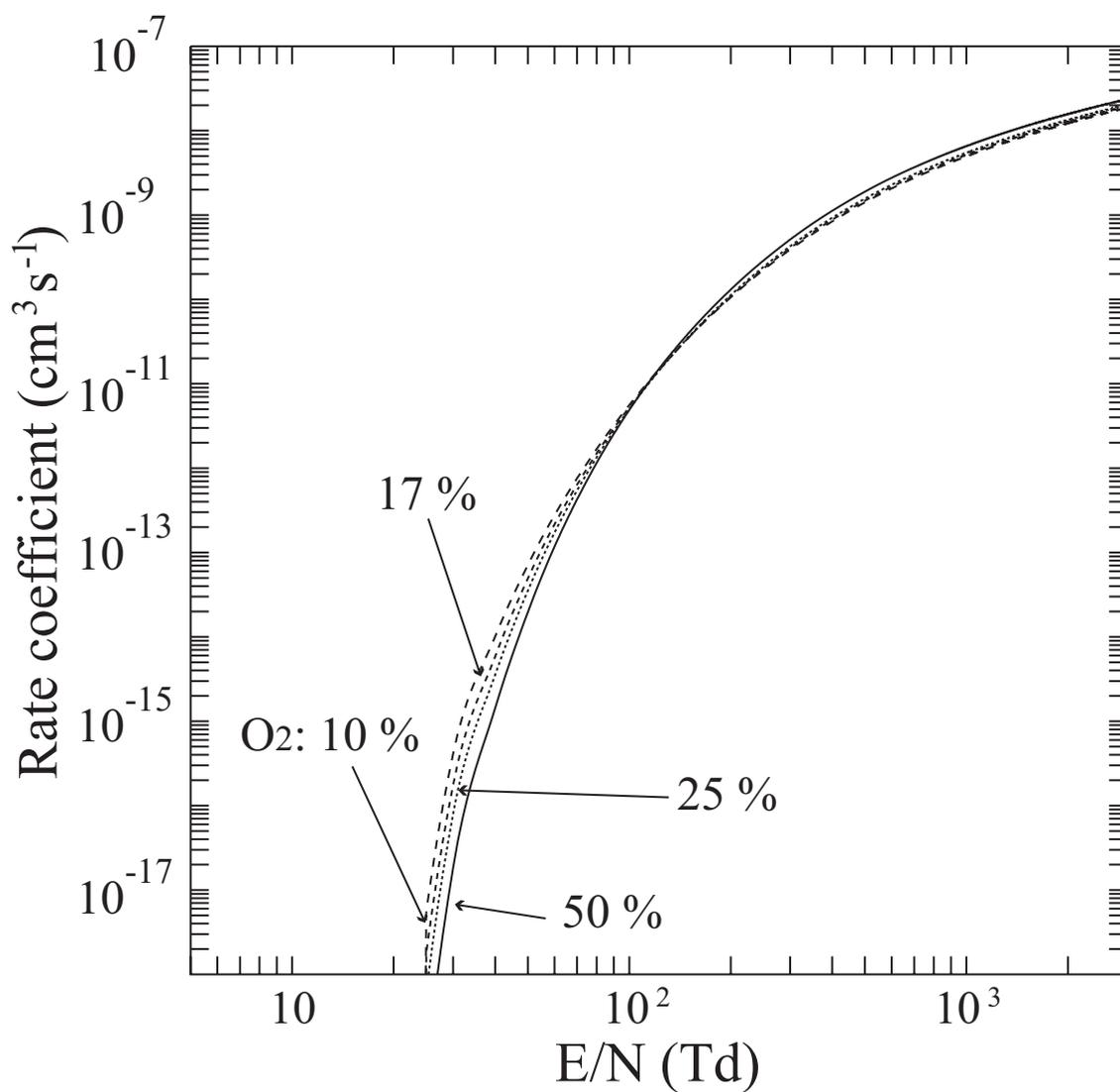
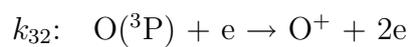


Fig. 3.34: 反応レート係数 (k_{32})



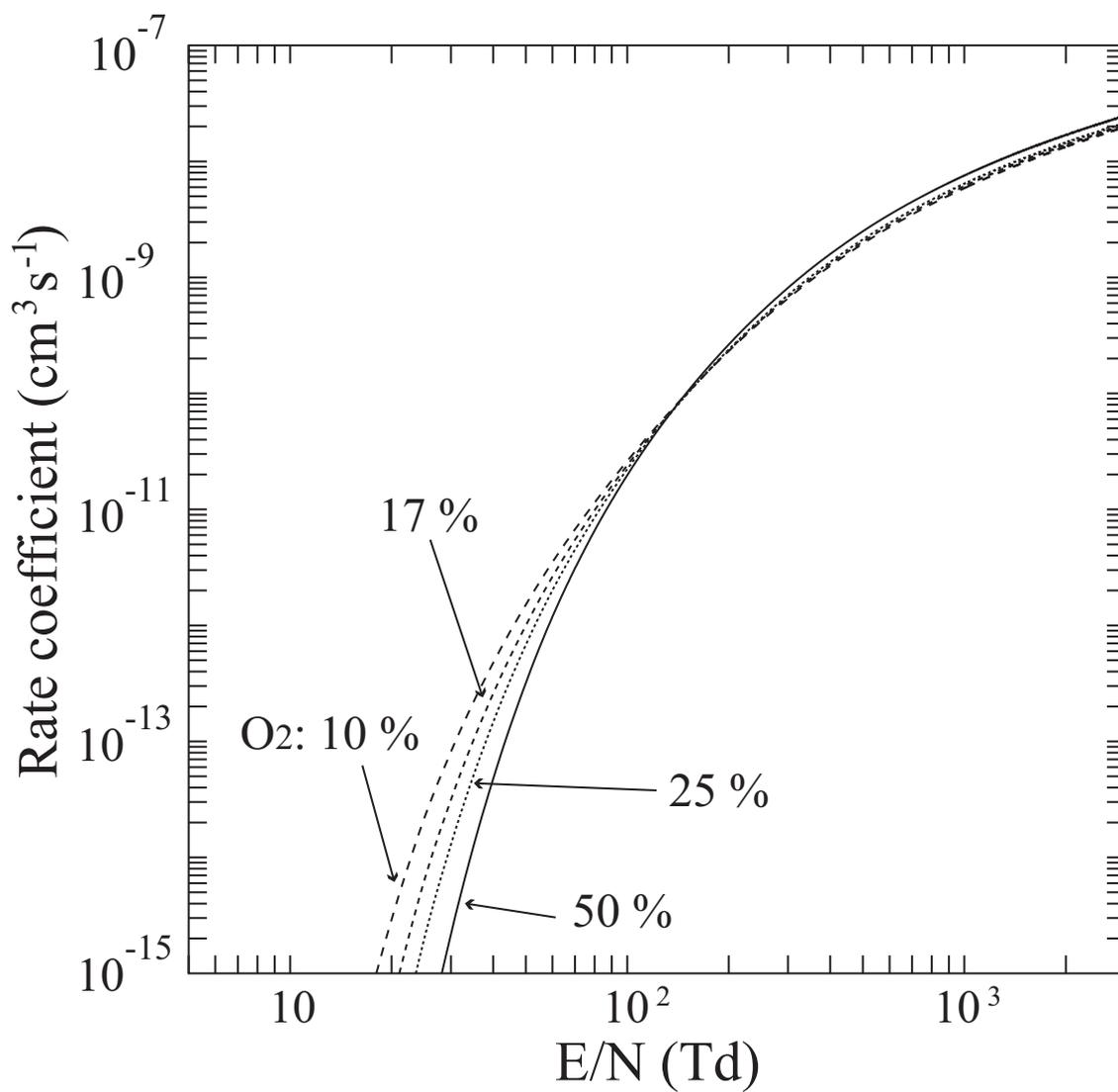
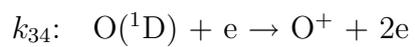
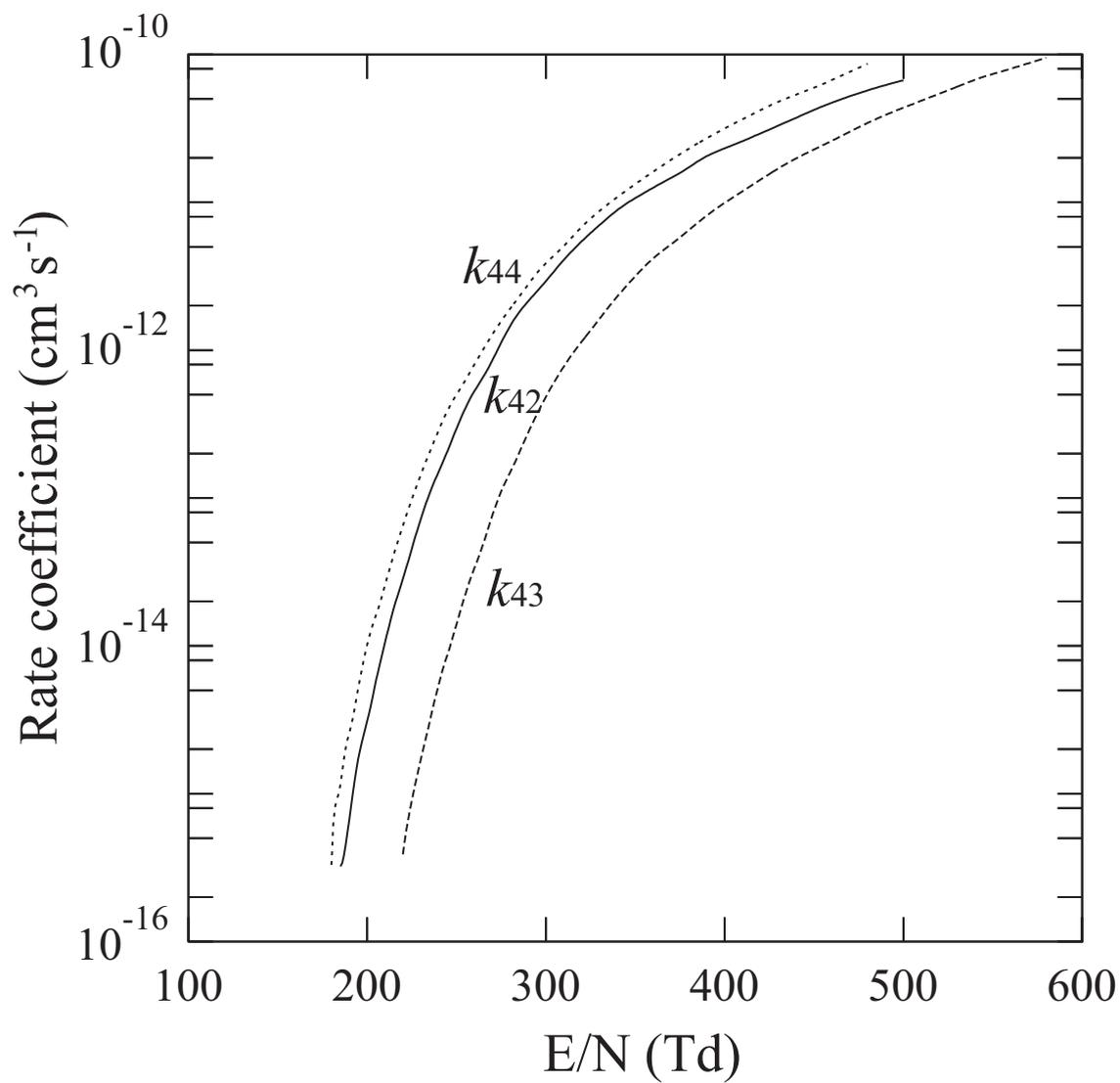
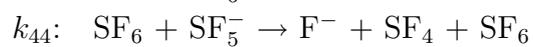
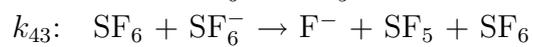
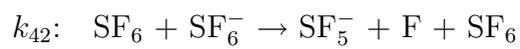


Fig. 3.35: 反応レート係数 (k_{34})



Fig. 3.36: 反応レート係数 (k_{42} - k_{44}) [67]

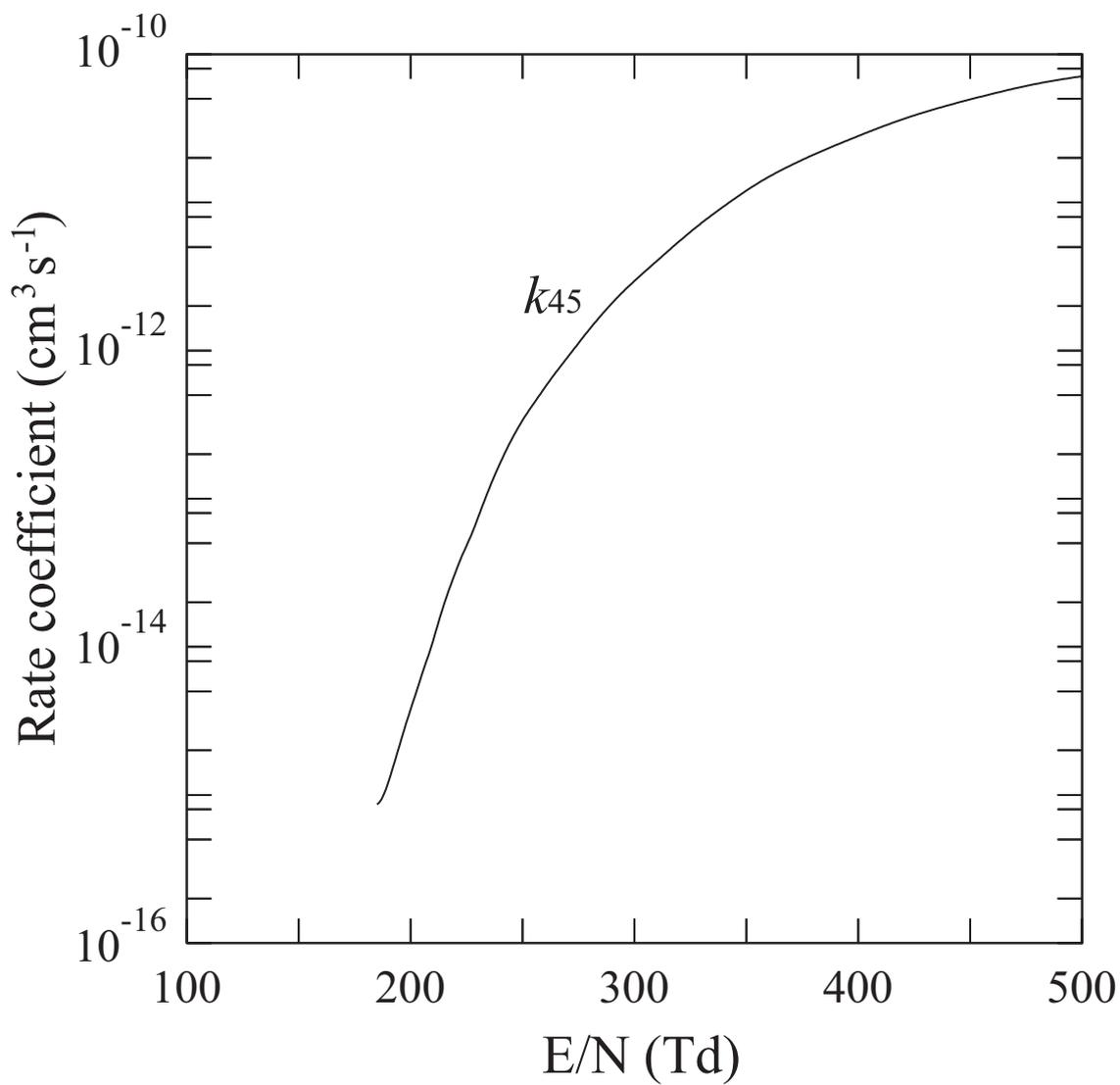
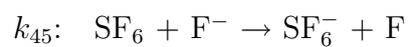
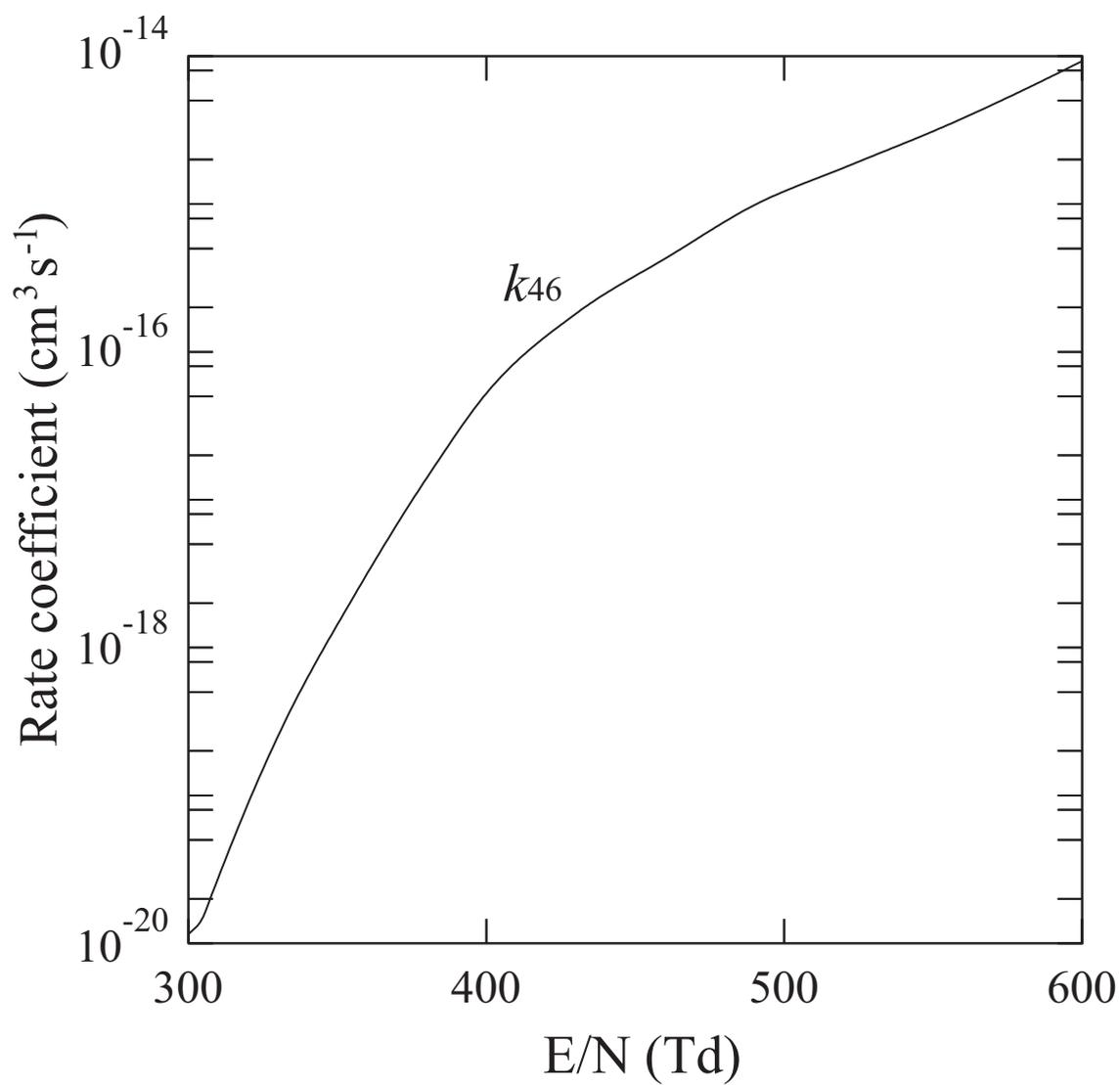
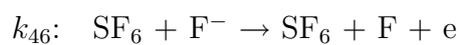
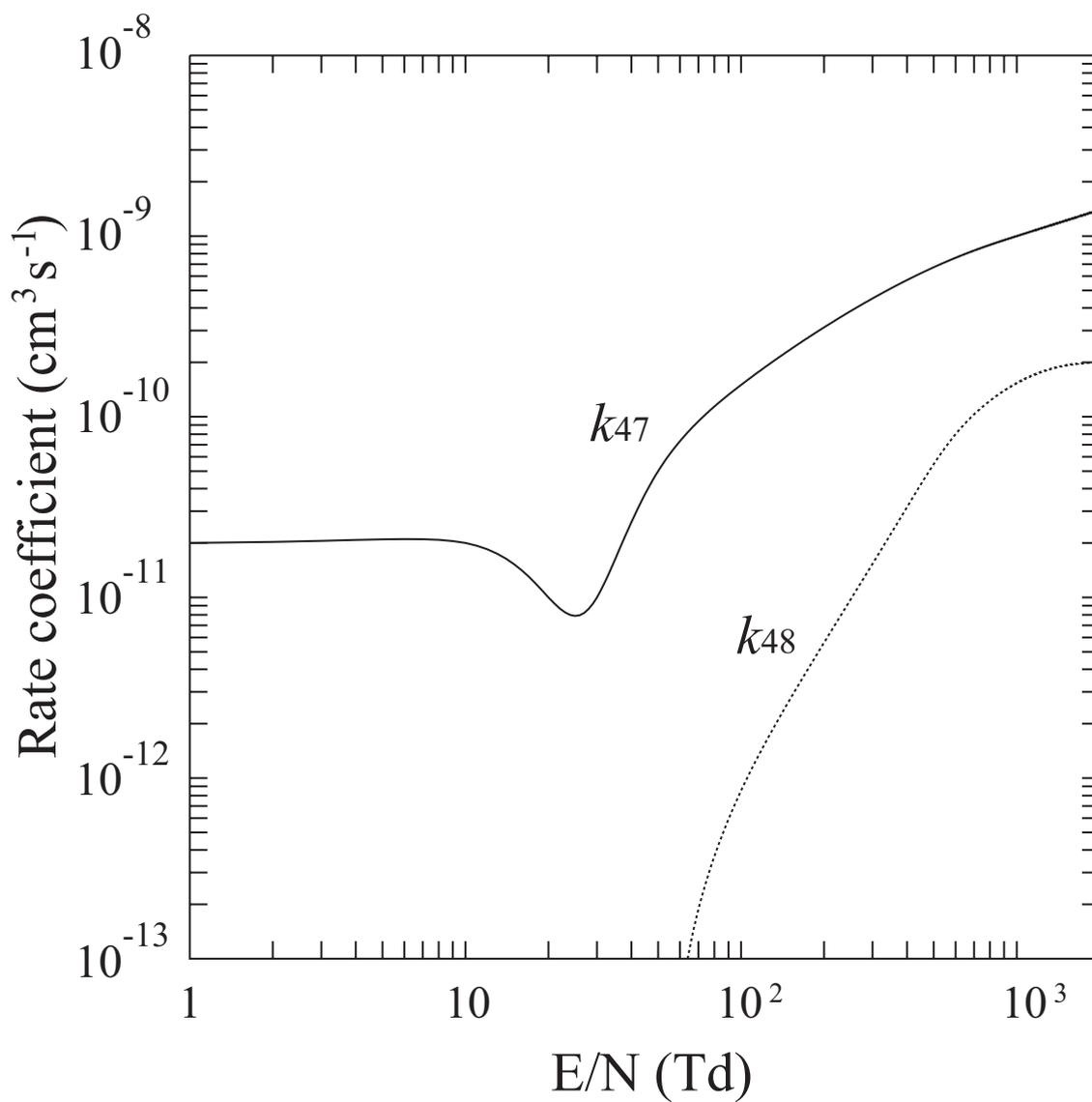
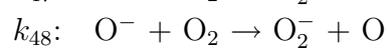
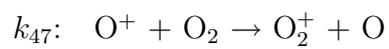


Fig. 3.37: 反応レート係数 (k_{45}) [67]



Fig. 3.38: 反応レート係数 (k_{46}) [67]

Fig. 3.39: 反応レート係数 (k_{47} - k_{48}) [68,69]

中性粒子の輸送データベース

中性粒子の輸送パラメータに関して、F, SF_x($x = 3 \sim 5$), F₂, O(³P) および O₂(a¹Δ_g) の拡散係数はそれぞれ純粋 SF₆ と O₂ ガス中の値と変わらないと仮定して Table 3.7 に示す文献値を使用している。ここで、O(¹D) の拡散係数は O(³P) と同じであると仮定する。また、SOF_x($x = 2 \sim 4$) および SO₂F₂ の拡散係数は Kopalidis らの文献値 [72] を用いることとする。

中性粒子の空間分布は容器壁の表面反応に強く依存する。したがって、中性粒子の数値計算ではスティッキング係数が重要になる。Table 3.8 に本研究で考慮した中性粒子種のスティッキング係数の文献値を示す。

F ラジカルについては Rauf ら [71] の SF₆/O₂ プラズマを用いた Si エッチングシミュレーションのプラズマ構造計算で仮定されている 0.02 を採用する。ここで、SF₅ ラジカル, SF₃ ラジカルは適切な文献値が見つからないため、Sugai らの CF₄ 系での研究 [73] で測定された値 0.02 を用いることとする。

O(³P) のスティッキング係数については多くのグループによって報告がされているが、Gomez ら [74] が報告した stainless steel についてのスティッキング係数である 0.17 を値を採用した。また、O(¹D) のスティッキング係数は拡散係数と同様に O(³P) と同じとする。O₂(a¹Δ_g) のスティッキング係数については Ar₂O₃ について Sharpless ら [75] によって報告されている 0.007 を採用することとした。

また、他の中性分子である SF₄, F₂, SOF_x($x = 2 \sim 4$) および SO₂F₂ は、表面反応は起こさずに表面で完全反射すると仮定して、スティッキング係数は 0.0 であると考えられる。

Table. 3.7: 中性粒子の拡散係数 (1 Torr)

粒子種	D [cm ² s ⁻¹]	Ref.
F	186.9	76
SF ₅	30.5	76
SF ₄	35.9	76
SF ₃	43.85	76
F ₂	100.0	76
O(³ P)	205	77
O(¹ D)	205	77
O ₂ (a ¹ Δ _g)	153	78
SOF ₄	30.5	72
SOF ₃	37.2	72
SOF ₂	43.9	72
SO ₂ F ₂	35.9	72

Table. 3.8: 中性粒子のステイキング係数

粒子種	ステイキング係数	Ref.
F	0.02	71
SF ₅	0.02	73
SF ₃	0.02	73
O(³ P)	0.17	74
O(¹ D)	0.17	74
O ₂ (a ¹ Δ _g)	0.007	75
Other Neutral Species	0.0	-

3.3 SF₆/O₂ 2f-CCP 2次元時空間構造

Table. 3.1 に示した外部条件下で、SF₆/O₂ 2周波容量結合型プラズマの二次元時空間構造を計算した。ここでは、SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合を基本条件として、そのプラズマの2次元時空間構造を主に述べる。

3.3.1 基本条件における2次元プラズマ時空間構造

Fig. 3.40 にリアクター中央部 ($r = 0$ cm, $z = 1.0$ cm) における荷電粒子および中性粒子の数密度の時間変化を示す。本研究では、荷電粒子と中性粒子の拡散の時定数が異なるため、それぞれ異なる時間ステップ、時間スケールで計算を行っている。一般に荷電粒子の拡散の時定数は μ s オーダであるのに対し、中性粒子では ms オーダとその時定数が大きく異なる。そのため、初めに計算開始から 100 μ s だけ荷電粒子の計算を行い、得られた荷電粒子空間分布の下で、次に 20 ms だけ中性粒子の計算を行った。本研究では、Fig. 3.40 の①~④に示すように、荷電粒子2回 (200 μ s)、中性粒子2回 (40 ms) の計4セットの計算を収束解とした。

プラズマの生成・維持に主に寄与している電子や SF₅⁺、O₂⁺ の正イオンの数密度は急激に変化する。また、F⁻ や SF₆⁻、O⁻ 等の負イオンは電極前面の正イオンシースにより反射されてから空間中にとどまるため、正イオンよりもやや時定数が異なる。また、リアクター中央部における、荷電粒子の数密度の関係から SF₆/O₂ プラズマは、主に正イオン (SF₅⁺、O₂⁺) と負イオン (F⁻、SF₆⁻、O⁻) によってプラズマが維持されており ($n_p \sim n_n \gg n_e$)、典型的な負イオンプラズマであることが確認できる。中性粒子種に関しては、最終的な解離生成物である F、SF₅、O(³P) が支配的であり、そのオーダは 10¹⁴ cm⁻³ であることが分かる。この結果は、SF₆/O₂ プラズマを用いた Si エッチングでは、F ラジカルと SF₅ ラジカルが支配的なガスケミストリーであることを示唆している。また、基底状態の酸素原子 O(³P) は Si 表面で SiO_xF_y からなる側壁保護膜を形成する。

Fig. 3.41, 3.42 に低周波1周期で時間平均した2f-CCPリアクター内の各荷電粒子の数密度分布を示す。ドライブ電極に高周波VHF電源を用いたことで、電圧振幅が小さい場合においても 10¹¹ cm⁻³ ~ 10¹² cm⁻³ という高密度プラズマが得られていることが分かる。ドライブ電極エッジ部とアース壁の境界付近で、荷

電粒子の空間分布がピークを持っていることが分かる。通常、電極前面では正イオンシースが形成され z 軸方向に電界が形成される。一方、電極とアース壁の境界部では正イオンシースによる軸方向電界に加えて、境界面での電位差による径 (r) 方向電界が生じ、結果的に電界が増大する。よって、この場所での荷電粒子の生成が増大するため空間分布にピークが生じる。ガス圧力が 300 mTorr と高圧であるので、拡散による電荷の輸送が押さえられ、荷電粒子の生成場所を反映した密度分布となっていることもピークの原因の一つであると考えられる。正イオンについてみると、SF₆ と O₂ の混合比の違いから SF₅⁺ の方が O₂⁺ よりも数密度が大きい。また、負イオン数密度は電極中心部で $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と電子密度よりもおよそ一桁高く、電気的負性ガスの特性を示している。

Fig. 3.43 に低周波 1 周期で時間平均した 2f-CCP リアクター内の F ラジカル、SF₅ ラジカル、基底状態の酸素原子 O(³P) の数密度分布を示す。中性ラジカルの数密度は $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、荷電粒子のそれよりも二桁程度大きい。中性ラジカル分子は壁への拡散により消滅するが、壁へのスティッキング係数が元々小さいため、荷電粒子よりも平坦な数密度空間分布を持つ。ここで、SF₅ ラジカルの数密度空間分布は F および O(³P) とは異なり、リアクター中央部で空間分布が減少している。これは、SF₅ と O(³P) の反応により SOF₄ と F が生成される、Table. 3.6 に示した衝突過程 R58 の影響を受けていると考えられる。

Fig. 3.44, 3.45 に低周波 1 周期で時間平均したネット電離レート空間分布、ネット付着レート空間分布をそれぞれ示す。ネットレートとは、単位時間、単位体積あたりの衝突が起きる回数を表し、プラズマの生成・消滅反応を直接反映する物理量である。Fig. 3.44 のネット電離レート空間分布を見るとドライブ・バイアス両電極前で主にネットレートのピークを向かえていることが確認できる。電子は両電極に形成されている正イオンシースによって反発されてバルクプラズマ中に押し戻される。この反発された高エネルギー電子が原料ガスと衝突することによって、電離反応が促進されるため、両電極前面で主に電離衝突が支配的となる。一方、ネット付着レートに注目すると、前述の理由からドライブ電極とアース壁の境界でピークが生じているものの、バルクプラズマ中でほぼ一様に電子付着反応が生じていることが確認できる。SF₆/O₂ ガスでは低エネルギー領域に運動量移行断面積を大きく上回る電子付着衝突断面積が存在し、主に熱付着により負イオンが生成される。そのためポテンシャル勾配がほとんどなく電界が小さなバルクプ

ラズマ中では低エネルギーの電子による電子付着反応が支配的となり、そのネットレートはバルクプラズマ中でほぼ一様な空間分布となる。

各荷電粒子の数密度分布比較のため、Fig. 3.46 にリアクターの中心軸状 ($r = 0$) における荷電粒子および中性粒子の軸方向分布を示す。本研究の条件下においては、SF₆/O₂ プラズマ中の主要な荷電粒子は SF₅⁺, O₂⁺, SF₆⁻, SF₅⁻, F⁻ であり、 $n_p \sim n_n \gg n_e$ の関係から電子は正イオン、負イオンの数密度よりおよそ1桁以上少なく、典型的な負イオンプラズマの分布となっている。O₂⁺ はリアクターの中心部付近にピークをもつ拡散形状となっているが、SF₅⁺, SF₆⁻, SF₅⁻, F⁻ 等は平坦もしくはリアクター中央部で数密度が減少する形状となっている。これは、Table. 3.5 に示した衝突過程、R35 ~ R41 の寄与が大きいためであると考えられる。R35 ~ R41 は正イオンと負イオンの再結合反応であり、そのレート係数も $\sim 10^{-7}$ と大きい値となっている。即ち、バルクプラズマ中において SF₅⁺, SF₆⁻, SF₅⁻, F⁻ イオンは、主にバルクプラズマ中で再結合反応を生じることで消滅し、平坦もしくはリアクター中央部で数密度が減少する分布になったと考えられる。中性粒子の数密度は、荷電粒子のそれよりも二桁以上大きくなる。壁での数密度については、荷電粒子は壁面で瞬時にオーグジュ中和されることにより数密度が0になるのに対し、中性粒子は有限の時定数をもって壁面に吸着するため数密度が0とならない。また、壁でのスティッキング係数が小さな粒子ほど壁で反射される割合が大きいため、より平坦な数密度分布となる。そのため、O(³P) の数密度は、スティッキング係数が大きいため、他の中性粒子よりも急峻になっている。また、SF₅, SF₄ の数密度空間分布はリアクター中央部で減少する空間分布を示している。これは前述したように、SF_x と O(³P) の反応により SOF_x と F が生成される、Table. 3.6 に示した衝突過程 R58 ~ R60 の影響を受けていると考えられる。

Fig. 3.47 にバイアス電極の低周波1周期時間平均の空間ポテンシャル分布を示す。典型的な2周波容量結合型プラズマにおける空間ポテンシャル分布となっていることが分かる。ここで、低周波1周期で時間平均したウエハ表面電位 (DC 自己バイアス電圧) は -29.5 V と小さいが、Si エッチングにおいて RIE に寄与する正イオンは主にエッチ形状の異方性を確保するためのものであり、小さなウエハ表面電位においても、フッ素系ガスによる Si の RIE は十分に誘起される。また、本節の外部条件下ではプラズマのシース厚はおよそ 1 mm となった。

Si の Deep-RIE において支配的な正イオンおよび中性ラジカルを考察するために、Fig. 3.48 にバイアス電極に設置された Si ウエハへの入射粒子フラックス径方向分布の低周波 1 周期時間平均像を示す。適切に制御されたプラズマ外部条件下では、ウエハに入射する正イオンの正味のフラックスは $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、中性ラジカルの正味のフラックスはそれよりも二桁程度大きい $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ であり、計算結果はエッチングプロセスに際して妥当な値といえる。ここで、質量の小さい電子はエッジ電界の効果をイオンよりも強く受け外向きに加速されるため、ウエハ端におけるフラックスの径方向均一性の低下がイオンフラックスよりも顕著に表れる。Fig. 3.48 より、本研究の外部条件下では Si のエッチングに最も寄与するのは SF₅⁺ および O₂⁺、そして、F ラジカルおよび SF₅ ラジカルであることが分かる。ここで、本研究では SF₅ ラジカルは、Si の化学的エッチングに寄与するエッチャントとして、F ラジカルと共に、実効的な F ラジカルフラックス Γ_F^{eff} として取り扱うこととする。また、基底状態の酸素原子 O(³P) は、SiO_xF_y からなる側壁保護膜を形成する。

3.3.2 プラズマ時空間構造のガス圧力依存性

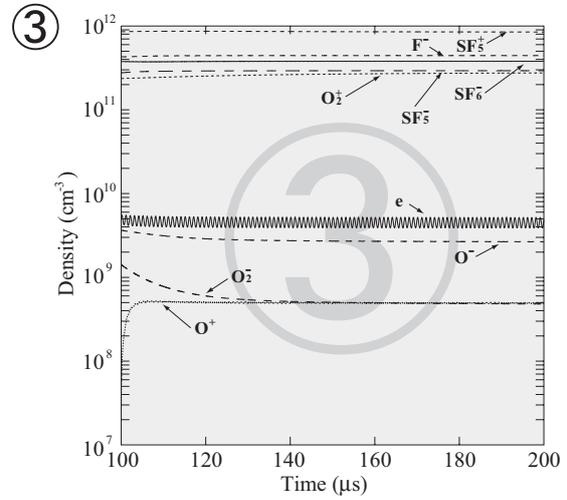
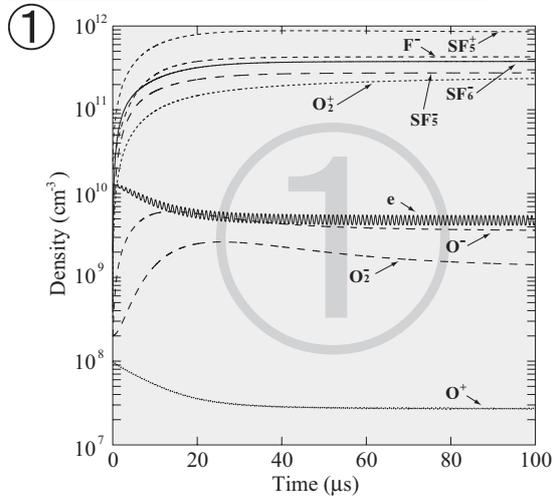
Fig. 3.49 に SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合における、低周波 1 周期で時間平均した 2f-CCP リアクター内で支配的な荷電粒子である SF₅⁺ および SF₅⁻、また電子の数密度空間分布を示す。ガス圧力が 100 mTorr および 300 mTorr いずれの場合も、ドライブ電極に高周波 VHF 電源を用いたことで、電圧振幅が小さい場合においても $10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ という高密度プラズマが得られていることが分かる。ガス圧力 300 mTorr の数密度分布 (Fig. 3.49(b), (d), (f)) においては、ドライブ電極エッジ部とアース壁の境界付近で、荷電粒子の空間分布がドライブ電極のエッジ部でピークを持っていることが分かる。これは前述の様に、電極端におけるエッジ効果により電界が増大し、この場所での荷電粒子の生成が増大して空間分布にピークが生じるためである。加えて、ガス圧力が 300 mTorr では、拡散による電荷の輸送が押さえられ、荷電粒子の生成場所 (Fig. 3.44, Fig. 3.45) を反映した密度分布となっていることもピークの原因の一つであると考えられる。一方で、ガス圧力 100 mTorr の数密度分布 (Fig. 3.49(a), (c), (e)) では、荷電粒子の生成が最も多いドライブ電極全面に、数密度分布がやや片寄っている

ものの、圧力の低下により、その空間分布は拡散形状をとる一般的な低圧下でのプラズマの傾向を示してきている。Fig. 3.50 に SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合における、低周波 1 周期で時間平均した 2f-CCP リアクター内で支配的な中性粒子である F および O(³P) の数密度空間分布を示す。中性ラジカルの数密度は $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、荷電粒子のそれよりも 2 桁程度程度大きい。中性ラジカル分子は壁への拡散により消滅するが、壁へのスティッキング係数が元々小さいため、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr のいずれの場合も荷電粒子よりも平坦な数密度空間分布を持つ。

Fig. 3.51 に SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合における、低周波 1 周期で時間平均した 2f-CCP リアクター内での空間ポテンシャル分布を示す。ガス圧力 300 mTorr の場合 (Fig. 3.51(b)) は、低周波 1 周期で時間平均した DC 自己バイアス電圧は -29.5 V と小さいが、Si エッチングにおいて RIE に寄与する正イオンは主にエッチ形状の異方性を確保するためのものであり、小さなウエハ表面電位においても、フッ素系ガスによる Si の RIE は十分に誘起される。また、ガス圧力 300 mTorr では、プラズマのシース厚はおよそ 1 mm となった。ガス圧力 100 mTorr の場合 (Fig. 3.51(a)) は、圧力の低下に伴うプラズマ密度の減少により、そのポテンシャルは 100 mTorr のものよりもやや高くなっている。同様に、DC 自己バイアス電圧も -83.6 V と大きい値が得られている。また、ガス圧力 100 mTorr では、プラズマのシース厚はおよそ 2 mm となった。

Fig. 3.52 に同条件でガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr における、バイアス電極に設置された Si ウエハへの入射粒子フラックス径方向分布の低周波 1 周期時間平均像を示す。ここには、Si のエッチングに寄与する SF₅⁺ および O₂⁺、F ラジカルおよび SF₅ ラジカルと、側壁保護膜を形成する基底状態の酸素原子 O(³P) のみ示すこととする。100 mTorr および 300 mTorr いずれの圧力も、ウエハに入射するイオンフラックスと中性ラジカルのフラックスの比がおおよそ 100 程度であり、典型的なエッチングプロセスの条件を満たしている。また、100 mTorr と低圧下においては、高圧下よりも荷電粒子のウエハ入射フラックス分布の径方向均一性が増加していることが確認できる (Fig. 3.52(a))。

Charged species transport



Neutral species transport

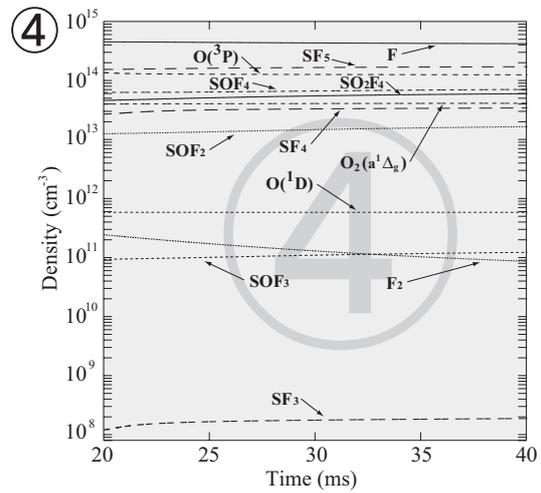
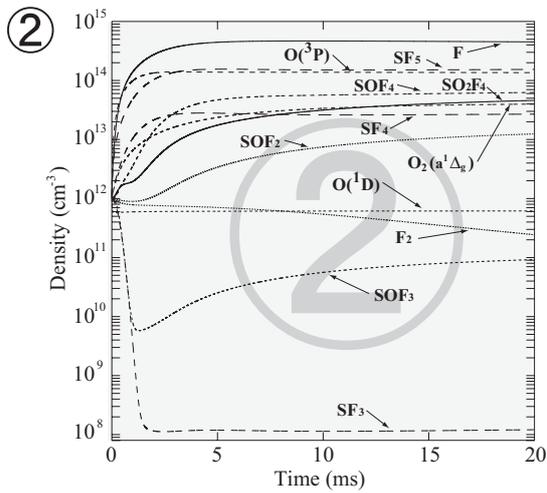


Fig. 3.40: リアクター中央部における荷電粒子の数密度の時間変化。
SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

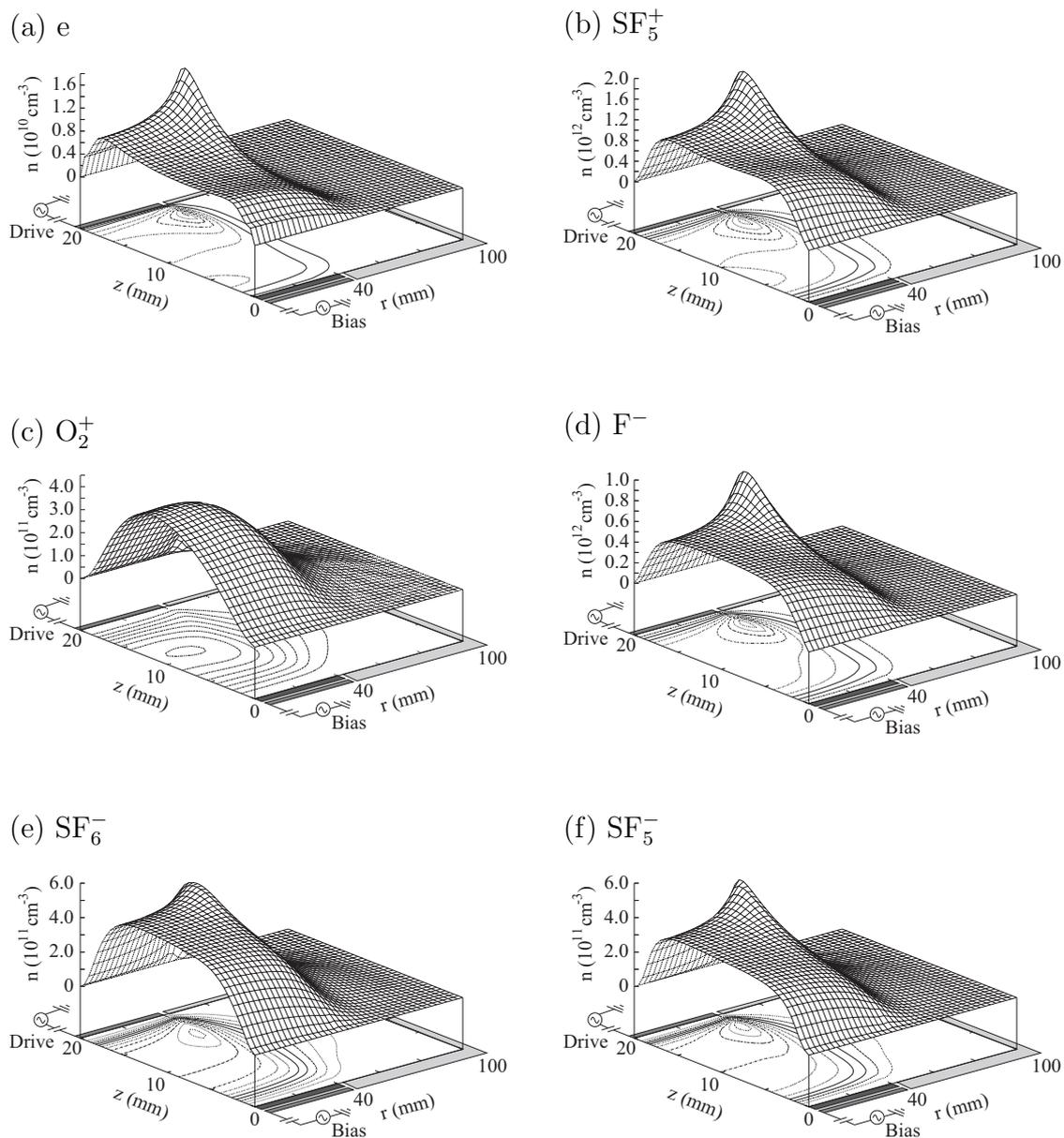


Fig. 3.41: 低周波1周期時間平均 荷電粒子数密度空間分布 (a) 電子 (b) SF₅⁺ (c) O₂⁺ (d) F⁻ (e) SF₆⁻ (f) SF₅⁻。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

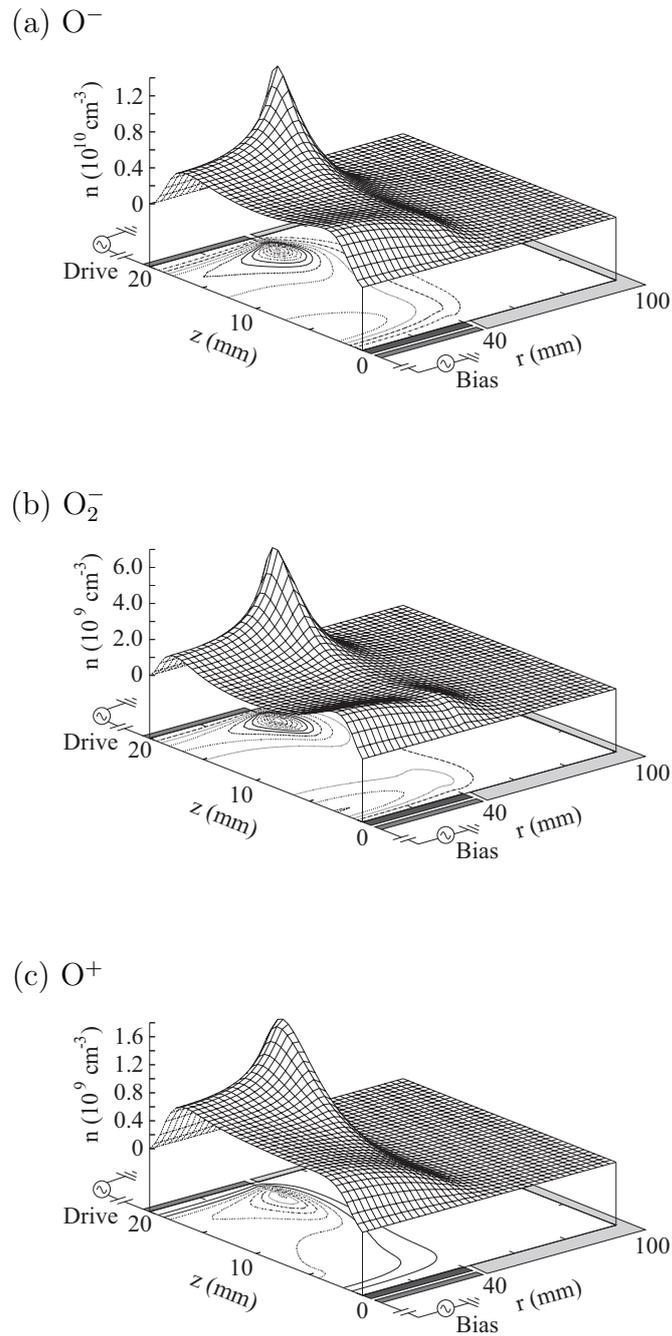
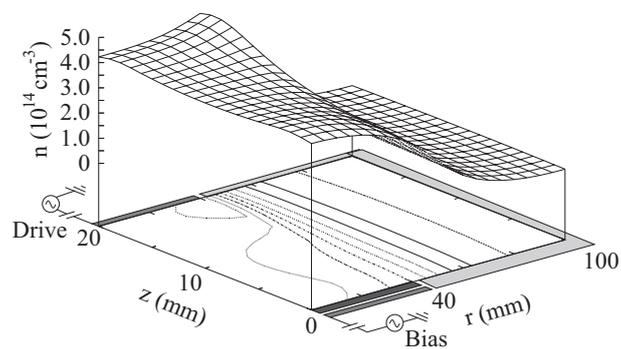
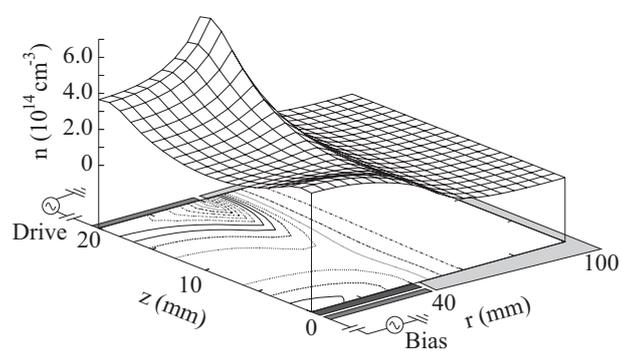


Fig. 3.42: 低周波 1 周期時間平均 荷電粒子数密度空間分布 (a) O⁻ (b) O₂⁻ (c) O⁺。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

(a) F



(b) SF₅



(c) O(³P)

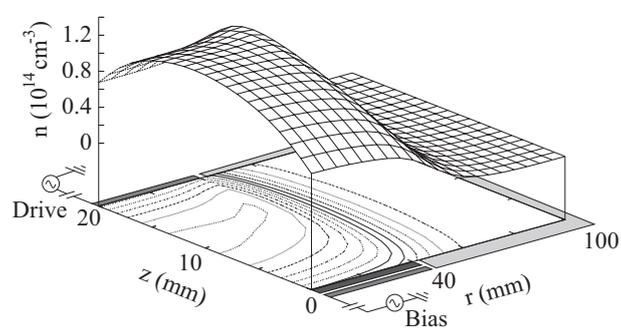


Fig. 3.43: 低周波1周期時間平均 中性粒子数密度空間分布 (a) F (b) SF₅ (c) O(³P)。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

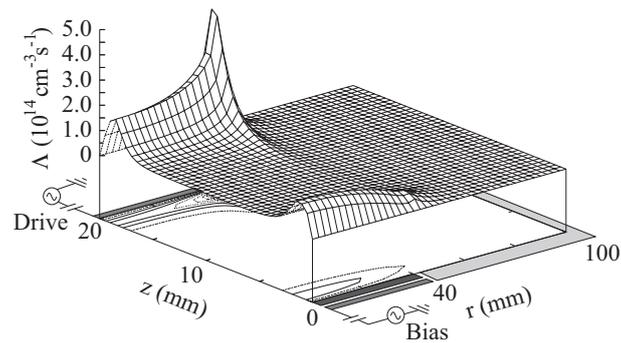
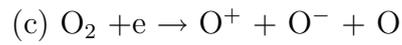
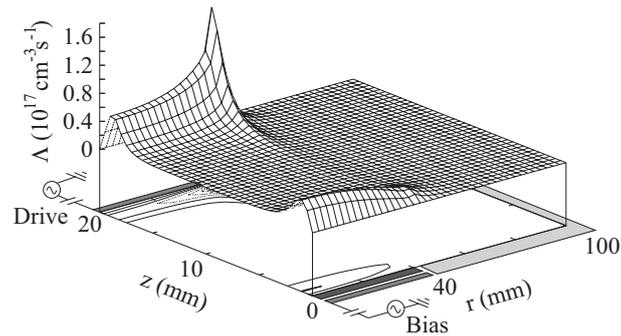
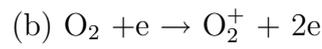
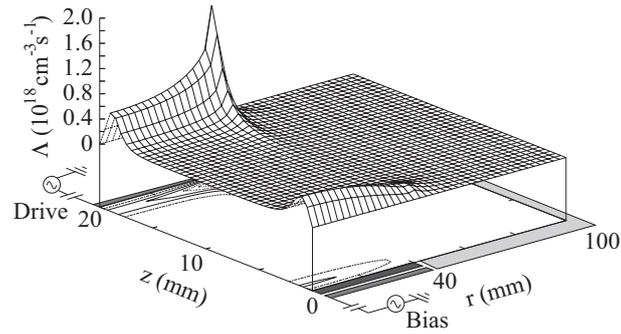
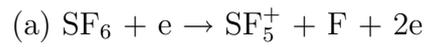


Fig. 3.44: 低周波1周期時間平均 ネット電離レート空間分布 (a) $\text{SF}_6 + e \rightarrow \text{SF}_5^+ + \text{F} + 2e$ (b) $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$ (c) $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}^+ + \text{O}^- + \text{O}$ 。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

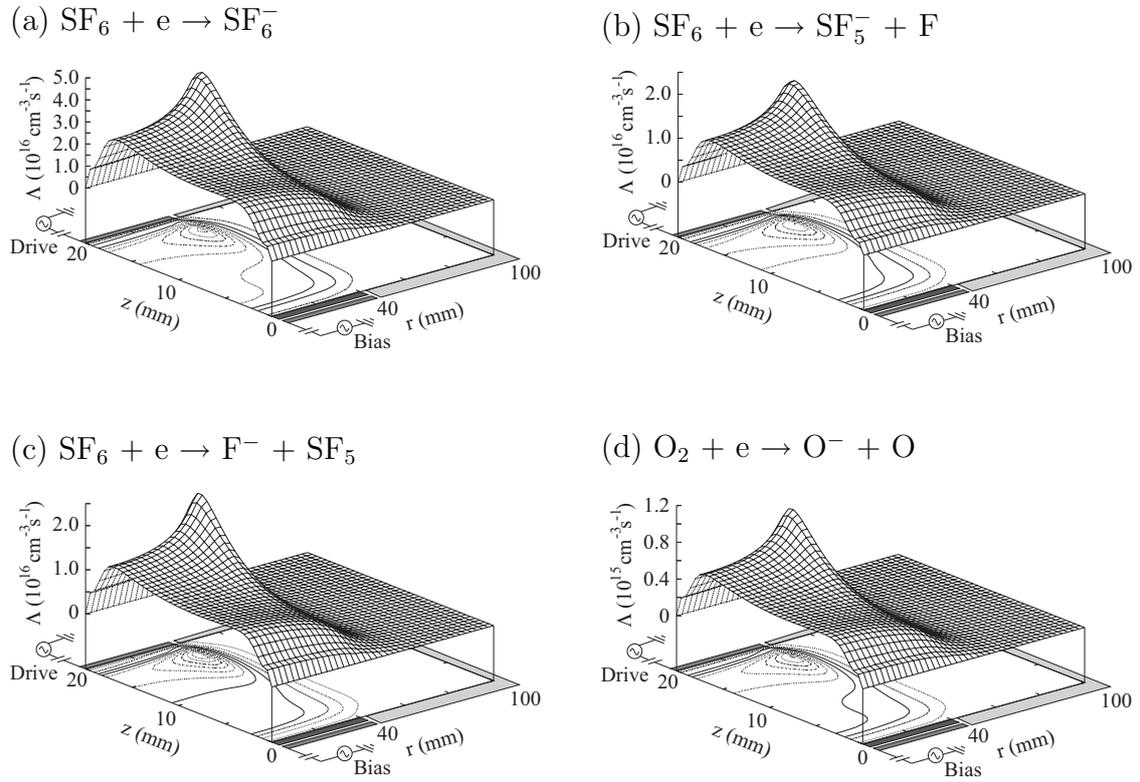
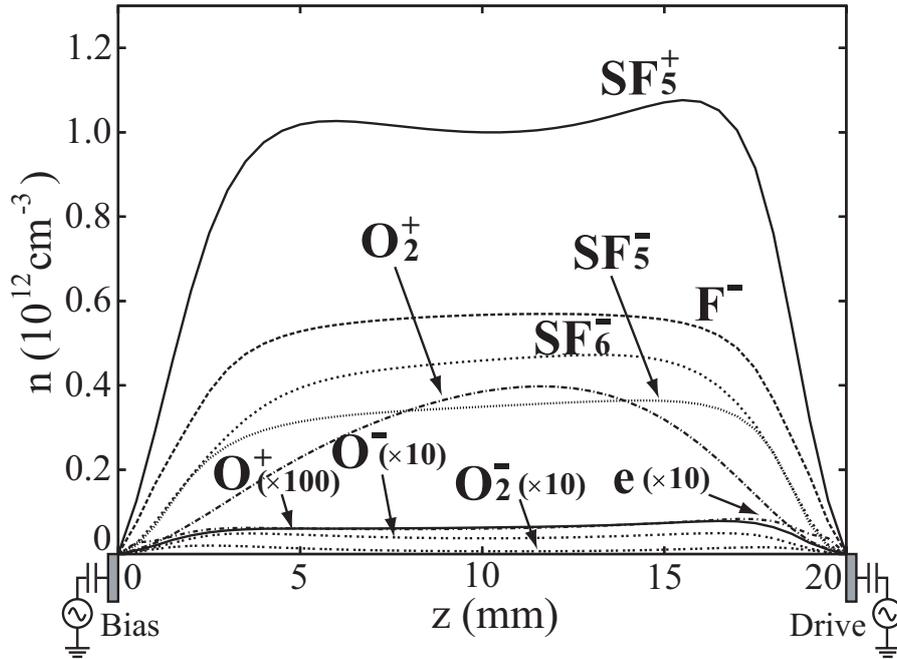


Fig. 3.45: 低周波1周期時間平均 ネット付着レート空間分布 (a) $\text{SF}_6 + e \rightarrow \text{SF}_6^-$ (b) $\text{SF}_6 + e \rightarrow \text{SF}_5^- + \text{F}$ (c) $\text{SF}_6 + e \rightarrow \text{F}^- + \text{SF}_5$ (d) $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$ 。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

(a) 荷電粒子



(b) 中性粒子

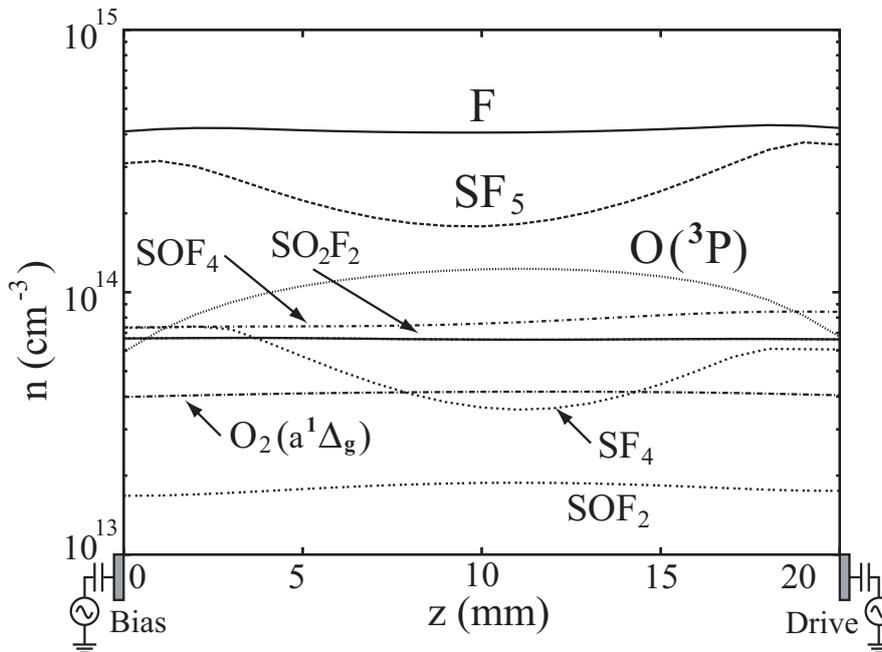


Fig. 3.46: 低周波1周期時間平均 数密度軸方向分布 (a) 荷電粒子 (b) 中性粒子。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

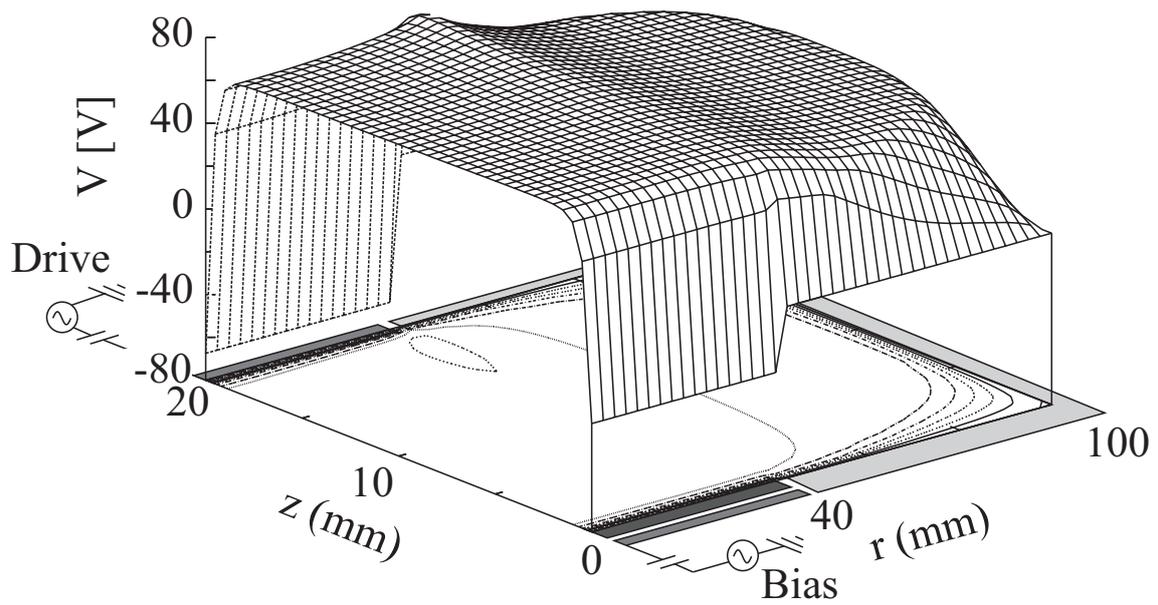
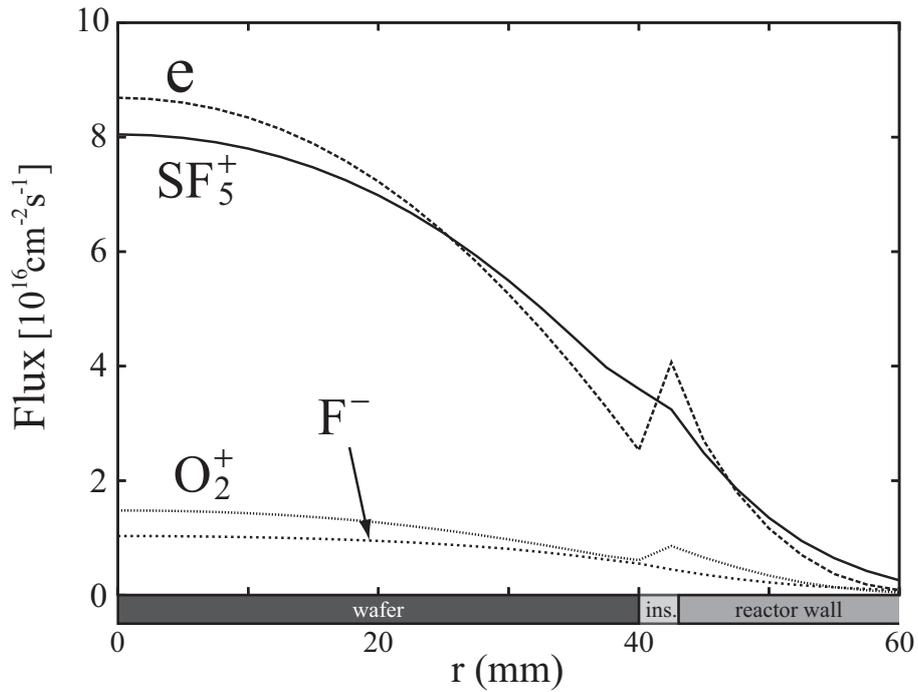


Fig. 3.47: 低周波1周期時間平均ポテンシャル空間分布。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

(a) 荷電粒子



(b) 中性粒子

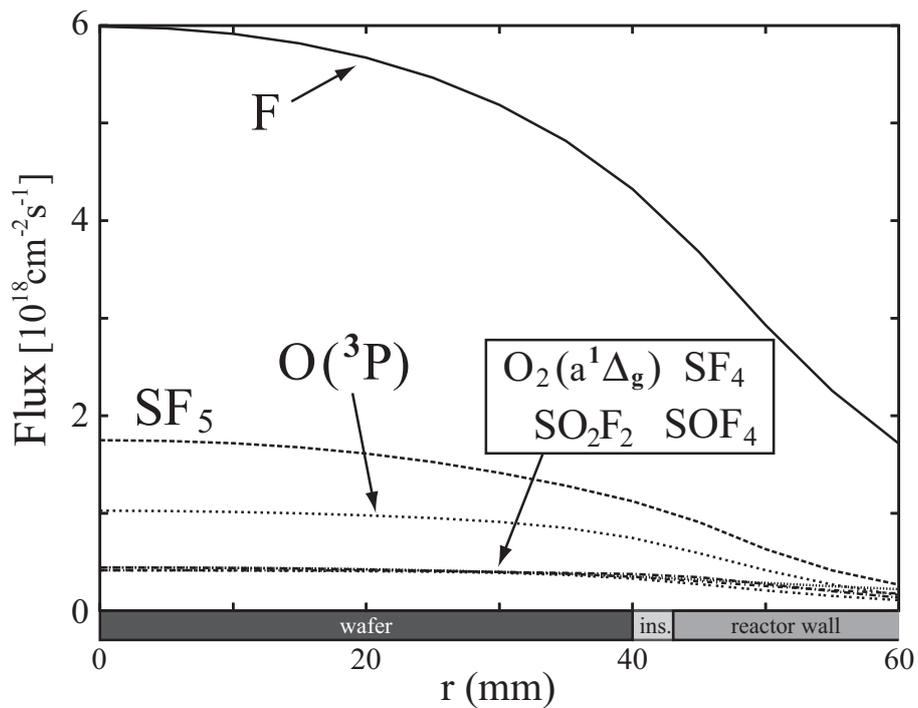
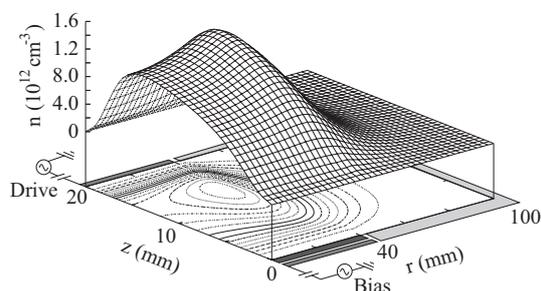
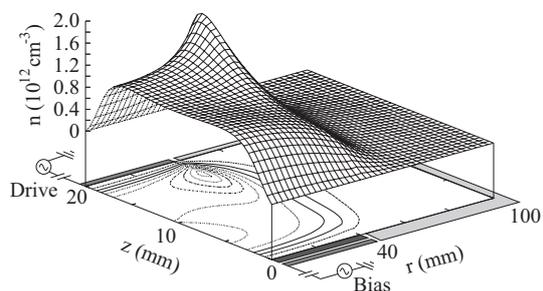
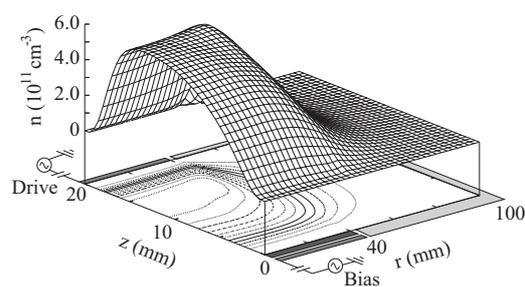
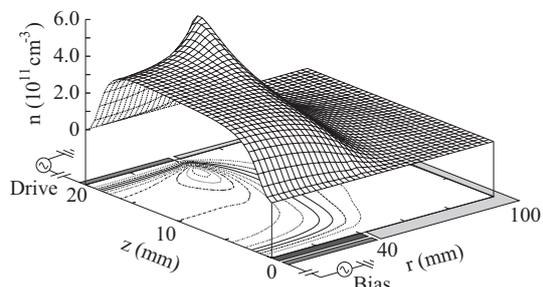
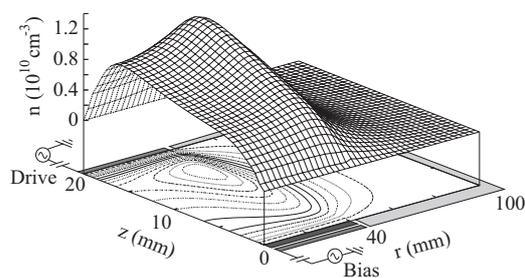


Fig. 3.48: 低周波 1 周期時間平均 ウエハ入射粒子フラックス径方向分布 (a) 荷電粒子 (b) 中性粒子。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

(a) SF₅⁺, 100 mTorr

 (b) SF₅⁺, 300 mTorr

 (c) SF₅⁻, 100 mTorr

 (d) SF₅⁻, 300 mTorr


(e) e, 100 mTorr



(f) e, 300 mTorr

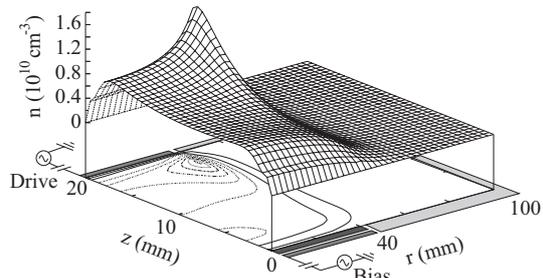
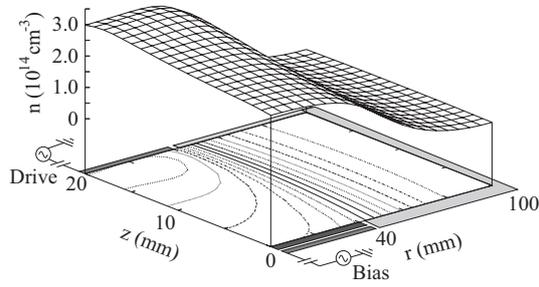
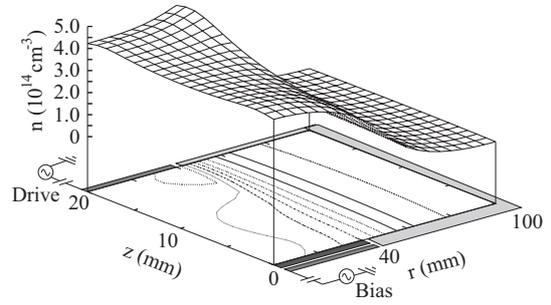


Fig. 3.49: 低周波 1 周期時間平均 荷電粒子数密度空間分布の圧力依存性 (a, b) SF₅⁺ (c, d) SF₅⁻ (e, f) 電子。SF₆(83%)/O₂ 100 mTorr (a, c, e) および 300 mTorr (b, d, f)、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

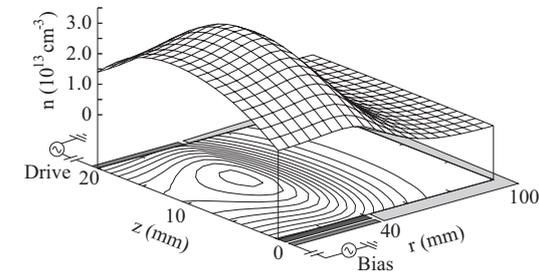
(a) F, 100 mTorr



(b) F, 300 mTorr



(c) O(³P), 100 mTorr



(d) O(³P), 300 mTorr

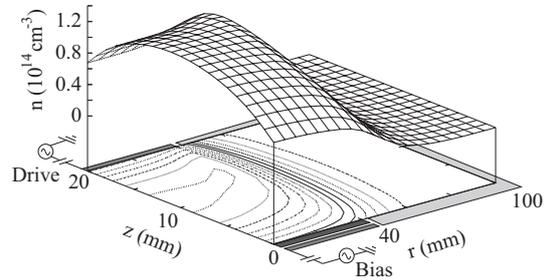
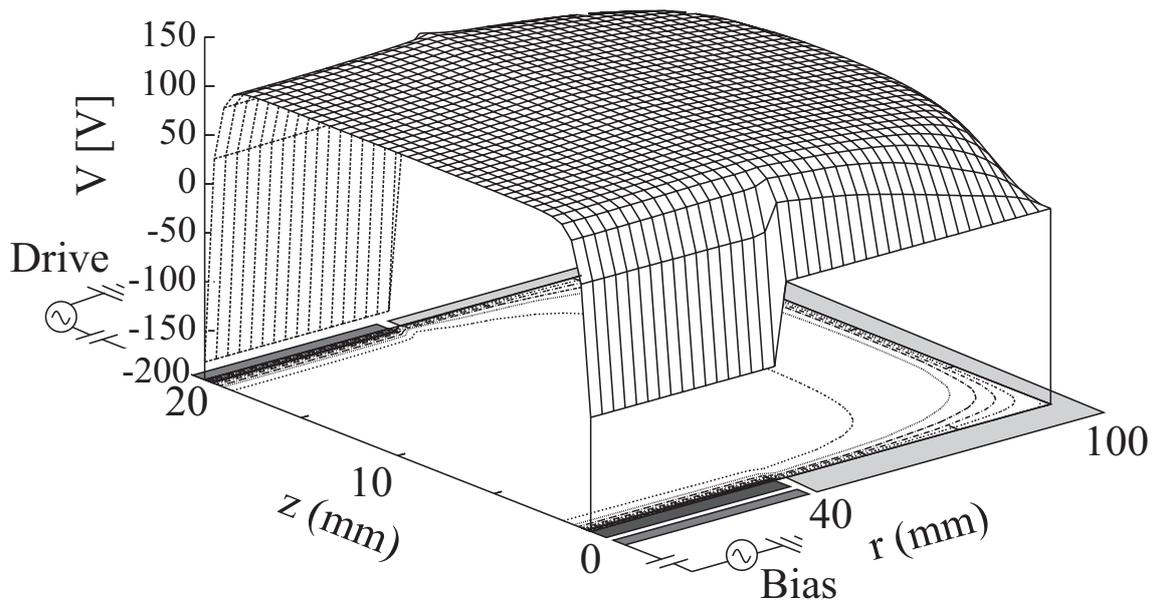


Fig. 3.50: 低周波 1 周期時間平均 中性粒子数密度空間分布の圧力依存性 (a, b) F (c, d) O(³P)。SF₆(83%)/O₂ 100 mTorr (a, c) および 300 mTorr (b, d)、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

(a) 100 mTorr



(b) 300 mTorr

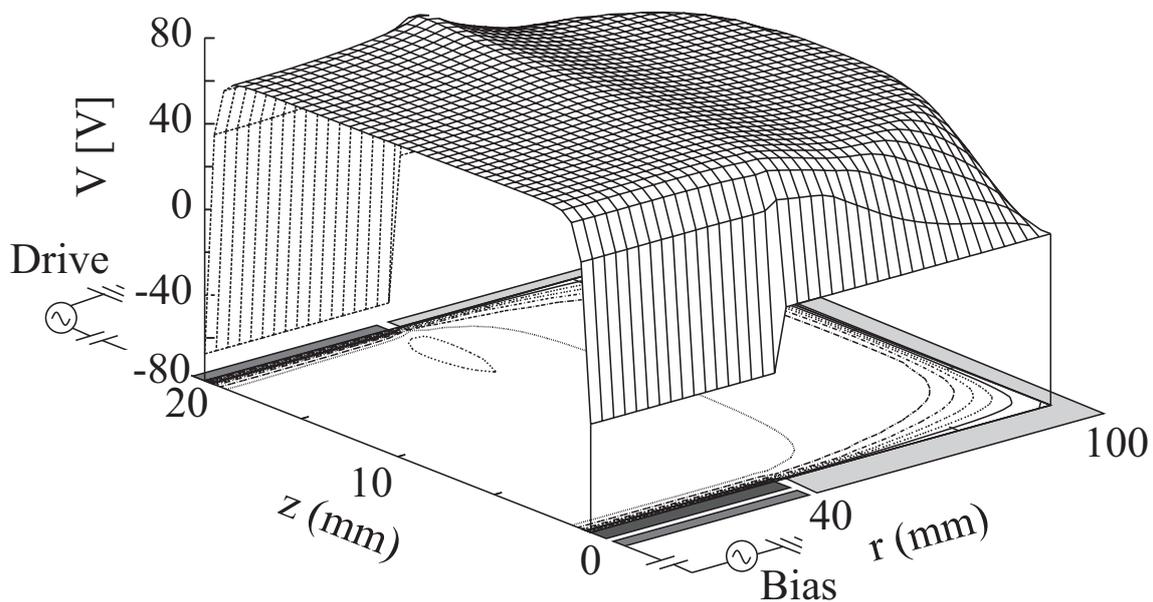
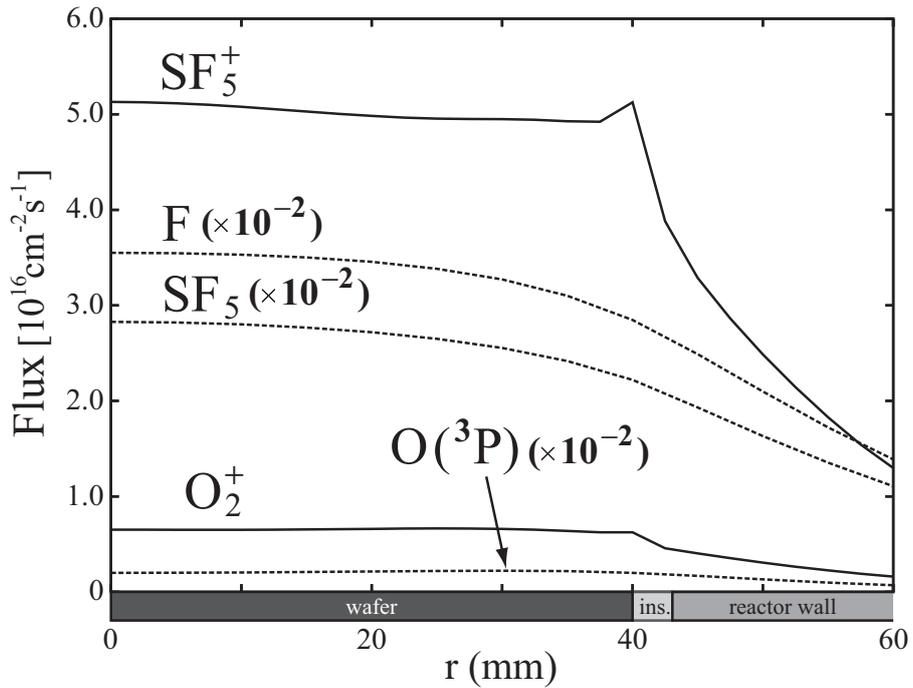


Fig. 3.51: 低周波 1 周期時間平均 ポテンシャル空間分布のガス圧力依存性。SF₆(83%)/O₂ 100 mTorr (a) および 300 mTorr (b)、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

(a) 100 mTorr



(b) 300 mTorr

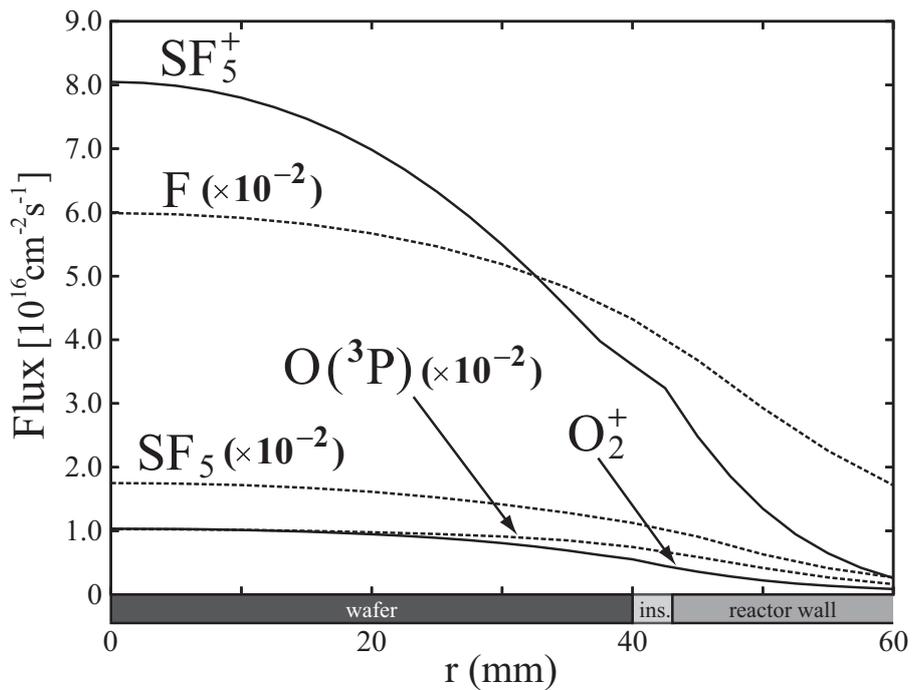


Fig. 3.52: 低周波1周期時間平均 ウエハ入射粒子フラックス径方向分布のガス圧力依存性。SF₆(83%)/O₂ 100 mTorr (a) および 300 mTorr(b)、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

3.4 まとめ

本章では、MEMS加工などのDeep-Siエッチングで広く用いられているSF₆/O₂ 2f-CCPのプラズマ2次元時空間構造を、SF₆(83%)/O₂、ガス圧力300 mTorr、プラズマ源(VHF: 100MHz, 300 V)、バイアス源(LF: 1 MHz, 100 V)の場合を基本条件として計算して、その内部構造について考察した。

- 本研究の外部条件下では、主に正イオン(SF₅⁺, O₂⁺)と負イオン(F⁻, SF₆⁻, O⁻)によってプラズマが維持されており、 $n_p \sim n_n \gg n_e$ の関係を満たす典型的な負イオンプラズマの特徴を示し、その数密度は 10^{11} cm^{-3} のオーダーとなった。また、中性ラジカル種として、F, SF₅, O(³P)が支配的であり、そのオーダーは 10^{14} cm^{-3} となった。
- 高圧力で高密度プラズマが形成されているため、シース厚は1 mm程度と薄い。また、低周波1周期時間平均の空間ポテンシャル分布より、DC自己バイアス電圧は-29.5 Vと小さい。
- ウエハへの入射フラックス径方向分布より、本研究の外部条件下ではSiのエッチングに最も寄与するのはSF₅⁺およびO₂⁺、そして、FラジカルおよびSF₅ラジカルであり、SiO_xF_yからなる側壁保護膜を形成するのは主に酸素原子O(³P)であることが明らかとなった。また、そのオーダーは正イオンで $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、中性ラジカルフラックスはそれよりも二桁程度大きい $10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となり、計算結果はエッチングプロセスに際して妥当な値を示した。

第4章 マイクロスケールパターン近傍のプラズマ構造シミュレーション

MEMS 加工のようにマイクロスケールオーダのエッチングを行う際には、プラズマのシースがパターンに沿って歪んでしまう Plasma Molding の影響を考慮しなくてはならない。これは従来の半導体技術で生じることはなく、MEMS 等のマイクロスケールパターンエッチング特有の問題点である。本章では、Plasma Molding によるプラズマ構造やプラズマシースの歪み等を考察するために、人工的に作成したホールパターン近傍のプラズマ構造を計算し、パターン形状とプラズマインターフェース構造の相関を明らかにする。

4.1 局所領域再計算モデル

Plasma Molding の影響を考察するためには、マイクロスケールのパターンを仮定して、その近傍のプラズマ構造を計算しなくてはならない。従来のプラズマリアクター全域におけるシミュレーションでは、その空間の解像度は mm ~ cm オーダである。一方、マイクロスケールのパターン近傍のプラズマ構造を計算するためには、空間の解像度を μm オーダの精度で確保しなくてはならない。 μm オーダの解像度をカバーしつつ、プラズマリアクター内全域を計算することは、計算機のメモリ、計算時間の観点からも現実的には到底不可能である。そこで本研究では、こうした時間的にも空間的にもスティフな問題を解決するための局所領域の再計算モデルを構築した。その概念図を Fig. 4.1 に示す。これは、第3章において計算された、リアクター内全域におけるプラズマ構造 (荷電粒子数密度分布, 空間ポテンシャル分布) の低周波1周期分の周期定常解を境界条件として用いて、シリコンウエハ上に形成されたホールパターン近傍の領域を再計算するという計算モデルである。この手法を用いることにより、大幅な計算時間の短縮を図ることが可能となった。

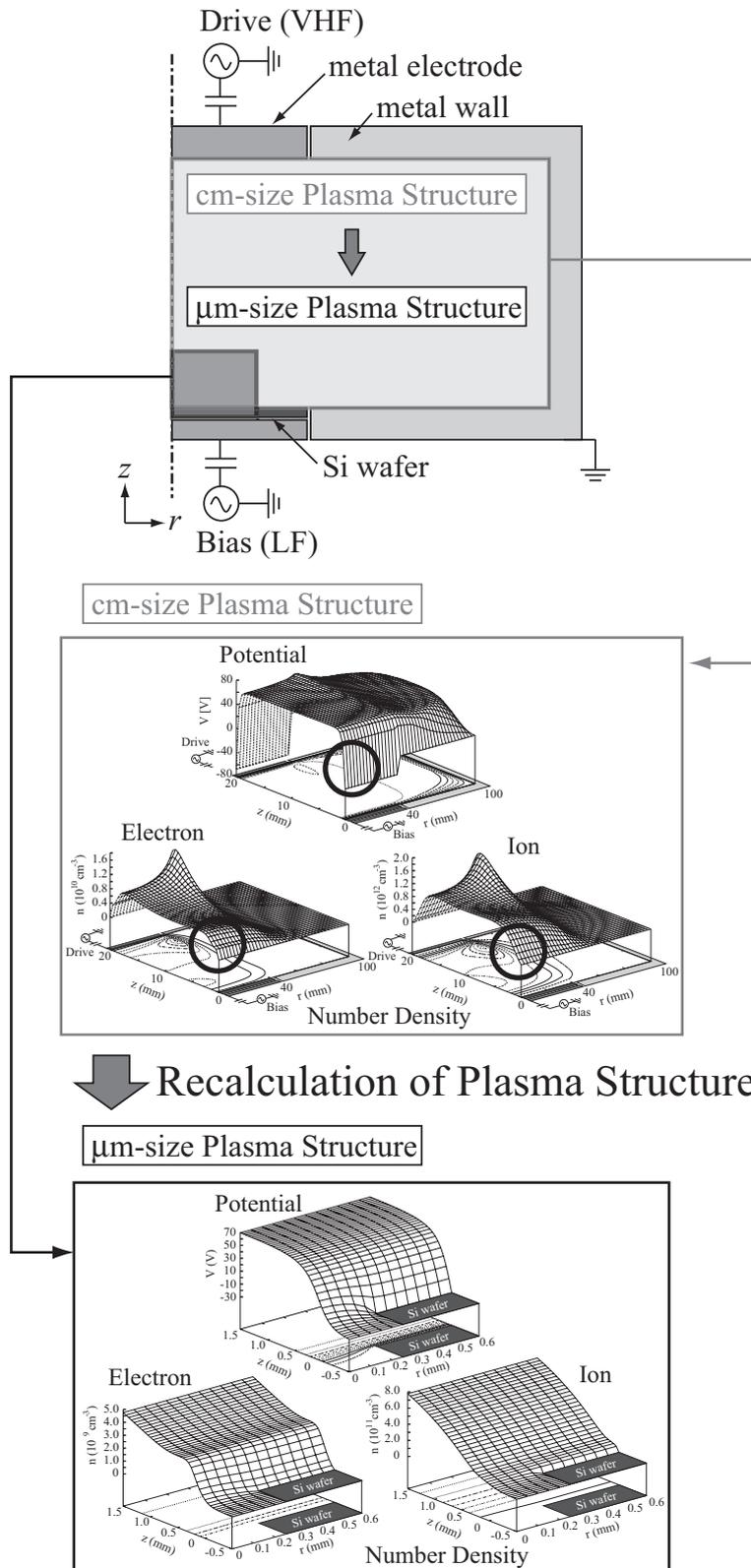


Fig. 4.1: 局所領域再計算モデルの概念図

4.1.1 ホール近傍における 2 周波 CCP リアクタモデル

Fig. 4.2 にホール近傍における計算領域を示す。下部バイアス電極にはイオンフラックス・速度分布をコントロールするためのバイアス (LF: 1 MHz) 電源が、500 pF のブロッキングキャパシタを介して印加されており、人工ホールパターンを仮定した Si ウエハが設置されている。ホールは、リアクターの中心軸から半径が 50 ~ 3000 μm 、深さが 100 ~ 500 μm の範囲で寸法を決定した。リアクターの中心軸上において、 z 座標がホールの上部にあたる位置を原点 O とした。計算領域は、ホールの半径・深さに応じて、原点 O から半径 (r) 方向に 0.1 ~ 5 mm、軸 (z) 方向にホール底部 $-d$ mm から 2 ~ 3 mm の間で適切に選択する。マイクロスケールのパターンは、プラズマ構造全体には影響を及ぼさず、プラズマのシース構造に影響を与えるが、Fig. 3.51 のポテンシャル空間分布より本研究の外部条件下においてはシース厚が 1 ~ 2 mm 程度であったため、計算領域のマージンは十分なものであると考えられる。考慮する荷電粒子種は、プラズマの構造を決定する電子 (e)、正イオン (SF_5^+ , O_2^+ , O^+) および負イオン (SF_6^- , SF_5^- , F^- , O_2^- , O^-) である。また、中性粒子種として F , SF_x ($x = 3 \sim 5$), F_2 , $\text{O}({}^3\text{P})$, $\text{O}({}^1\text{D})$, $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, SOF_x ($x = 2 \sim 4$), SO_2F_2 を考慮した。Table. 4.1 にシミュレーションで考慮するプラズマ外部条件および計算領域を示す。またシミュレーションを行うにあたり、以下の近似・仮定を行った。

- 衝突支配型プラズマとする。
- プラズマ構造の z 軸対称性を仮定して、二次元円筒座標系 (r, z) で行う。
- 壁からの 2 次電子放出は考慮しない
- 磁界の効果は考慮しない。
- 母ガスの流束の影響は考えず、ガス温度は 300 K 一定とする。
- 解離反応によってガス分子の組成が変化しても、輸送係数データ (スウォームデータ) は変化しない。
- エッチング生成物、スパッタ粒子はプラズマ構造に影響を与えない。
- Si の物性は金属と同様に扱い、その表面は等電位とする。

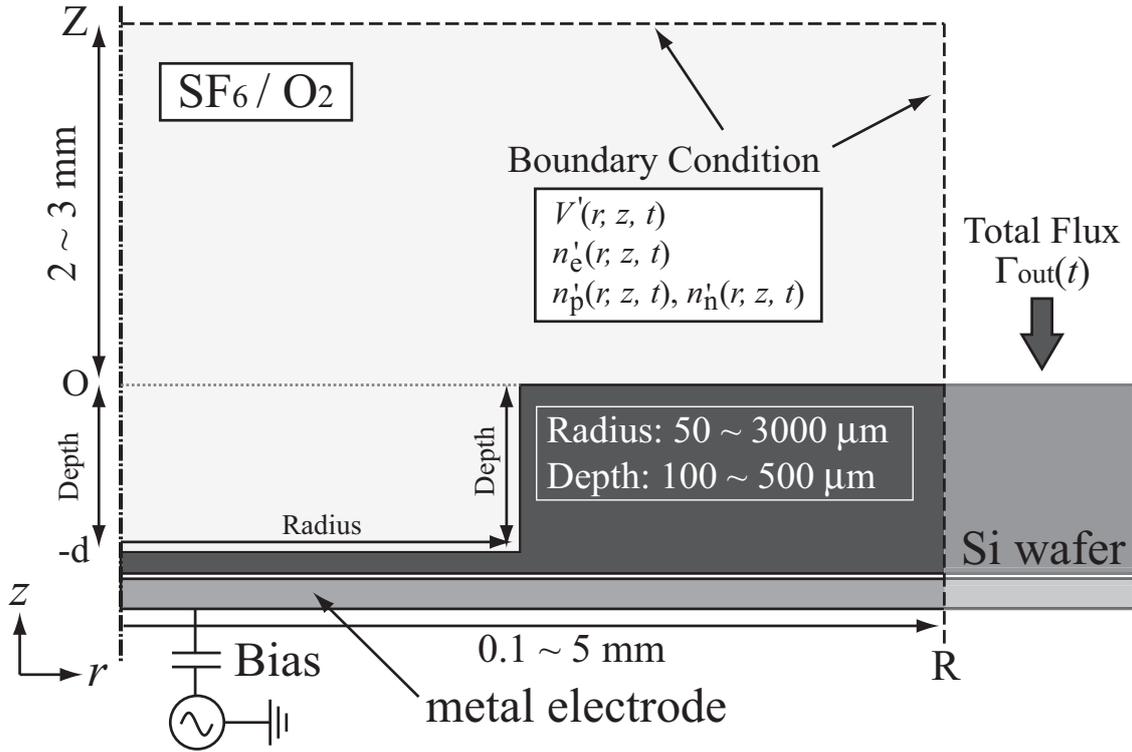


Fig. 4.2: ホール近傍における 2f-CCP リアクタの概略図

Table. 4.1: プラズマ外部条件・計算領域

原料ガス	SF ₆ /O ₂ (10%, 17%, 25%, 50%)
圧力	100 mTorr, 300 mTorr
バイアス周波数 ($\omega/2\pi$)	1 MHz (LF)
バイアス電圧振幅 (V_0)	100 V
プロッキングキャパシタ	500 pF
荷電粒子	e, SF ₅ ⁺ , SF ₆ ⁺ , SF ₅ ⁻ , F ⁻ , O ₂ ⁺ , O ⁺ , O ₂ ⁻ , O ⁻
中性粒子	F, SF _x ($x = 3 \sim 5$), F ₂ , O(³ P), O(¹ D), O ₂ (¹ Δ_g), SOF _x ($x = 2 \sim 4$), SO ₂ F ₂
原点からの計算領域	径方向: 0.1 ~ 5 mm
	軸方向: 2 ~ 3 mm
ホール	半径: 50 ~ 3000 μ m
	深さ: 100 ~ 500 μ m

4.1.2 荷電粒子の支配方程式の境界条件

荷電粒子の支配方程式は (3.1) ~ (3.10) 式と同様であるが、ホール近傍における計算では、その境界条件の扱いが異なる。以下に電極上や計算領域の上側境界、右側境界の条件についてまとめる。

ここで、Fig. 4.2 より計算領域は、径方向に対して ($0 \leq r \leq R$)、またホールの深さを $d (> 0)$ として、軸方向に対して ($-d \leq z \leq Z$) であることとする。

上側・右側境界

先のリアクター全域におけるプラズマ構造計算の結果を用いる。上側・右側境界において、低周波 1 周期分の荷電粒子の数密度 $n'_k(r, Z, t)$, $n'_k(R, z, t)$ 、空間ポテンシャル $V'(r, Z, t)$, $V'(R, z, t)$ を境界条件とする。

上側境界 ($z = Z, 0 < r \leq R$)

$$n_k(r, Z, t) = n'_k(r, Z, t) \quad (4.1a)$$

$$n_e(r, Z, t)E_{eff}(r, Z, t)^2 = n'_e(r, Z, t)E'_{eff}(r, Z, t)^2 \quad (4.1b)$$

$$V(r, Z, t) = V'(r, Z, t) \quad (4.1c)$$

右側境界 ($r = R, 0 < z < Z$)

$$n_k(R, z, t) = n'_k(R, z, t) \quad (4.2a)$$

$$n_e(R, z, t)E_{eff}(R, z, t)^2 = n'_e(R, z, t)E'_{eff}(R, z, t)^2 \quad (4.2b)$$

$$V(R, z, t) = V'(R, z, t) \quad (4.2c)$$

なお、添字の k は各荷電粒子種 (電子、正イオン、負イオン) を表す。

中心軸上

プラズマ構造の z 軸対称性を仮定しているため、中心軸上では各物理量の径方向の傾きが 0 となるように設定する。

$$\frac{\partial}{\partial r} n_k(t) = 0 \quad (4.3a)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} (n_e(t)E_{eff}(t)^2) = 0 \quad (4.3b)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} V(t) = 0 \quad (4.3c)$$

電極表面

荷電粒子の数密度連続の式の境界条件は全て0とする。これは、荷電粒子が金属壁に入射すると瞬時にオージェ中和が起こり、かつその時定数が計算の時間スケールよりも十分に短いことを意味する。ゆえに、荷電粒子は金属壁表面では数密度を持たない。したがって、有効電界緩和式の境界条件も0としてよい。電極にはブロッキングキャパシタを介して外部から高周波電源が接続されているため、Poisson 方程式の境界条件は印加電圧波形に自己バイアス電圧 $V_{self}(t)$ をオフセットした形となる。

$$n_k(t) = 0 \quad (4.4a)$$

$$n_e(t)E_{eff}(t)^2 = 0 \quad (4.4b)$$

$$V(t) = V_0 \sin 2\pi ft + V_{self}(t) \quad (4.4c)$$

自己バイアス電圧は、先に計算された低周波1周期分の境界外 ($R > 0$) のフラックス $\Gamma'_{k_{out}}(t)$ を考慮して以下のように与えられる。

$$V_{self}(t) = \frac{1}{C_b} \int_{surf.} \int_{-\infty}^t \left[\sum_k q_k \{ \Gamma_k(t') + \Gamma'_{k_{out}}(t') \} + J_{disp}(t') \right]_{surf.} dt' dS \quad (4.5)$$

ここで、 q_k は各荷電粒子の電荷、 C_b はブロッキングキャパシタの容量、 J_{disp} は変位電流である。

4.2 ホール近傍における SF₆/O₂ プラズマ構造

マイクロスケールパタンがプラズマシースに影響を与える Plasma Molding 効果を考察するために、Table. 4.1 に示した外部条件より、SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) を基本条件として、ホール形状とホール近傍プラズマインターフェース構造との相関について述べる。

ホールの半径とプラズマ構造との相関を考察するために、Fig. 4.3 にホール深さが 500 μm と一定でホール半径が 0, 125, 250, 500, 1000, 3000 μm の場合における低周波 1 周期で時間平均した空間ポテンシャルの空間分布を 2 次元等高線図で示す。ホール半径が 0 μm とはホールが存在しない場合を表している。本条件下におけるシース厚は 1 mm である (Fig. 3.47)。Fig. 4.3(e), (f) のようにホール直径 ($2r = 2$ mm) がシース厚 (1 mm) よりも大きいときには、ポテンシャル構造がホール形状に沿った分布になっていることが確認できる。また、Fig. 4.3(d) のようにホール直径 ($2r = 1$ mm) がシース厚 (1 mm) と同等の場合はホール近傍の領域においてポテンシャル分布がゆがみ、Fig. 4.3(b), (c) のようにホール直径がシース厚 (1 mm) よりも小さくなるに従い、プラズマ構造への影響が小さくなり、ホール近傍のみでポテンシャル形状が歪むことが分かる。

Fig. 4.4 にホール深さが 500 μm と一定で、ホール半径が 0, 125, 250, 500, 1000, 3000 μm の場合においての、低周波 1 周期で時間平均した空間ポテンシャルの軸方向分布 ($r = 0$) を示す。ホール半径が 0 μm とはホールが存在しない場合を表している。また、 $z \leq 0$ の領域はホール内部を表している。ホール径がシース厚 (1 mm) よりも十分大きい場合はポテンシャル構造がホール形状に沿った分布をとる (Fig. 4.3(f))。よって、このような条件下ではマイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響が大きくなり、バルクプラズマ領域がホール近傍側へとシフトしていく。すなわち、ホール直径 ($2r$) がシース厚よりも十分大きい場合のポテンシャル分布 (Fig. 4.4(e), (f)) は、ホールが存在しない場合のポテンシャル分布 (Fig. 4.4(a)) がほぼそのままシフトした形状になっていることが確認できる。一方、ホール直径 ($2r$) がシース厚と同程度あるいは小さい場合 (Fig. 4.4(b), (c), (d)) においては、バルクプラズマ領域がホール近傍側へとシフトすることは

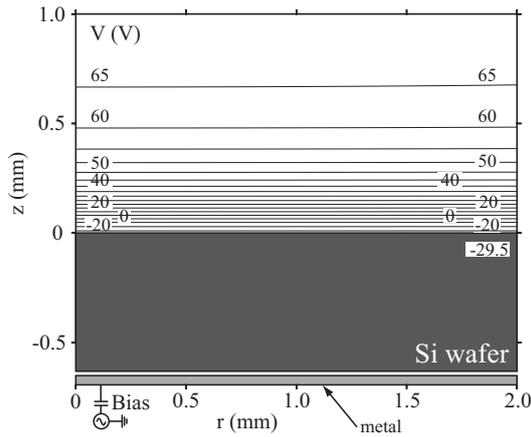
なく、ポテンシャル分布はホール近傍に接近するに従って歪んでいく分布となる。

ホールの深さとプラズマ構造との相関を考察するために、Fig. 4.5, Fig. 4.6 にホール半径が $250 \mu\text{m}$ と一定でホール深さが $0, 100, 200, 300, 400, 500 \mu\text{m}$ の場合における低周波 1 周期で時間平均した空間ポテンシャルの空間分布、および電界強度・電界方向の空間分布をそれぞれ示す。ホール半径が $0 \mu\text{m}$ とはホールが存在しない場合を示している。Fig. 4.5 のポテンシャル空間分布に注目するとホール上部 ($z > 0$) におけるポテンシャル空間分布は、ホール深さの変化に関わらず、ほぼ同じ分布形状を示している。一方、ホール内部においては、ホール底部において等電位面の間隔が広がっていることが分かる。これは即ち、Fig. 4.6 の電界分布から分かるように、ホールの深さが深くなるに従い、ホール底部において電界が弱くなっていることを示している。また、ホールエッジ部において電界が増大する。これは、正イオンシースによって形成される軸方向電界に加えて、Plasma Molding によるポテンシャル分布の歪みからホールエッジ部において、強い径方向電界が生じ、結果的に電界が増大すると考えられる。こうした条件下では、ホールエッジ部において中心軸からみて内側から外側の向きへの高電界が生じる。

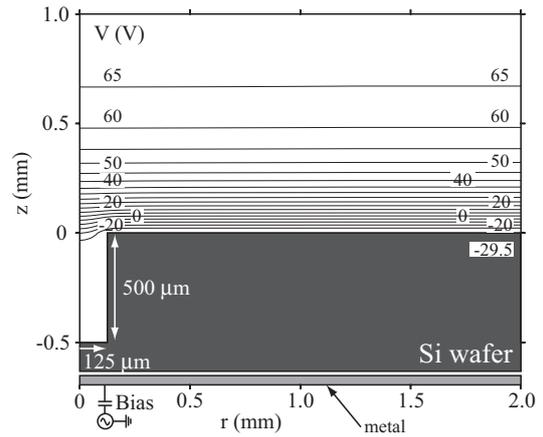
Fig. 4.7 に、ホール半径が $250 \mu\text{m}$ と一定でホール深さが $0, 100, 200, 300, 400, 500 \mu\text{m}$ の場合における低周波 1 周期で時間平均した空間ポテンシャルの軸方向分布 ($r = 0$) を示す。ホール半径が $0 \mu\text{m}$ とはホールが存在しない場合であり、 $z \leq 0$ の領域はホール内部を表している。この条件では、ホール直径 $2r = 500 \mu\text{m}$ はシース厚 (1mm) とほぼ同等であり、ポテンシャル分布はホール近傍でのみ歪んでいることが分かる。そして、ホール深さが深くなるに従って、軸方向のポテンシャル分布の傾きは緩やかになっていき、ホール底部における電界は弱くなっていく。また、ホール上部 ($z > 0$) の領域に注目すると、ポテンシャル空間分布はホール深さの変化に関わらず、ほぼ同じ分布形状を示していることが分かる。すなわち、Fig. 4.3 ~ 4.7 の結果より、Plasma Molding 効果の有無はホール深さよりもホール直径に強く依存していると考えられる。

4.2. ホール近傍における SF₆/O₂ プラズマ構造

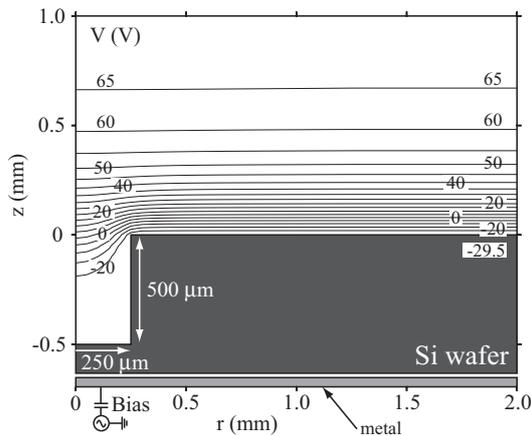
(a) ホール半径: 0 μm



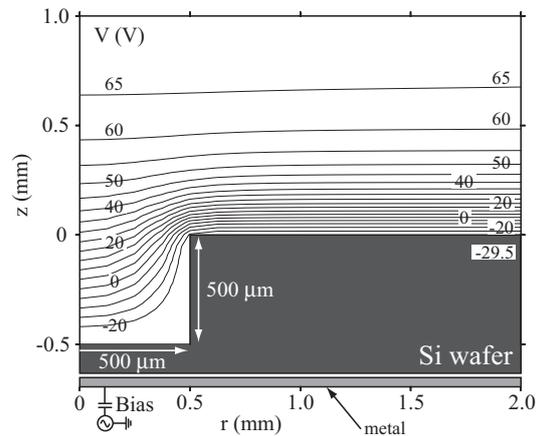
(b) ホール半径: 125 μm



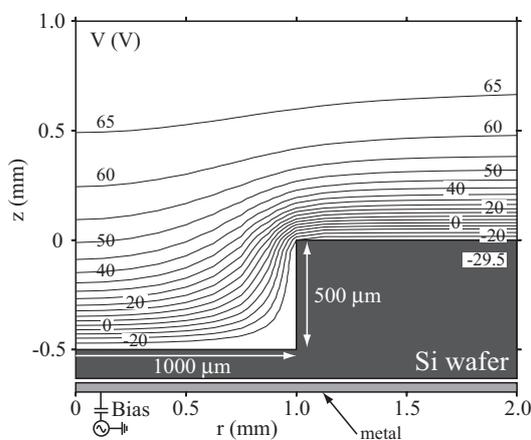
(c) ホール半径: 250 μm



(d) ホール半径: 500 μm



(e) ホール半径: 1000 μm



(f) ホール半径: 3000 μm

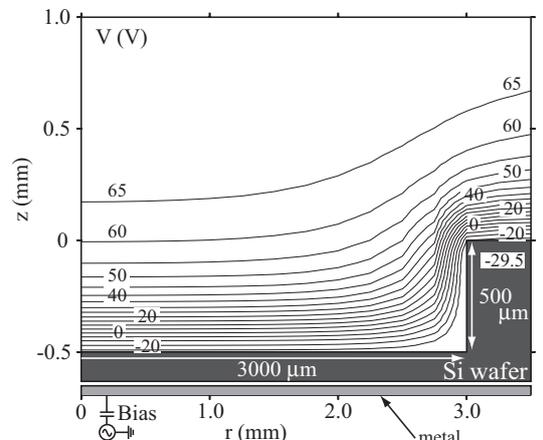


Fig. 4.3: 低周波 1 周期時間平均 ホール近傍のポテンシャル空間分布 (ホール深さ: 500 μm)、ホール半径: (a) 0 μm (b) 125 μm (c) 250 μm (d) 500 μm (e) 1000 μm (f) 3000 μm 。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

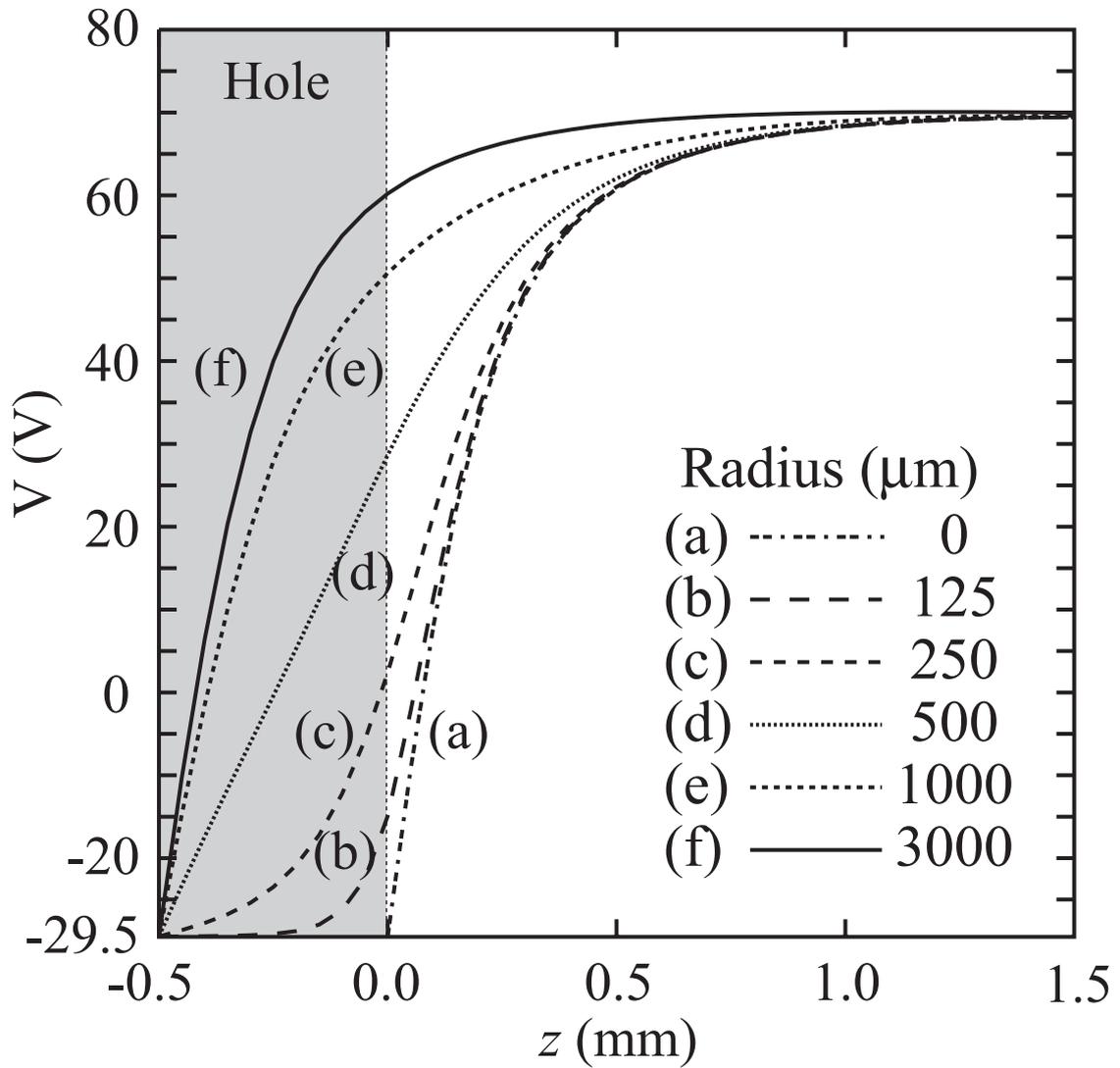
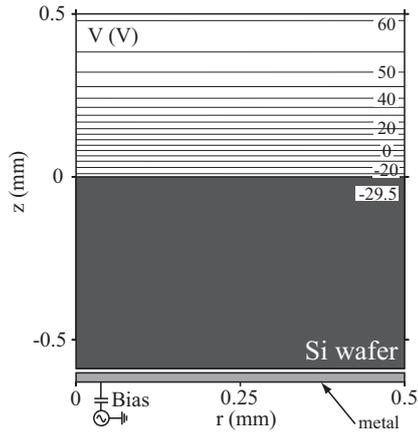
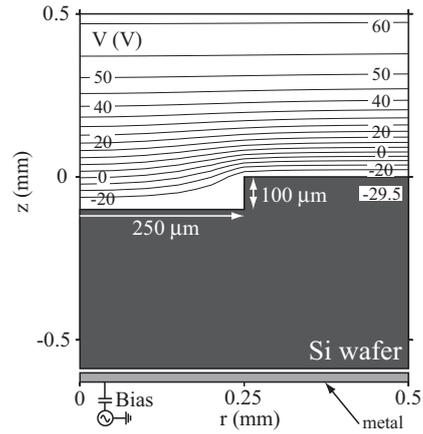


Fig. 4.4: 低周波 1 周期時間平均 ポテンシャル軸方向分布 ($r = 0$, ホール深さ: $500 \mu\text{m}$), ホール半径: (a) $0 \mu\text{m}$ (b) $250 \mu\text{m}$ (c) $500 \mu\text{m}$ (d) $1000 \mu\text{m}$ (e) $3000 \mu\text{m}$. $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 300 mTorr, 300 V, バイアス源 1 MHz, 100 V。

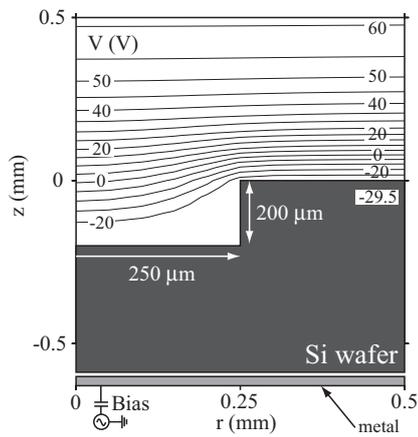
(a) ホール深さ: 0 μm



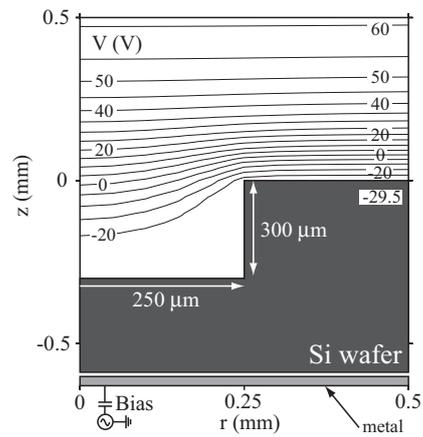
(b) ホール深さ: 100 μm



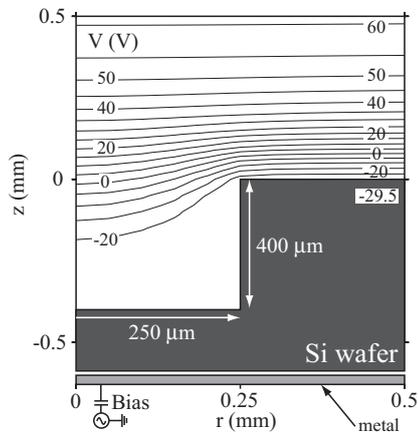
(c) ホール深さ: 200 μm



(d) ホール深さ: 300 μm



(e) ホール深さ: 400 μm



(f) ホール深さ: 500 μm

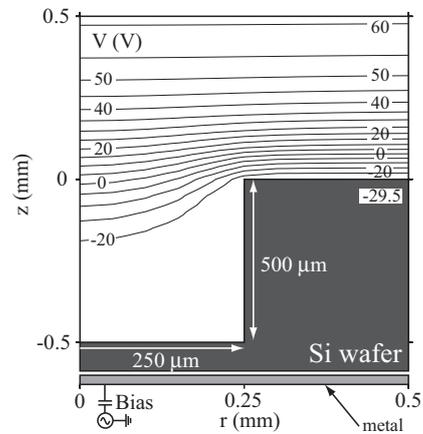


Fig. 4.5: 低周波 1 周期時間平均 ホール近傍のポテンシャル空間分布 (ホール半径: 250 μm)、ホール深さ: (a) 0 μm (b) 100 μm (c) 200 μm (d) 300 μm (e) 400 μm (f) 500 μm 。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

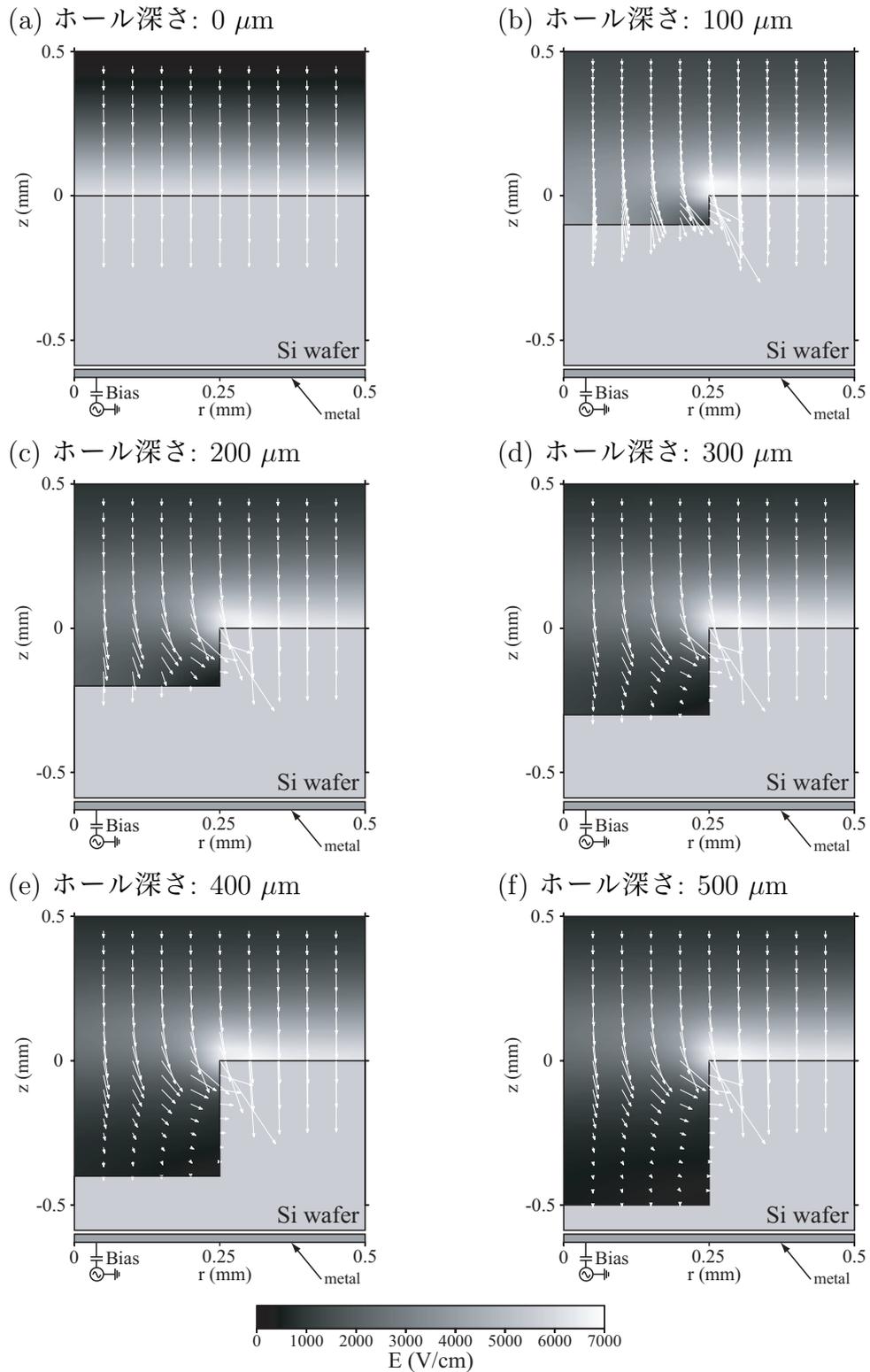


Fig. 4.6: 低周波 1 周期時間平均 ホール近傍の電界強度・電解方向の空間分布 (ホール半径: $250 \mu\text{m}$)、ホール深さ: (a) $0 \mu\text{m}$ (b) $100 \mu\text{m}$ (c) $200 \mu\text{m}$ (d) $300 \mu\text{m}$ (e) $400 \mu\text{m}$ (f) $500 \mu\text{m}$ 。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

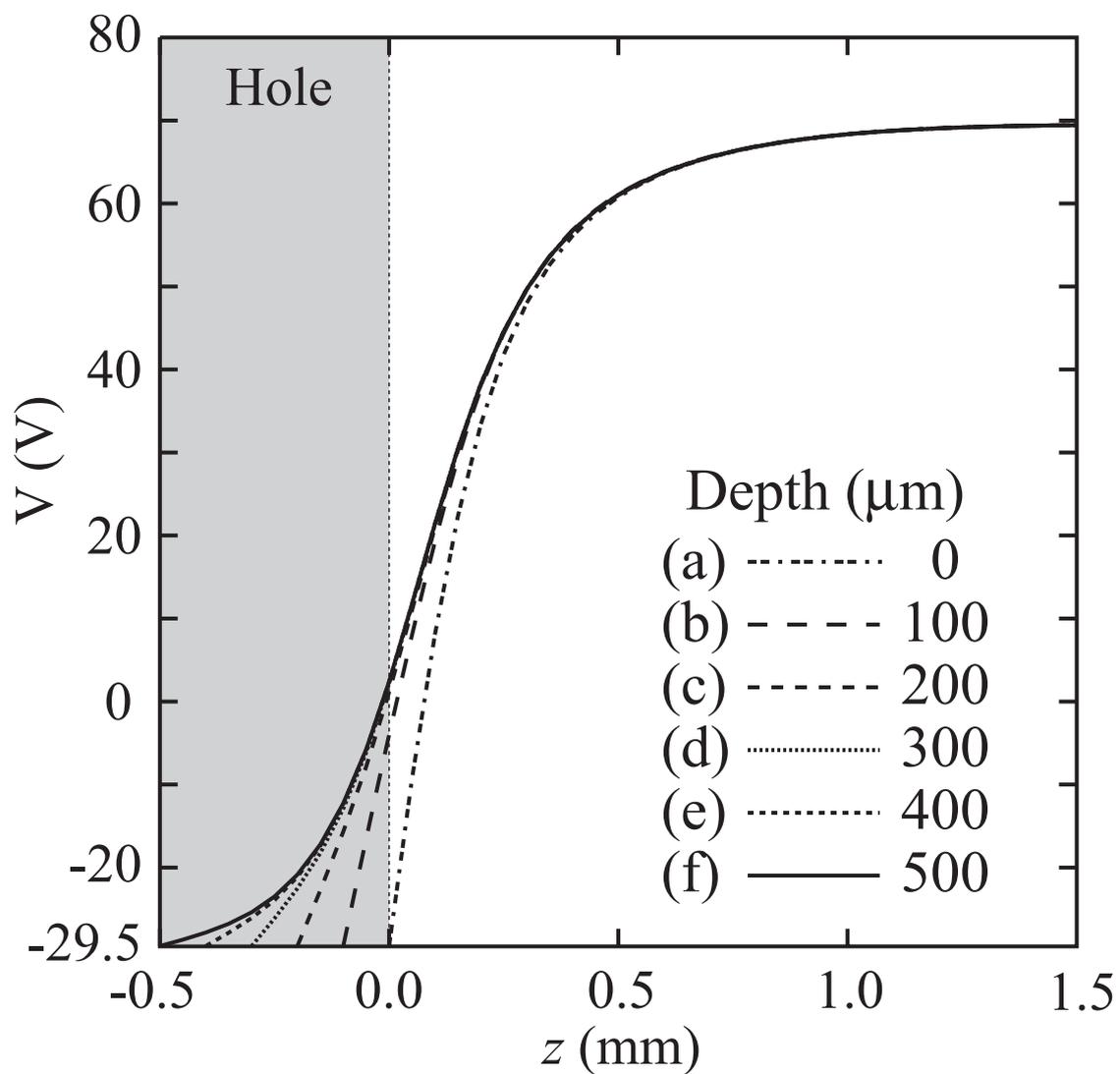


Fig. 4.7: 低周波 1 周期時間平均 ポテンシャル軸方向分布 ($r = 0$, ホール半径: $250 \mu\text{m}$)、ホール深さ: (a) $0 \mu\text{m}$ (b) $100 \mu\text{m}$ (c) $200 \mu\text{m}$ (d) $300 \mu\text{m}$ (e) $400 \mu\text{m}$ (f) $500 \mu\text{m}$ 。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

4.3 Plasma Molding 存在下におけるウエハ入射イオン速度分布の予測

緩和連続モデルにより、リアクター内の RF プラズマの時空間構造が明らかになった (第3章)。そして本章ではマイクロスケールパタン近傍のプラズマ構造を再計算することによって、Plasma Molding 存在下におけるプラズマのシース構造を解析してきた。これらを用いて、高電界シース内におけるイオンの輸送を解析することにより、ウエハ表面を衝撃する際のイオン速度分布 (IVD : Ion Velocity Distribution) を決定することができる。エッチレート、エッチングの異方性、選択性などの反応性イオンエッチング (RIE) の特性を決定する上で、ウエハに入射するイオンのエネルギーおよび角度の情報は必要不可欠である。RF シース領域においてイオンは電界による加速とガス分子との衝突による運動方向のランダム化を繰り返しながら、最終的にウエハに到達する。無衝突シース中のイオン輸送に関する解析的モデルが多数提案されてきた [79-82] が、実際にエッチングを行う圧力下ではシースは衝突支配型となり、イオンはシース中を輸送される際に数回のガス分子との衝突を経験する。シース内でのイオンとガス分子の衝突がイオンの指向性を変化させる。加えて、マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響により、パタン近傍でプラズマシースが歪み、入射イオンの角度分布が大きく変化してしまう。その結果エッチング形状やエッチレート、選択性など様々なエッチング特性に影響を及ぼす。

本節では、緩和連続モデルで得られたプラズマの二次元時空間構造・マイクロスケールパタン近傍のプラズマ構造をもとに、シース領域に入射してきたイオンを模擬したテスト粒子の挙動をモンテカルロ法により直接追跡する手法 (テスト粒子モデル) を用いて計算する。イオン速度分布の径方向特性を明らかにすることにより、Deep-Si エッチングの際のエッチングの異方性について議論することができる。尚、速度分布計算の際に用いるイオン-ガス分子衝突やテスト粒子法等の詳しい方程式系は八木澤の学位論文 [27] に示されている。

4.3.1 ウエハ入射イオンフラックス速度分布

2f-CCP プラズマの2次元時空間構造のシミュレーション結果より、本研究の基本外部条件下 ($\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V) においては、RIE においてエッチレートに最も寄与する荷電粒

子は SF_5^+ イオン, O_2^+ イオンであることが分かった (第 3 章、Fig. 3.48)。よって、先に計算した人工ホールパタン近傍の電界分布や正イオンの数密度分布、フラックス分布を用いて、イオンの速度分布をテスト粒子法を用いて計算した。この RF シース内イオン輸送解析においては、以下の近似・仮定を用いた。

- イオンの衝突相手であるガス分子の加熱は考慮せず、ガス温度は常に 300 K であるとした。
- イオンはバイアス源の時間変化のみに追従し、プラズマ源である高周波電源による時間変化には追従しないこととした。

また、イオン (SF_5^+) — ガス分子 (SF_6) 間の衝突過程である全運動量移行断面積のデータベースとして Fig. 4.8 に示す SF_5^+ 衝突断面積データを用いた [83]。

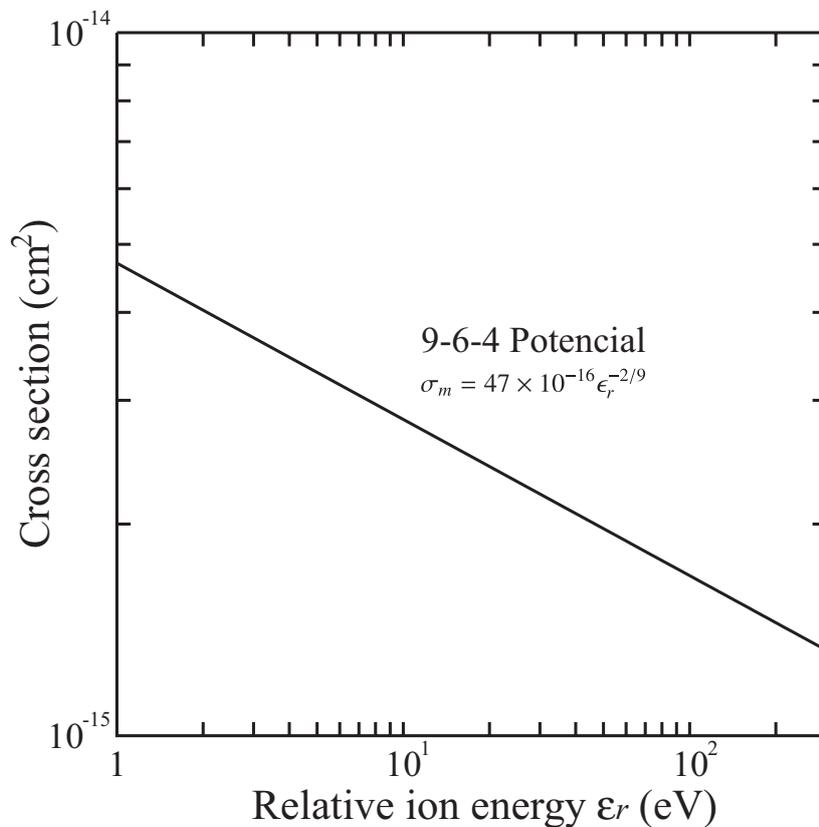


Fig. 4.8: SF_5^+ イオン全運動量移行断面積データ [83]

4.3.2 基本条件下におけるウエハ入射イオンフラックス速度分布

Plasma Molding 存在下におけるイオンのフラックス速度分布を考察するために、Table. 4.1 に示した外部条件より、基本条件として SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合におけるウエハ入射イオンフラックス速度分布を計算した。

Fig. 4.9 に、ホールパタンなし、およびホール深さ 500 μm、ホール半径 250 μm のホールパタンを仮定したときのウエハ直上 ($z = 0$) における低周波 1 周期で時間平均したホールへの SF₆⁺ 入射イオンフラックス速度分布をそれぞれ示す。入射角度軸は、ウエハ面の法線を基準として、内側からの入射を (+)、外側からの入射を (-) としている。ここで、最大のエネルギーを持つ点 (100 eV) は、バルクプラズマとウエハ直上 ($r = 0, z = 0$) のポテンシャル差に対応している。Fig. 4.9(a) のようにホールパタンなしの場合は、そのフラックス速度分布は角度に関する揺らぎは小さく、ウエハに対して非常に高い異方性でイオンが入射することがわかる。同様に、パタン中央部 (Fig. 4.9(b)) においては、低エネルギー部において角度分布にやや広がりが見られるものの、垂直入射が支配的な速度分布を示していることが分かる。一方で、パタンエッジ部 (Fig. 4.9(c)) においては、主に低エネルギー部において、Plasma Molding の影響による歪んだシースの影響を大きく受け、角度分布が歪んでいることが確認できる。加えて、高エネルギー部においては、角度分布がおおよそ 10 度ほど、ウエハの内側から外側へ入射する角度へシフトしていることが分かる。

この結果は、マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding が引き起こすプラズマシースの歪みにより、ウエハに入射する正イオンにおいて、主にウエハエッジ部で内側から外側への入射が支配的となり、異方性の低下した正イオンの入射がパタンの側壁および底部で側壁保護膜をエッチングしてしまい、結果的にエッチ形状の異方性を低下させることを示唆している。

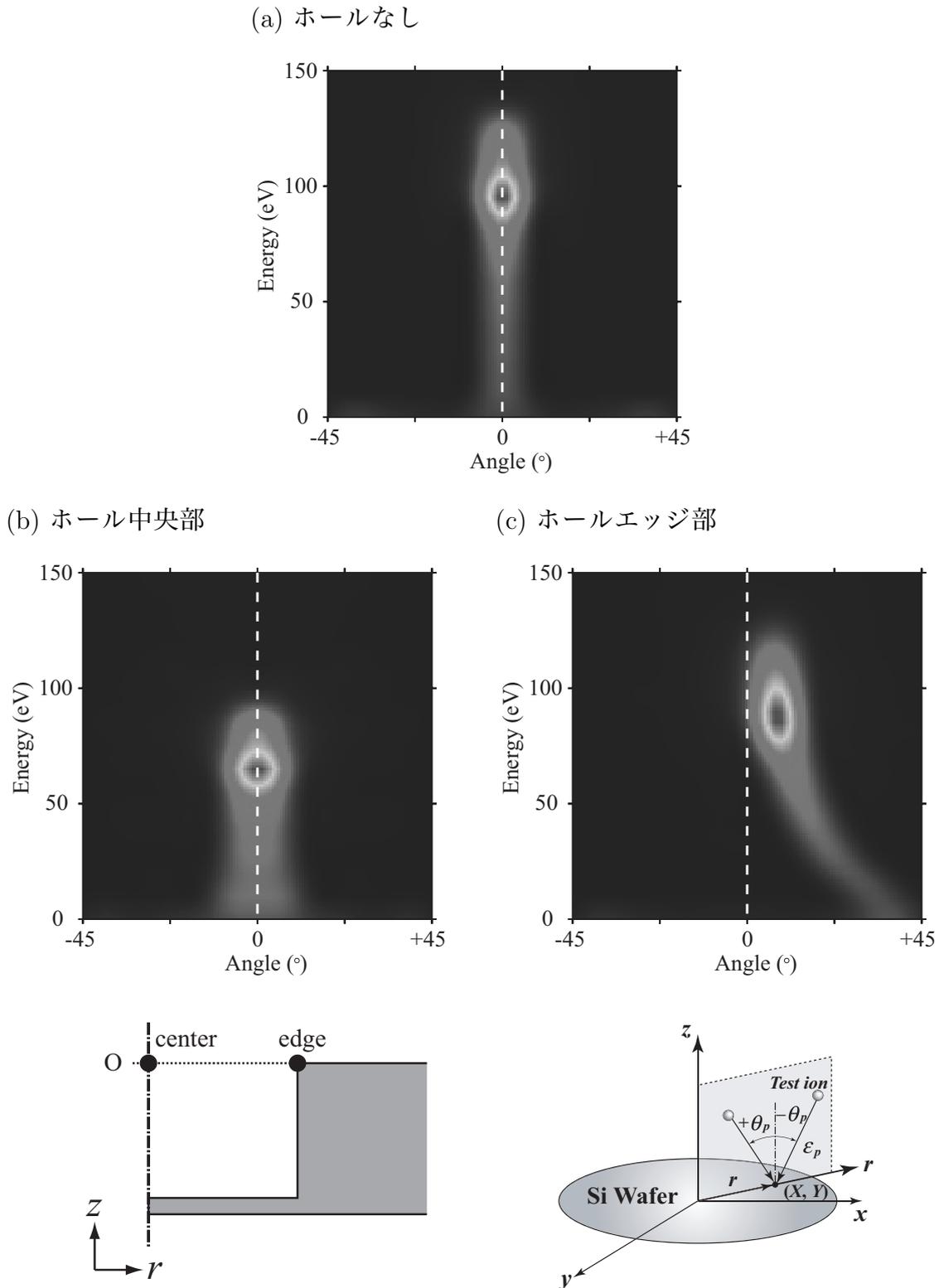


Fig. 4.9: 低周波 1 周期時間平均 SF_5^+ 入射イオンフラックス速度分布 (ホール半径: $250 \mu m$ 、ホール深さ: $500 \mu m$)。 $SF_6(83\%)/O_2$ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。(a) ホールなし (b) ホール中央部 (c) ホールエッジ部。

4.4 パタン幅とシース厚の関係

第4.2節におけるホール近傍のプラズマ構造計算結果によると、マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding 効果の大小は、パタンの深さよりもパタンの幅に強く依存していることが分かった。そこで、本節では Table. 4.1 に示した外部条件より、基本条件として計算してきた $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合に加えて、同条件でガス圧力 100 mTorr における、ホールパタン近傍のポテンシャル構造・ウエハ入射イオンフラックス速度分布を計算する。そして、それらと比較することによって、パタン幅とシース厚の関係について考察し、Plasma Molding の存在条件を明らかにする。

Fig. 4.10 に、 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (LF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合における、低周波 1 周期で時間平均したホールパタン近傍のポテンシャル空間分布を 2 次元等高線図で示す。また、Fig. 4.11 に同条件における、低周波 1 周期で時間平均したホールエッジ部直上の入射イオンフラックス速度分布の 2 次元等高線図を示す。ホールパタンのサイズは、(a), (d) 半径 50 μm 、深さ 100 μm 、(b), (e) 半径 125 μm 、深さ 250 μm 、(c), (f) 半径 250 μm 、深さ 500 μm とした。先の結果より、ガス圧力が 300 mTorr の時にシース厚は 1 mm であった。また、同条件でガス圧力が 100 mTorr の際のプラズマ構造の計算により、シース厚は 2 mm となった (Fig. 3.51)。

Fig. 4.10(c), (f) のようにホール半径が 250 μm (直径: 500 μm)、深さ 500 μm の場合、(c) シース厚 2 mm (100 mTorr) および (f) シース厚 1 mm (300 mTorr) いずれの場合もホール近傍でポテンシャル構造がやや歪み、若干ホール内部 ($z < 0$) にポテンシャルが進入していることが確認できる。この際のホールエッジ部直上のイオンフラックス速度分布 (Fig. 4.11(c), (f)) は、Plasma Molding の影響を受けて低エネルギー部で速度分布が大きく歪み、高エネルギー部においてもイオンがウエハの内側から外側へ入射する角度へ $3^\circ \sim 6^\circ$ 程度シフトしている。

Fig. 4.10(b), (e) のホール半径が 125 μm (直径: 250 μm)、深さ 250 μm のとき、ガス圧力 100 mTorr(b) ではホール上部 ($z > 0$) の等電位面に若干歪みが見られるもののホール内部 ($z < 0$) にはポテンシャルが進入しておらず、Plasma Molding の影響がほとんど見られなくなっている。この際のホールエッジ部直上のイオン

フラックス速度分布 (Fig. 4.11(b)) は低エネルギー部の角度分布が歪んでいるものの、高エネルギー部の垂直入射成分が支配的となっている。一方、Fig. 4.10(e) のガス圧力 300 mTorr でシース厚 1 mm の場合、ポテンシャルのホール内部への進入が若干ではあるが確認できる。この際のホールエッジ部直上 ($z = 0$) のイオンフラックス速度分布 (Fig. 4.11(e)) は Fig. 4.11(f) と同様に、Plasma Molding の影響を受け、低エネルギー部で速度分布が大きく歪み、高エネルギー部でもイオンがウエハの内側から外側へ入射する角度へ 3° 程度シフトしている。

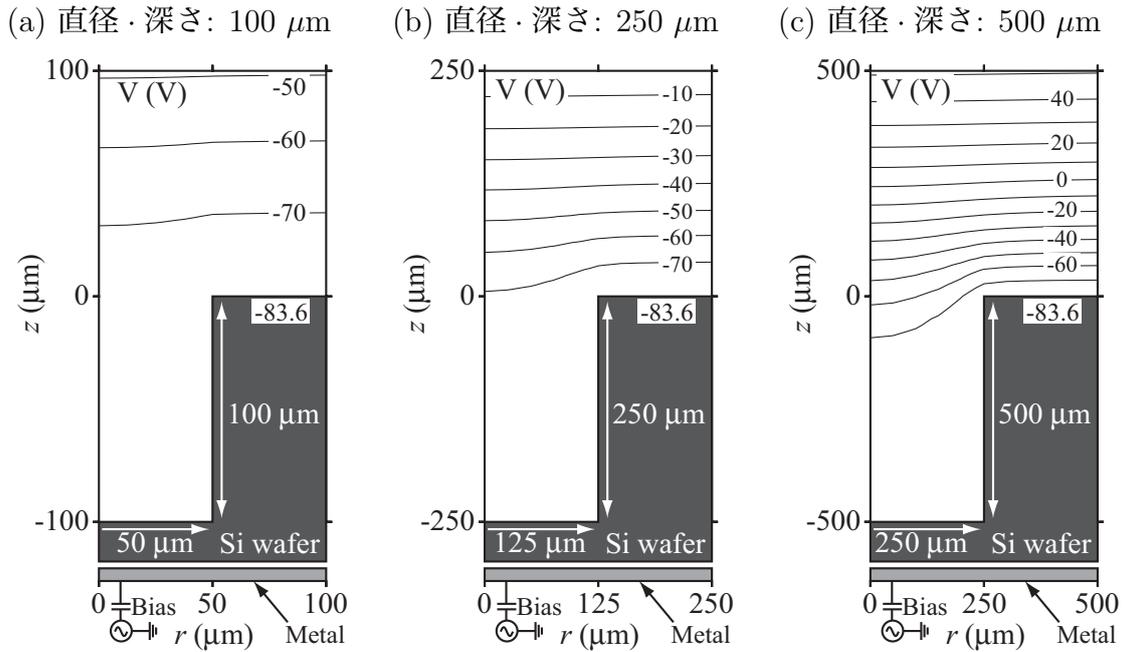
Fig. 4.10(a), (d) のホール半径が $50 \mu\text{m}$ (直径: $100 \mu\text{m}$)、深さ $100 \mu\text{m}$ のとき、(a) シース厚 2 mm (100 mTorr) および (d) シース厚 1 mm (300 mTorr) いずれの場合も、そのポテンシャル分布はホール内部 ($z < 0$) には進入しておらず、ホール上部 ($z > 0$) においてもその空間分布はほとんどマイクロスケールパタンの影響を受けていないことが確認できる。この際のホールエッジ部直上 ($z = 0$) のイオンフラックス速度分布 (Fig. 4.11(a), (d)) は、いずれの場合も低エネルギー部の角度分布に若干の歪みが生じているものの、速度分布として支配的な高エネルギー部において垂直入射を実現しており Plasma Molding の影響はほとんど見られなくなっている。

以上の結果を考慮して、Plasma Molding の存在条件の尺度となるパタン幅とシース厚の関係について考察する。本節の外部条件下である $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合、そのシース厚はそれぞれ 2mm (100 mTorr)、1mm (300 mTorr) であった。この際に、ホール近傍のポテンシャル空間分布・ウエハ入射イオンフラックス速度分布をみると、シース厚 2mm (100 mTorr) の条件下では Fig. 4.10(b), Fig. 4.11(b) よりホール半径が $125 \mu\text{m}$ (直径: $250 \mu\text{m}$) の場合、シース厚 1mm (300 mTorr) の条件下では Fig. 4.10(d), Fig. 4.11(d) よりホール半径が $50 \mu\text{m}$ (直径: $100 \mu\text{m}$) の場合、Plasma Molding の影響をほとんど無視できることが分かった。

これより、ホール直径を $l (= 2r)$ 、シース厚を L_{sh} とすると、以下の関係式 4.6 を満たすとき Plasma Molding の影響を無視することができると考えられる。

$$\frac{L_{sh}}{l} \gtrsim 10 \quad (4.6)$$

シース厚 2 mm, 100mTorr



シース厚 1 mm, 300mTorr

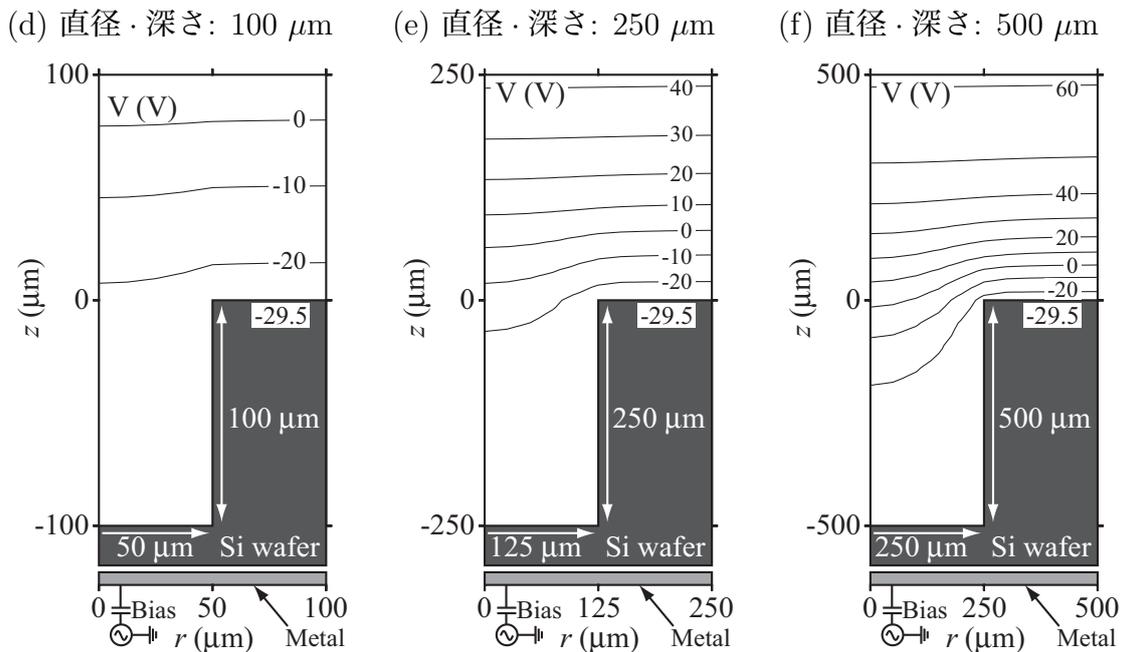


Fig. 4.10: 低周波 1 周期時間平均 ホール近傍のポテンシャル空間分布
 (a),(d) 半径: 50 μm , 深さ: 100 μm (b),(e) 半径: 125 μm , 深さ: 250 μm (c),(f) 半径: 250 μm , 深さ: 500 μm 。
 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 100 mTorr (a-c), 300 mTorr (d-f)、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

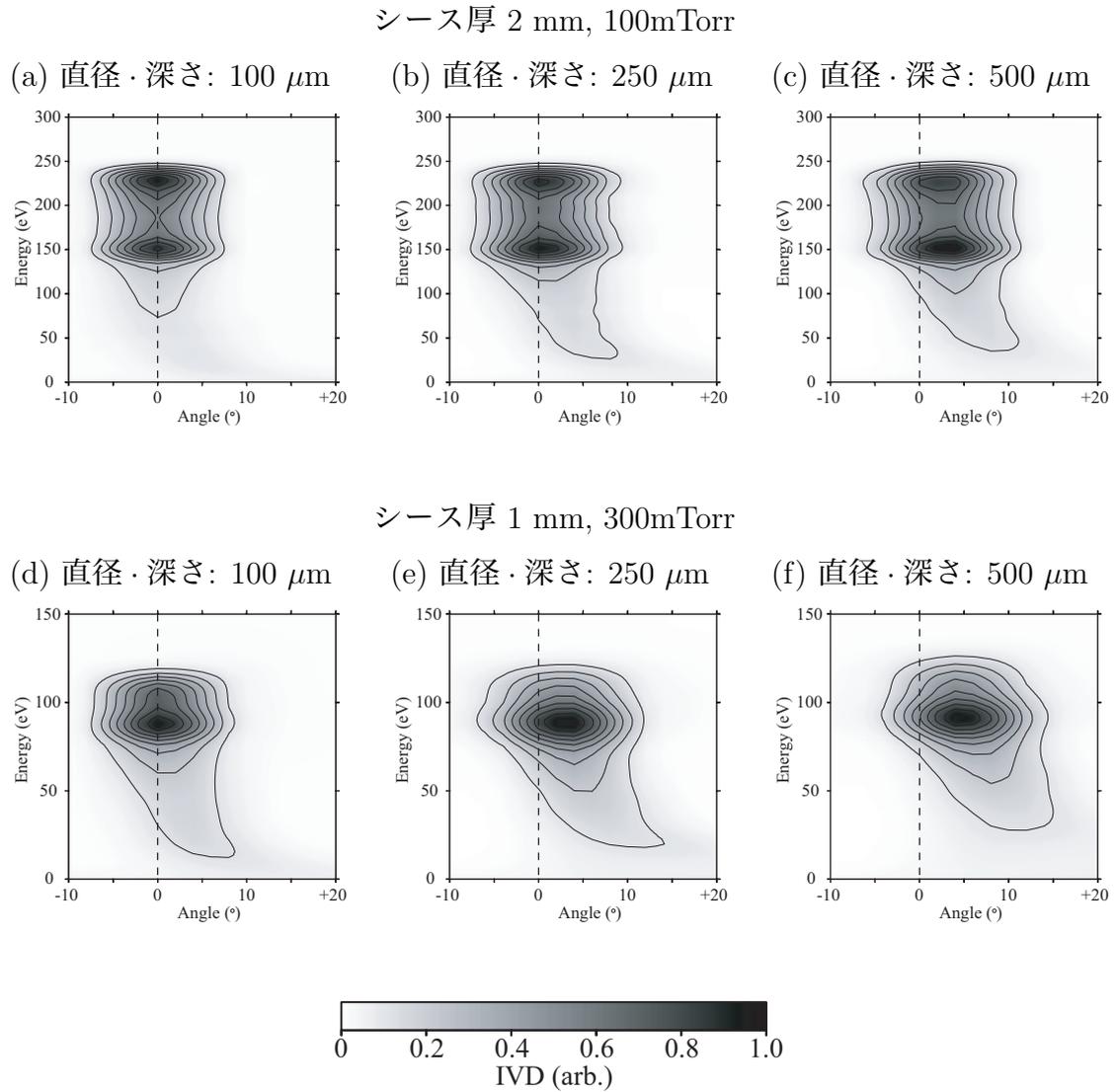


Fig. 4.11: 低周波 1 周期時間平均 SF_5^+ 入射イオンフラックス速度分布 ($z = 0$, ホールエッジ部) (a),(d) 半径: 50 μm , 深さ: 100 μm (b),(e) 半径: 125 μm , 深さ: 250 μm (c),(f) 半径: 250 μm , 深さ: 500 μm 。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 100 mTorr (a-c), 300 mTorr (d-f)、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

4.5 まとめ

本章では、マイクロスケールオーダのホールパタンとプラズマインターフェース構造の相関 (Plasma Molding 効果) を明らかにするために、人工的なホールパタンを Si ウエハ上に仮定して、その近傍のプラズマ構造を再計算するという手法を開発し、ホールパタン近傍のプラズマ構造およびウエハ入射イオンフラックス速度分布について考察した。

- ホール直径がシース厚より十分大きい場合は Plasma Molding の影響により、ポテンシャル分布がホール形状に沿った形となり、バルクプラズマ領域がパタン近傍へシフトしていく。一方、ホール直径がシース厚と同程度および、やや小さい場合はホールパタン近傍のみで Plasma Molding の影響を受けてポテンシャル分布が歪む。
- 同一のホール直径において、ホール深さが深くなるに従って、ホール底部でポテンシャルの等電位面の間隔が広がる。すなわち、ホールパタン底部の電界が減少していく。一方、ホールエッジ部ではエッジ効果により電界が増大する。ホールパタン上部のポテンシャル分布においては、Plasma Molding の深さ依存性はほとんど見られず、Plasma Molding 効果の有無はホール深さよりもホール直径に強く依存していることが明らかになった。
- ウエハ入射イオンフラックス速度分布は、ホールパタン中央部においては低エネルギー部の角度分布に若干の広がりがあるものの垂直入射成分が支配的な分布を、ホールパタンエッジ部においては低エネルギー部で角度分布が大きく歪み、高エネルギー部においてウエハに対して内側から外側へ入射する方向へ速度分布がシフトしていることが分かった。
- ウエハ入射イオンフラックス速度分布のパタン幅依存性の結果より、Plasma Molding が無視できる領域として、ガス圧力 100 mTorr でシース厚 2 mm の条件下ではホール直径が 250 μm の場合、ガス圧力 300 mTorr でシース厚 1 mm の条件下ではホール直径が 100 μm の場合であることを明らかにした。これより、ホール直径を l 、シース厚を L_{sh} としたとき、 $L_{sh}/l \gtrsim 10$ の関係を満たすとき Plasma Molding の影響を無視できることを明らかにした。

第5章 Deep-Si エッチングの形状発展シミュレーション

MEMS 加工におけるマイクロスケールの Deep-Si エッチングは、MEMS 技術特有のプロセスである Bosch Process、クライオ Deep-RIE 等に代表される Deep-RIE 技術により実現されている。MEMS 加工プロセスではマイクロスケールオーダーの加工を行うため、高速、高異方性、高選択性エッチングの実現が不可欠である。また、マイクロスケールパタンエッチングの際には第4章で考察した Plasma Molding 等、従来の半導体加工技術では生じない MEMS プロセス固有の問題点も考慮する必要がある。本章では、2f-CCP による MEMS 加工用 Deep-Si エッチングの形状発展シミュレーションを行い、Plasma Molding が生じている場合におけるエッチング形状の粒子種毎の比較、SF₆/O₂ 混合比依存性、ガス圧力依存性について考察する。

5.1 エッチ形状発展シミュレーション

プラズマエッチングによる表面形状発展において、表面は分子の結合でできているので表面に見えている配向面を削り取る時、もしくは新しい分子と吸着し結合したときに表面が移動する距離は位置により異なる。しかし、現実的なエッチングシミュレーションでこの配向面を考慮することは不可能である。例えば、原子一個一個の物理現象に注目しながらその変化を解析する分子動力学において用意できるサンプルの原子数は数千個程度であり、エッチングされるウエハの分子の高々数十モノレイヤにしか対応しないため、数分の時間スケールで行われるプラズマエッチングの形状発展を追跡できないからである。そこで、エッチングにより除去または吸着された分子数に応じて、表面は法線方向のみにその分子数の占める厚さだけ進展すると考えることにする。これをモデルとして、本研究では形状発展のシミュレーションモデルを構築する。

エッチングの表面 (\mathbf{r}) がある速さで移動する現象は古典的な表面発展方程式で表される。

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = R_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1)$$

ここで、 \mathbf{n} は表面曲線における単位法線ベクトル、 R_{eff} は単位時間に表面が移動する距離、すなわち実効的なエッチレートを示している。この表面曲線に対するアプローチは主に二通りあり、それぞれストリング法、レベルセット法と呼ばれている。

5.1.1 ストリング法

エッチング形状発展シミュレーションの手法としてストリング法 [84,85] が幅広く使用されている。ストリング法ではエッチング表面上に計算の代表点 (ノード) を取り、この各ノードの時間ステップ毎の時間発展そのものが表面形状発展を表す。実効的なエッチレートは、各々のノードが占める面積内にプラズマから入射する各種粒子フラックス、エネルギー分布および表面の法線ベクトルから決定されるシンプルな計算手法である。ストリング法では、エッチングが進行する場合はエッチング表面面積の増大によってノード間の距離が広がるためシミュレーション精度の低下が懸念されるが、ノードは必要に応じて追加、削除することが可能であるため、計算のステップが進むにつれて誤差が拡大していくことは少ない。ストリング法の利点は、シンプルな手法であることから形状発展のモデルとして理解が容易であること、計算においてメッシュが必ずしも必要ないこと、表面形状の時間発展を直接追跡できること、などが挙げられる一方で、エッチングが進むにつれて増大する表面の面積に比例して計算ノードの数も増大させる必要があるため計算時間が増大すること、角などの衝撃形状の解析に信頼性を欠くこと等の欠点もある。

また近年では、エッチング表面にストリング法で用いるノードの代わりに、セルを配置する Cell removal 法 [86,87] という計算手法もよく用いられている。Fig 5.1 にストリング法と Cell removal 法 の概念図を示す。Cell removal 法は、各セルの有無を元にエッチング反応表面を記述し、セルの消滅はエッチングを、セルの発生 (生成) はデポジションを示すシンプルな手法である。Cell removal 法では、セルの発生・消滅による表面の不連続性から生じる数値誤差、入射粒子の入射角度の決定方法および誤差などが問題になると考えられる。

5.1.2 レベルセット法

レベルセット法 [88-90] とは、エッチングにより移動する表面曲線を $\Phi(x, z; t) = \text{const.}$ という陰関数の形で表現し、表面発展方程式から導出される Hamilton-Jacobi

方程式を解くことにより表面の時間発展を予測する手法である。尚、(5.2) 式の詳しい導出は島田の学位論文 [91] に示されている。

$$\frac{\partial \Phi(x, z, t)}{\partial t} - R_{\text{eff}}(x, z, t) |\nabla \Phi(x, z, t)| = 0 \quad (5.2)$$

$\Phi(x, z, t)$ はレベルセット関数と呼ばれ、計算領域内のすべての格子点上に定義される。物理的には、正負を含めた移動する表面から格子点 (x, z) までの距離を表している (Fig. 5.2)。つまり、各時間ステップ毎に変化する表面形状に対応して格子点と表面との最短距離を等高線のように与えることに対応する。従って、計算領域全体において (5.2) 式を解き Φ の時間発展を求めることができれば、特に $\Phi(x, z, t) = 0$ で定義されるエッチング表面の時間発展を追うことができる。ここで注意すべき点は、移動表面上の時間ステップ毎の位置を直接追跡するのではなく、計算領域全体において表面からの距離を物理量として与える点である。レベルセット法の利点として、計算上で現れる異常形状がない、多層の形状への対応が用意といった点が挙げられる。一方で、表面の位置そのものを直接トレースしないために常に補間をしながら表面への作用を見積もる必要があり、形状発展に伴い誤差を溜め込むおそれがある等の欠点も考えられる。ストリング法およびレベルセット法の特徴、長短所を Table. 5.1 にまとめる。

本研究では、エッチング表面のエッチレートの計算モデルとして第 5.1.3 節で説明する二層構造エッチングモデルを用いるため、多層構造に適応が可能である後者のレベルセット法を用いて形状発展を追跡する。(5.2) 式を離散化して数値解法する時に、時間に関しては 4 次の Runge-Kutta 法を用いるが、空間については注意を要する。表面形状が平坦な場合 (Fig. 5.2(a)) では標準解法である 2 次精度の中心差分でよい。しかし、(Fig. 5.2(b)) のような衝撃形状の場合は、レベルセット関数が表面からの最短距離を表すため、中心差分の場合は表面の傾きの値に大きな誤差を生むことになり、その結果エッチレートの値の精度が悪くなる。このような場合では一次精度の風上差分を用いる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(a)} \quad \frac{\partial \Phi_{i,j}^n}{\partial x} \approx \frac{\Phi_{i+1,j}^n - \Phi_{i-1,j}^n}{2\Delta x} \\ \text{(b)} \quad \frac{\partial \Phi_{i,j}^n}{\partial x} \approx \frac{\Phi_{i+1,j}^n - \Phi_{i,j}^n}{\Delta x} \end{array} \right. \quad (5.3a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(a)} \quad \frac{\partial \Phi_{i,j}^n}{\partial x} \approx \frac{\Phi_{i+1,j}^n - \Phi_{i-1,j}^n}{2\Delta x} \\ \text{(b)} \quad \frac{\partial \Phi_{i,j}^n}{\partial x} \approx \frac{\Phi_{i+1,j}^n - \Phi_{i,j}^n}{\Delta x} \end{array} \right. \quad (5.3b)$$

本研究では、Si 層の上に SiO_xF_y からなるエッチングを抑制する保護膜が常に堆積していることを想定し、2 層境界モデル [92] を用いて Si 層と保護膜からなる表面での実効的エッチレート R_{eff} を評価する。

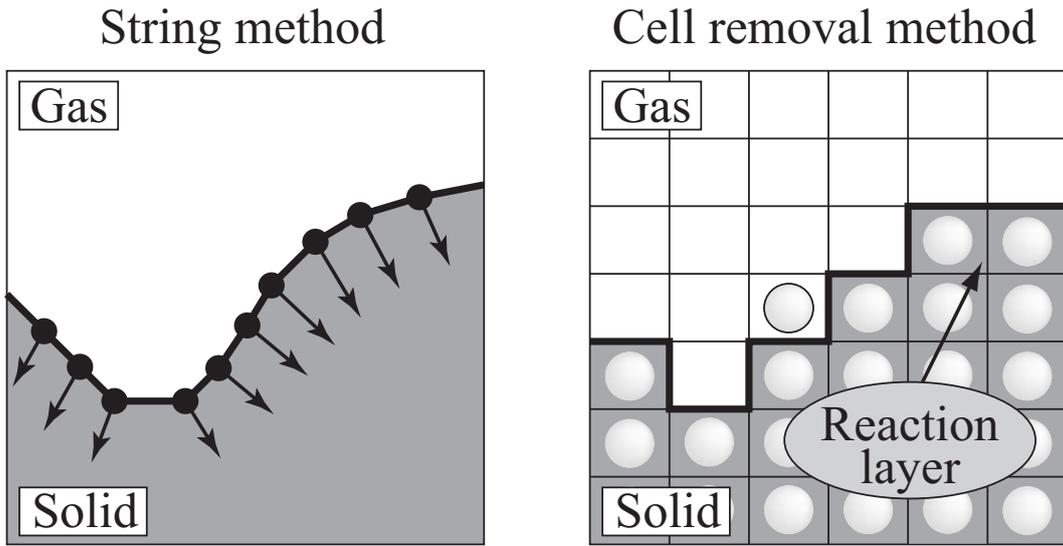


Fig. 5.1: スtring法、Cell removal 法による表面形状発展

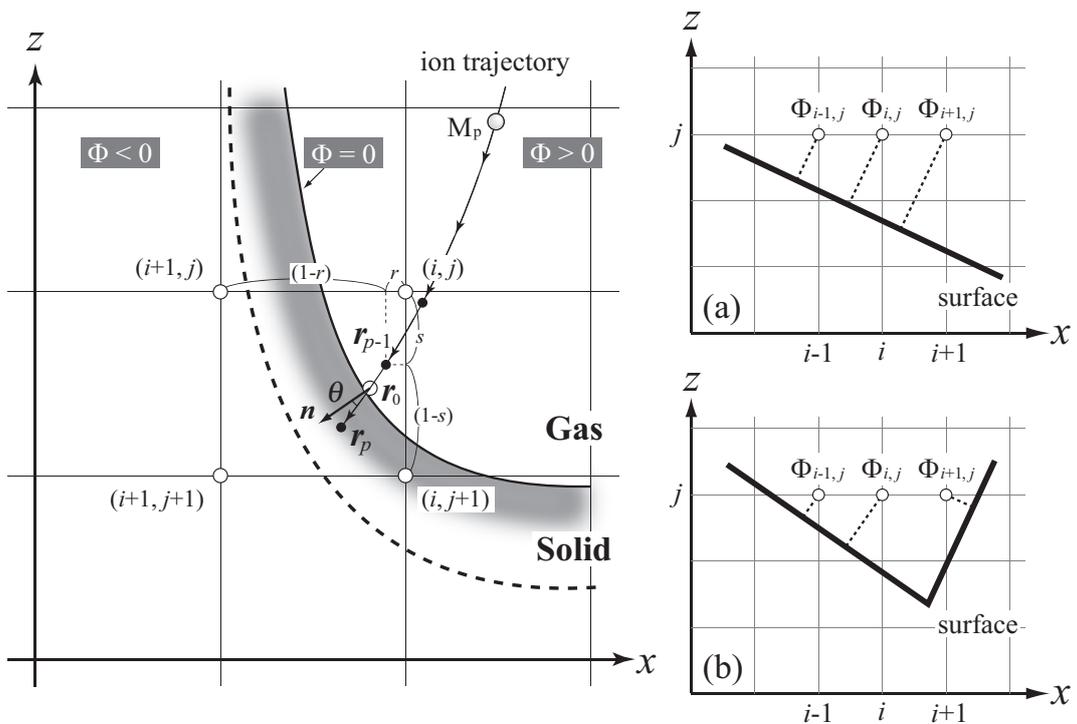


Fig. 5.2: レベルセット法による表面形状発展

Table. 5.1: ストリング法とレベルセット法の比較

ストリング法	レベルセット法
特徴・利点	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 表面に計算の代表点 (ノード) を取り表面形状の時間発展を追跡 ・ 形状発展モデルとして理解が容易 ・ 計算時のメッシュが不必要 ・ 表面形状の時間発展を直接追跡 ・ ノードを必要に応じて追加・削除することにより計算精度の確保が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 格子点と表面との最短距離により表面形状の時間発展を追跡 ・ 形状発展の仕方によらず、計算回数・精度はメッシュの個数によって決定 ・ 計算上で現れる異常形状 (マージなど [91]) が存在しない ・ 多層の形状 (エッチング時の下地、反応層など) 対応が容易 ・ 他の計算とのメッシュの共有が可能
難点	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 代表点がクロスした場合、界面においてループが形成されたと判断される (マージ [91]) ・ 数値拡散によって、形状の時間発展を進めていくに従いエッチ形状コーナーの直角性が失われやすい (衝撃形状の追跡に弱い) ・ エッチングが進展するにつれ、エッチング界面の面積は増大し、その面積に比例して代表点の数を増大させる必要がある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 表面を直接追跡しないため、常に補間をしながら表面への作用を見積もる必要がある ・ 差分により形状を導出するため、形状を発展させると誤差を溜め込む恐れがある。 ・ 形状発展が進展した際のメッシュ変更の判定が難しいため、ある程度形状を予想してメッシュを設定する必要がある。

5.1.3 表面エッチレートの計算モデル

プラズマプロセスを用いた Si のエッチングにはフッ素系のガス (CF_4 , SF_6 等) が広く用いられてきた。例えば、フロロカーボン (CF 系) のガスを用いたプラズマにおいては、比較的厚いポリマー (C_xF_y) 層がエッチング中にシリコン表面に堆積することが、多数の実験結果によって明らかにされてきた [93-97]。Graves ら [98-100] は、 $\text{CF}_x/\text{F}/\text{Ar}$ ($x = 2, 3$) プラズマによるポリマー層存在下における Si エッチングのメカニズムを、MD (Molecular Dynamics) シミュレーションにより初めて明らかにした。Fig. 5.3 に CF 系ガスによる Si の反応性イオンエッチング (RIE) 中における MD シミュレーションの一例 [100] を示す。一般に、 CF 系ガスはプラズマの安定性を確保するために希ガスである Ar で希釈した混合ガスが用いられることが多く、リアクター中に、 Ar^+ や CF_x^+ などのイオンと共に F や CF_x などのラジカル分子が多く生成されて Si 表面に入射する。ここで通常のエッチング条件下では、エッチ表面は常に C_xF_y のポリマー膜で被服された状態にある。F や CF_x ラジカルが Si とエッチング反応を起こすためには、 SiF_x からなるミックス層中へのエネルギーを持ったイオンの衝撃によって、F ラジカルと Si の表面反応が誘起され、その結果、 SiF_2 あるいは SiF_4 からなる揮発性のエッチ生成物が表面から脱離してエッチングが進行する。

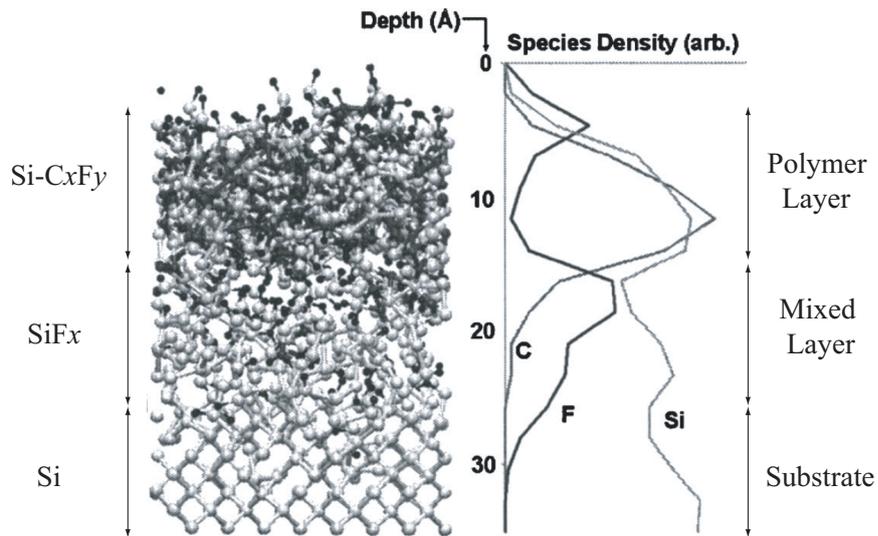


Fig. 5.3: CF 系ガスによる反応性イオンエッチングにおける Si エッチ表面の状態 [100]

Fig. 5.4 に SF_6/O_2 ガスを用いた時の、Si の反応性イオンエッチングメカニズムの概念図を示す。 SF_6 のようなフッ素系ガスを用いて Si の Deep-RIE を行う際には、エッチング表面へイオン種および中性ラジカル種が入射する。一般的なプラズマエッチャーでは、ウエハ表面へ入射する中性ラジカル種とイオン種のフラックス比は 10 ~ 100 程度と言われており、圧倒的に中性ラジカル種の方が多い。よって、このガス系では、Si は主に F ラジカルによる自発的なエッチング反応により、非常に高速なエッチングレートで等方的にエッチングが進行する。そこで、酸素を加えることにより SiO_xF_y からなる保護膜を形成 [101, 102] して側壁でのエッチング反応を抑制している。加えて、バルクプラズマと Si ウエハ間に形成されるシース領域の電界で正イオンがウエハ方向に加速され、異方性をもって高エネルギーで入射する。このイオン入射によりウエハ底部の保護膜を除去し、かつ底部において F ラジカルと Si の化学反応を誘起することによって、エッチングを促進しエッチ形状の異方性を確保している。

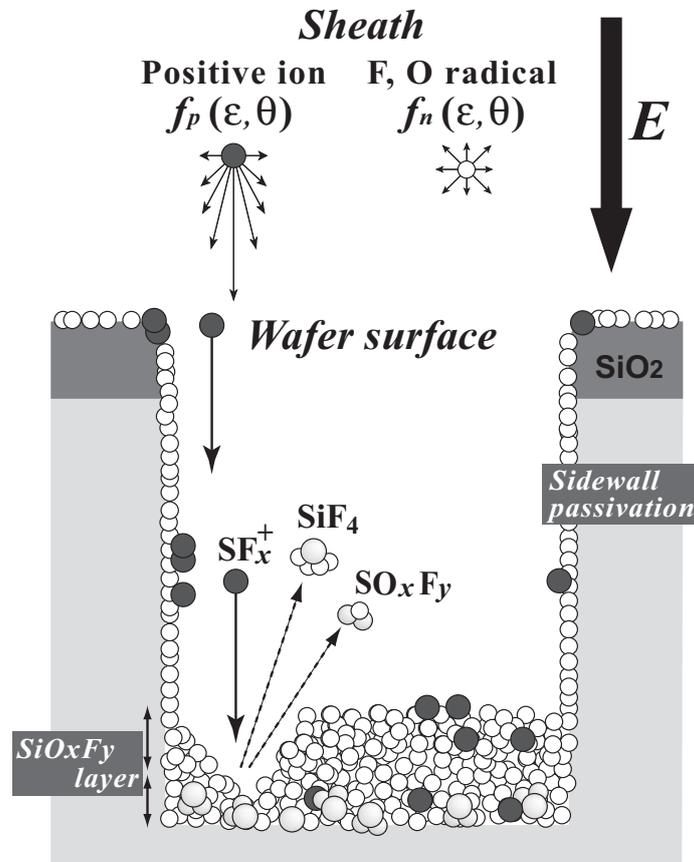


Fig. 5.4: SF_6/O_2 プラズマによる Si の反応性エッチングのメカニズム

二層構造エッチングモデル

本研究では、Si 層の上に常に酸素ラジカルによって形成される保護膜 (SiO_xF_y) が存在することを考慮して、Si 層と SiO_xF_y 層からなる 2 層構造エッチングモデル (Fig. 5.5) を構築し、(5.2) 式からなるレベルセット法を用いてエッチング形状発展シミュレーションを行った。本研究では、エッチングに寄与するイオンとして SF_5^+ , O_2^+ 、中性ラジカル種として F, SF_5 を、保護膜を形成する中性ラジカル種として O を考慮している。表面上の実効的なエッチレート R_{eff} は、Si 層と保護膜 (SiF_xO_y 層) のエッチレート $R_{\text{Etch}(\text{Si})}$, $R_{\text{Etch}(\text{SiO}_x\text{F}_y)}$ と保護膜のデポジションレート $R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)}$ の差として、

$$R_{\text{eff}}(x, z, t) = R_{\text{Etch}(\text{Si})} + R_{\text{Etch}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} - R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} \quad (5.4)$$

で表現できる。入射イオンのフラックス速度分布を $f_p(\epsilon_p, \theta_p)$ 、保護膜のエッチイールドを $Y_{\text{SiO}_x\text{F}_y}(\epsilon_p, \theta_p)$ とすると、微小時間 Δt 内でイオンにより除去される保護膜の厚さ $L_{\text{SiO}_x\text{F}_y}$ は、

$$L_{\text{SiO}_x\text{F}_y} = \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} \int_{\theta_p} \int_{\epsilon_p} Y_{\text{SiO}_x\text{F}_y}(\epsilon_p, \theta_p) f_p(\epsilon_p, \theta_p) d\theta_p d\epsilon_p \Delta t \quad (5.5)$$

となる。 SF_6/O_2 プラズマを用いた Deep-Si エッチングにおいて、除去される SiF_xO_y 層の厚さ $L_{\text{SiO}_x\text{F}_y}$ と Si 層上に堆積している SiF_xO_y 層の膜厚 L_{depo} の大小関係により、Fig. 5.5 に示すような二つの状況が考えられる。

$$(a) \quad R_{\text{Etch}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} \Delta t < L_{\text{depo}} + R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)}$$

保護膜が厚く入射イオン、F ラジカルが下地の Si 層まで到達できない。よって、この場合は Si のエッチレートは 0 となる。

$$R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} = \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} Y_{\text{O}} \Gamma_{\text{O}} \quad (5.6a)$$

$$\begin{aligned} R_{\text{Etch}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} &= \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} \int_{\theta_p} \int_{\epsilon_p} Y_{\text{SiO}_x\text{F}_y}(\epsilon_p, \theta_p) f_p(\epsilon_p, \theta_p) d\theta_p d\epsilon_p \\ &+ \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} Y_{(\text{SiO}_x\text{F}_y, \text{F})} \Gamma_{\text{F}} \end{aligned} \quad (5.6b)$$

$$R_{\text{Etch}(\text{Si})} = 0 \quad (5.6c)$$

$$(b) R_{\text{Etch}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} \Delta t > L_{\text{depo}} + R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)}$$

入射イオンおよび F ラジカルが下地の Si 層まで到達することができる。この場合は、保護膜のデポジションとエッチング、Si 層のエッチングを同時に考慮する。

$$R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} = \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} Y_{\text{O}} \Gamma_{\text{O}}, \quad (5.7a)$$

$$\begin{aligned} R_{\text{Etch}(\text{SiO}_x\text{F}_y)} &= \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} \iint Y_{\text{SiO}_x\text{F}_y}(\epsilon_p, \theta_p) \frac{L_{\text{depo}} + R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)}}{L_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} f_p(\epsilon_p, \theta_p) d\theta_p d\epsilon_p \\ &+ \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} Y_{(\text{SiO}_x\text{F}_y, \text{F})} \Gamma_{\text{F}}, \end{aligned} \quad (5.7b)$$

$$\begin{aligned} R_{\text{Etch}(\text{Si})} &= \frac{1}{\rho_{\text{Si}}} \iint Y_{\text{Si}}(\epsilon_p, \theta_p) \left(1 - \frac{L_{\text{depo}} + R_{\text{Depo}(\text{SiO}_x\text{F}_y)}}{L_{\text{SiO}_x\text{F}_y}} \right) f_p(\epsilon_p, \theta_p) d\theta_p d\epsilon_p \\ &+ \frac{1}{\rho_{\text{Si}}} Y_{(\text{Si}, \text{F})} \Gamma_{\text{F}}, \end{aligned} \quad (5.7c)$$

ρ_{Si} および $\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}$ は Si および保護膜の密度を表す。本研究では、保護膜の組成が不明なため、その密度 ($\rho_{\text{SiO}_x\text{F}_y}$) は SiO_2 の密度と等しいと近似して計算を行った。 Γ_{F} および Γ_{O} は、それぞれ Si ウエハに入射する F ラジカルおよび O ラジカルのフラックスを示している。 $f_p(\epsilon_p, \theta_p)$ はウエハ入射イオンフラックス速度分布で、

$$\Gamma_p(x, z, t) = \int f_p(\epsilon, \theta, x, z, t) d\epsilon d\theta. \quad (5.8)$$

となる。また、中性ラジカル分布の速度分布は 300 K におけるマクスウェル分布であると仮定した。 Y_{O} は、O ラジカルの Si へのデポジションイールド、 $Y_{(\text{Si}, \text{F})}$ と $Y_{(\text{SiO}_x\text{F}_y, \text{F})}$ は、それぞれ F ラジカルによる Si および保護膜のエッチイールドを示している。 Y_{Si} および $Y_{\text{SiO}_x\text{F}_y}$ は Si 層および保護膜のイオンによるエッチイールドを示している。

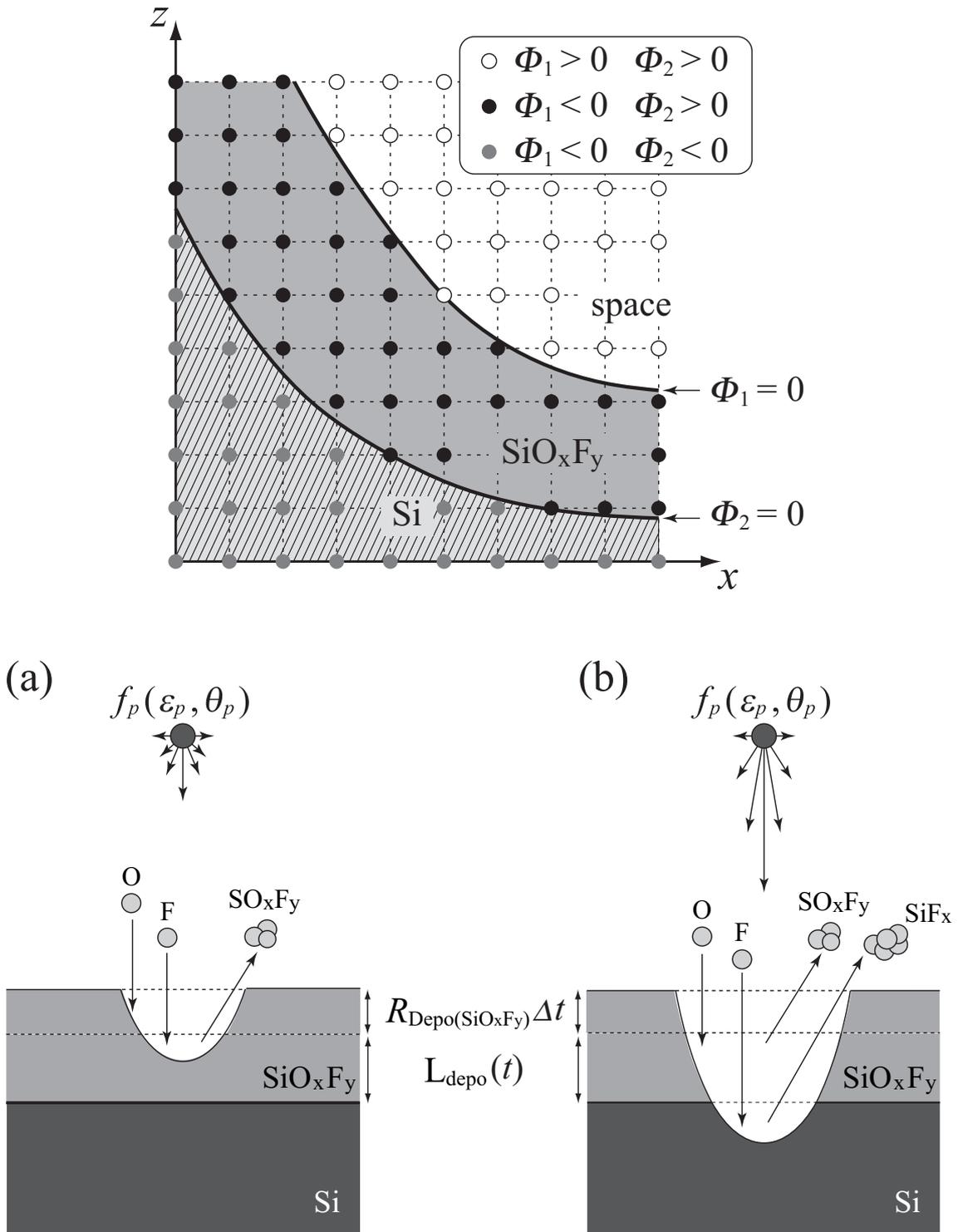


Fig. 5.5: 2層境界モデルおよびエッチング表面の取り扱い (a) エッチャントがSi層まで到達しない場合 (b) エッチャントがSi層まで到達する場合

表面における反射の扱い

表面における反射に関しては、入射粒子は荷電粒子 (正イオン) および中性ラジカル粒子ともに表面で鏡面反射し、そのとき、荷電粒子の場合は反射表面で確立 100% で電荷を放出する [103]。また、表面反射によるエネルギーロス は表面原子との 2 体衝突モデルより (5.9) 式のように決定される [104]。

$$\frac{E_i - \Delta E}{E_i} = \frac{2\mu}{(\mu + 1)^2} \left[1 + \cos 2\theta_i \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 2\theta_i} + \mu \sin^2 2\theta_i \right] \quad (5.9)$$

ここで、 E_i は表面入射イオンエネルギー、 ΔE は表面でのエネルギーロス、 μ は入射イオン質量とエッチング表面の実効的粒子質量の比 M_i/M_{surf} である。また、 θ は表面法線方向からの入射イオンのなす角である。一方、エッチング表面に入射してくる中性ラジカル分子は、ある表面反応確率 γ で、表面と反応 (エッチングあるいはデポジション) する。そのため、中性ラジカル分子の表面反射においては n 回目の反射時に、 $(1 - \gamma)^n$ だけ入射フラックスの重みが減少すると仮定した。

一般に、Si における反応性イオンエッチングにおいては、高エネルギーイオンが Si 表面に入射することによって、F ラジカルと Si との化学的な表面反応を促進するというメカニズムでエッチングが進行する。この時、1 回の表面衝突によって入射イオンのエネルギーはおおよそ半分になる。ウエハ表面に衝突したイオンは、表面で反射を何度か繰り返す事によってエネルギーを失い、やがてエッチングに必要な閾値エネルギー以下となる。こうしてエネルギーを失った閾値エネルギー以下のイオン入射では、Si と F ラジカルの表面反応を誘起することができないために、エッチングは進行しなくなる (エッチストップ)。本研究の外部条件下では、イオンの入射エネルギーは 100 eV 程度であり、4 回ほどエッチング表面で反射すればイオンの入射エネルギーは、エッチングに必要な閾値エネルギー以下となる。よって、本研究においてはすべてのウエハ入射粒子について、 Δt 時間内に粒子が表面反射する回数を 4 回以下であると仮定した。

エッチング中の反応生成物 (脱離物) の扱い

Si や保護膜 (SiO_xF_y) のエッチングの際には、エッチング表面から SiF_4 が主要な反応生成物 (脱離物) として放出される他、様々な脱離物が放出されることが知られている。Gray ら [105] は、エッチングで生じる脱離物に関する簡単なモデルを構築し、そのフラックスを F ラジカルと正イオンの比の関数として計算した (Fig. 5.6)。本研究では F ラジカルと正イオンの比は 70 程度であり、Fig. 5.6 より、この時の

脱離物のフラックスは $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ のオーダーとなる。これを用いて、脱離物である SiF_4 の気相中の密度を計算する。簡単のため、リアクター中心部 ($r = 0$) における z 軸方向の1次元で考えると、(3.15) 式で示される拡散方程式は、

$$\frac{\partial n_{\text{SiF}_4}(z, t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 n_{\text{SiF}_4}}{\partial z^2} + S \quad (5.10)$$

となる。ここで、 SiF_4 の気相中における生成・消滅反応は考えないこととし、リアクター壁におけるスティッキング係数は 0.1 と仮定した。(5.10) 式を離散化して、時間発展解法により定常解を計算すると、ガス圧力 300 mTorr における SiF_4 の軸方向数密度分布は、Fig. 5.7 に示すような典型的な拡散形状となった。ここで、リアクター中央部における SiF_4 の密度は $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、ウエハ表面への入射フラックスは $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ である。

実際には、 SiF_4 は気相中で最終的に、



のように解離すると考えると、一般的に、これによって生成される F ラジカルの密度は、 SiF_4 よりも二桁程度小さく、本研究の外部条件においては 10^{12} cm^{-3} のオーダーになる。

本研究では第3章のプラズマ構造計算より、Si エッチングに最も寄与する F ラジカルの密度は $4.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、ウエハ表面への入射フラックスは $8.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ である。すなわち、脱離物である SiF_4 が気相反応によって F ラジカルに解離したときの F ラジカル密度は、原料ガスである SF_6 から生成されたそれよりも二桁程度小さくなる。また同様に、 SiF_4 自身のウエハ入射フラックスは、Si エッチングに最も寄与する F ラジカルのそれよりも一桁程度小さい。そのため、本研究における外部条件下では、脱離物はエッチング形状へほとんど影響を及ぼさないと仮定した。また、入射イオンのエネルギーが小さいため、エッチング表面における二次電子の放出は考慮しないこととした。

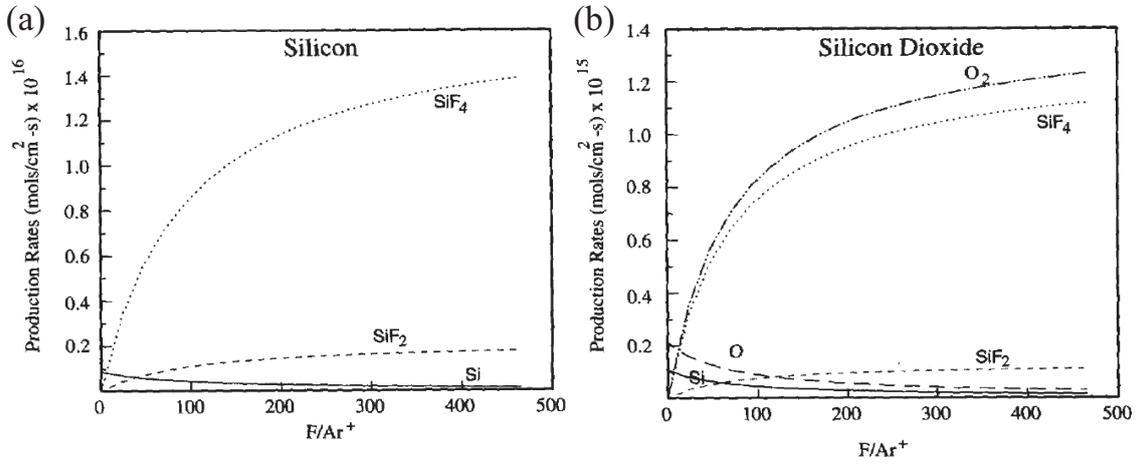


Fig. 5.6: エッチング脱離物のフラックス (計算値) (a) Si ウエハ (b) SiO₂ ウエハ。イオンエネルギー: 200 eV。 [105]

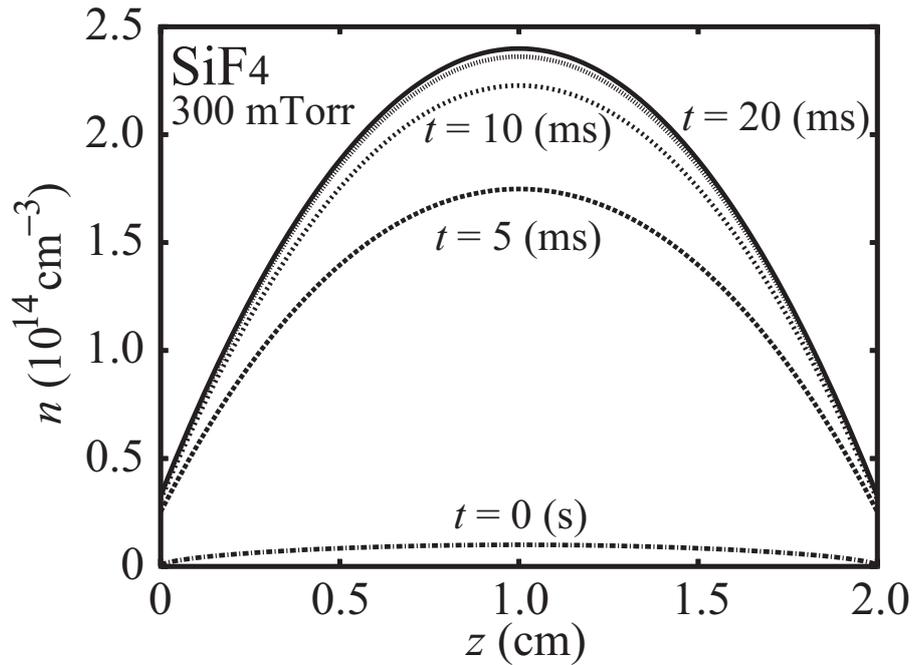


Fig. 5.7: エッチング脱離物 (SiF₄) の軸方向数密度分布 (300 mTorr)

5.1.4 データベース

Deep-Siのエッチングの形状発展シミュレーションを行う際のデータベースについてまとめる。

1. イオン、中性ラジカルによる Si 層、保護膜 (SiO_xF_y 層) のエッチイールド
2. イオン、中性ラジカルの入射イオンフラックスおよび速度分布

1 は実験で得られた測定値を、2 は第 3, 4 章による数値シミュレーションで得られた計算値をそれぞれ用いる。

Si 層のエッチイールド

イオンによる Si のエッチイールドのエネルギー依存性は、Chevolleau ら [106] の測定結果を用いる。これは、従来の不活性ガスの代わりとして、 CF_4 や SF_6 などの反応性ガスをマイクロ波を用いた ECR (Electron Cyclotron Resonance) 放電で電離させる。そして、この活性イオンを電氣的に加速してウエハに照射するという手法を採用することで、実際の高密度 SF_6 プラズマにおける Si の反応性イオンエッチング状況を模擬して、イオンによる Si のエッチイールドの測定を可能としている。また、イオンによる Si のエッチイールドの角度依存性は、Belen ら [107] による SF_6 , SF_6/O_2 中のエッチイールドの測定値を用いる。

F ラジカルによる Si のエッチイールドは、そのフラックス ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) によって過去に様々な値が報告されている (Table. 5.2)。これらは F_2 ガスから生成された F ラジカルを用いて Si をエッチングした際に見積もられたエッチイールドである。

Table. 5.2: F ラジカルによる Si のエッチングイールド (原料ガス: F_2)

Substrate	Flux ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Etching yield (300 K)	Ref.
Si<100>	$2.3 \times 10^{19} \sim 1.1 \times 10^{22}$	0.0017	6
Si<100>	$2.5 \times 10^{14} \sim 5.0 \times 10^{14}$	0.083	108
poly Si	2.0×10^{18}	0.04	109
pSi<100>	$1.6 \times 10^{16} \sim 5.2 \times 10^{18}$	0.1	110
poly Si	4.3×10^{15}	0.06	111
pSi<100>	$6.0 \times 10^{16} \sim 4.0 \times 10^{17}$	0.02 ~ 0.1	106

本研究では、Belen ら [112] の実験結果より見積もったエッチイールドを採用することとした。この文献では、ICP で SF₆ 75 mTorr (800 W)、流量 80 sccm、バイアスなしの条件下で、Si ウエハをエッチングした際のエッチング形状を測定している。一般に ICP のプラズマポテンシャルは数 V ~ 数十 V と低く、この条件下ではイオンがエッチングに寄与する割合は非常に小さい。加えて、SiO₂ マスク下部のアンダーカット形状は、シース電界によって加速されウエハに対して垂直入射するイオンでは生じず、等方的にウエハへ入射する F ラジカルによって引き起こされる。従って、SiO₂ マスク下部のアンダーカットのエッチングレート $R_{\text{Etch}(\text{Si})}$ とそこへ入射する F ラジカルのフラックス Γ_{F} を見積もることにより、F ラジカルによる Si のエッチイールド $Y_{(\text{Si},\text{F})}$ を求めることができる。本研究では (5.12) 式を用いて見積もられた Si のエッチイールド $Y_{(\text{Si},\text{F})} = 0.1$ を用いることとする。

$$Y_{(\text{Si},\text{F})} = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\Gamma_{\text{F}}} R_{\text{Etch}(\text{Si})} \quad (5.12)$$

SF₆/O₆ プラズマを用いた Deep-Si エッチングでは、Si 層上に O ラジカルによって形成される SiO_xF_y 層からなる保護膜が、側壁のエッチングを抑制している [101, 102]。そのため、O ラジカルの Si へのデポジションレートを見積もる必要がある。しかし、実際のエッチング中の保護膜の組成は非常に複雑である。そのため、保護膜は O ラジカルのみによって形成されていると仮定して、1 モノレイヤー (1 ML) あたりの保護膜の膜厚および密度は SiO₂ の場合 [91] と等しいと近似して計算を行うこととした。Ray [113] の実験によると、Si の酸化レートは 300 ~ 500 °C の条件下で ~ 10 nm/min 程度であった。よって F ラジカルのエッチングイールドと同様に、(5.12) 式を用いてイールドを計算すると、O ラジカルの Si へのデポジションイールドは $Y_{\text{O}} = 10^{-3}$ となり、本研究ではこの値を用いることとする。

保護膜 (SiO_xF_y 層) のエッチイールド

SF₆/O₆ プラズマを用いた Deep-Si エッチングでは、Si 層上に O ラジカルによって保護膜が形成される。しかし、実際のエッチング中の保護膜の組成は非常に複雑であるため、前述のように保護膜は O ラジカルのみによって形成されていると仮定して、1 モノレイヤー (1 ML) あたりの保護膜の膜厚および密度は SiO₂ の場合と等しいと近似して計算を行うこととした。

イオンによる保護膜のエッチイールドのエネルギー依存性は、参考となるデータが見当たらなかったため、Sawin [105, 114] らによる SiO₂ のエッチレート測定

から計算することとした。Sawin らは F ラジカルを SiO₂ 表面に照射した条件下で Ar⁺ ビームを照射し、ラジカル/イオンフラックス比の関数として SiO₂ のエッチイールドを測定している。第 3 章のプラズマ構造計算より、ウエハへの正イオンフラックスと中性ラジカルフラックスの値が分かるため、その比におけるエネルギーの関数として (5.13) 式よりエッチイールドを導出する。

$$Y(\epsilon_p) = A(\sqrt{\epsilon_p} - \sqrt{\epsilon_{th}}) \quad (5.13)$$

ここで、 ϵ_{th} は閾値エネルギー、 A は比例係数である。イオンによる保護膜のエッチイールドの角度依存性は、Si のそれと同様に Belen ら [107] によるエッチイールドの測定値を用いることとした。また、F ラジカルによる保護膜のエッチイールドは、Si の自発的エッチングに比べて非常に小さいと仮定して、本研究では

$$Y_{(\text{SiO}_x\text{F}_y, \text{F})} = 10^{-4} \text{ とした。}$$

以上により得られたイオンのエッチイールドのエネルギー依存性 $Y_{\text{Si}}(\epsilon_p; \theta_p = 0)$ 、角度依存性 $Y_{\text{Si}}(\theta_p)$ を Fig. 5.8 に示す。この、エッチイールドの入射イオンエネルギー依存性、角度依存性のデータを用いて、エッチング形状シミュレーションにおいて、エッチイールド $Y(\epsilon, \theta)$ は

$$Y(\epsilon, \theta) = Y_\epsilon(\epsilon)|_{\theta=0} \cdot \frac{Y_\theta}{Y_\theta(\theta=0)} \quad (5.14)$$

として参照する。

また、中性ラジカルのエッチイールド、デポジションイールドを Table. 5.3 にまとめるとめる。

Table. 5.3: 中性ラジカル種のエッチング時における表面反応係数

Surface	Radical	Reaction Probability	Ref.
Si	F	0.1	112
	O	1.0×10^{-3}	113
SiO _x F _y	F	1.0×10^{-4}	-

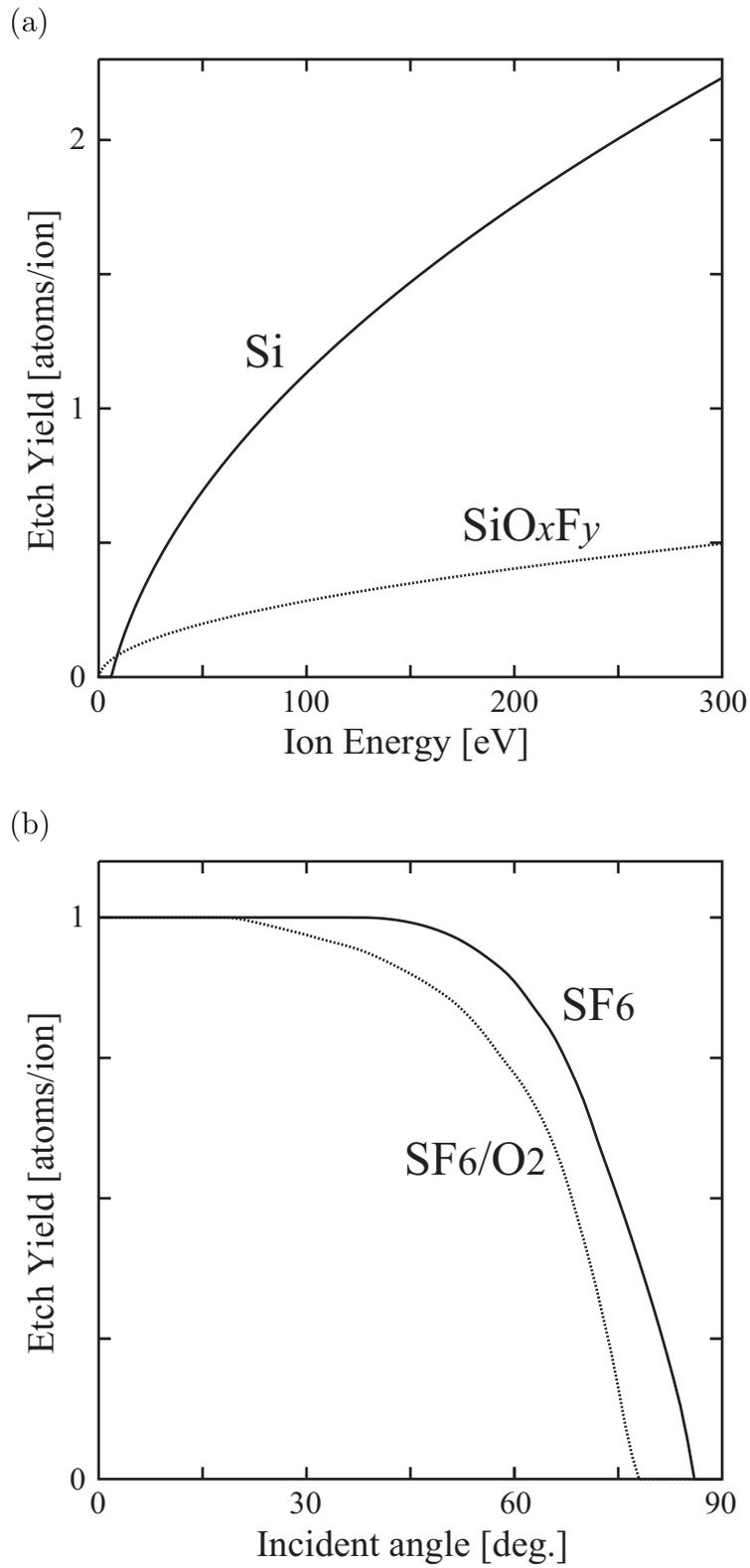


Fig. 5.8: Si と SiO_xF_y のエッチイールドの (a) 入射イオンエネルギー (b) 入射イオン角度依存性

5.2 形状発展シミュレーションの結果および考察

以上のデータベースをもとに、レベルセット法を用いて Deep-Si エッチングの形状発展シミュレーションを行った。エッチング形状発展シミュレーションを行うに際して、以下の近似・仮定を考慮した。

- エッチングプロセスとプラズマ構造の変化の時定数が大きく異なるため、前もって用意されたデータベースであるイオンのフラックスと速度分布は時間平均の形で与えられる。
- ターゲットのスパッタリングの際に、シース内の電荷交換衝突で生じる高速中性粒子の影響は考慮しない。
- Si 表面でイオンはオージェ過程により 100 % 中性化される。
- イオンのフラックスと速度分布はパタン直上 ($z = 0$) の値を用いて、パタン内でイオンは無衝突でエッチング表面に到達する。

5.2.1 Deep-Si エッチ形状の粒子種毎の比較

SF₆/O₂ プラズマによる Deep-Si エッチングでは、イオンによる物理エッチングおよび F ラジカルによる化学エッチング、また、O ラジカルによる保護膜形成によるエッチング抑制の競争仮定のもとでエッチングが進行する。加えて、マイクロスケールパタンのエッチング下では、Plasma Molding の影響によるイオン入射角度分布の歪みも考慮しなくてはならない。そのため、エッチング粒子種毎にエッチ形状を解析することは、Deep-Si エッチング形状発展の結果を考察する上で非常に重要なファクターとなる。

Fig. 5.9 に、SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の外部条件下でのパタン幅 1 μm における粒子種毎の Deep-Si エッチング形状発展を示す。ここで、本外部条件においてシース厚は 1 mm で、パタン幅 1 μm に比べて十分大きいいため Plasma Molding の影響はないとして計算を行った。イオンによる物理エッチングのみを考慮した場合 (Fig. 5.9(a))、ウエハ入射イオンフラックス速度分布 (Fig. 4.9(a)) は垂直入射が支配的であるため、そのエッチ形状において非常に高い異方性を実現している。

一方、エッチレートは最も小さい。Fラジカルによる化学エッチング (Fig. 5.9(b)) では、エッチレートはイオンによる物理エッチングよりも大きい、等方的なラジカルの入射によりそのエッチ形状は丸みを帯びた bow 形状となり、SiO₂ マスク下部にアンダーカットが生じてしまっている。Fig. 5.9(c) にイオンによる物理エッチングと Fラジカルによる化学エッチングの両方を考慮した場合のエッチ形状を示す。ウエハに垂直入射するイオンの影響を受けて、底部においてエッチングが促進しているものの、Fig. 5.9(b) と同様にエッチ形状は等方的な形状を示している。Fig. 5.9(d) にイオン、Fラジカルによるエッチング反応および Oラジカルによる保護膜形成過程のすべてを考慮したときの、エッチング形状発展の結果を示す。側壁保護膜の形成により等方的なエッチングを示す bow 形状はやや改善され、最も早いエッチレート 8.9 $\mu\text{m}/\text{min}$ を実現した。このエッチングレートは、MEMS 加工における Deep-Si エッチングの、数 ~ 数十 $\mu\text{m}/\text{min}$ の要求を満たしている。

マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響を考察するために、Fig. 5.10 に、SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) 外部条件下でのパターン幅 500 μm における粒子種毎の Deep-Si エッチング形状発展を示す。このとき、本外部条件においてシース厚は 1 mm で、パターン幅 500 μm と同程度であるため Plasma Molding の影響は無視できない。Fig. 4.9(c) のイオン入射軌道の歪みを反映して、Fig. 5.10(a) に示したイオンによる物理エッチングのみの場合には底部コーナーでエッチングが促進しているのが分かる。加えて、Fラジカルによる自発的エッチング反応を考慮した場合 Fig. 5.10(c)、エッチレートの違いから Plasma Molding により歪んだイオンの入射がエッチ形状へ及ぼす影響は無視できるが、Fラジカルによるアンダーカットおよび側壁エッチングが進行するため (Fig. 5.10(b))、異方的なエッチングの実現が困難であることが分かる。一方、Fラジカルの反応性を抑制するため Si と Oラジカルの反応から形成される側壁保護膜を考慮した結果 (Fig. 5.10(d)) では等方的なエッチ形状はやや改善されたものの、エッチングの際、保護膜を除去するイオンにおいて、エッジ部ではウエハの内側から外側に入射する成分が支配的であるため、底部コーナーにおける側壁保護膜の除去が底部中央よりも促進し、特に底部において異常エッチ形状を引き起こすことを明らかにした。

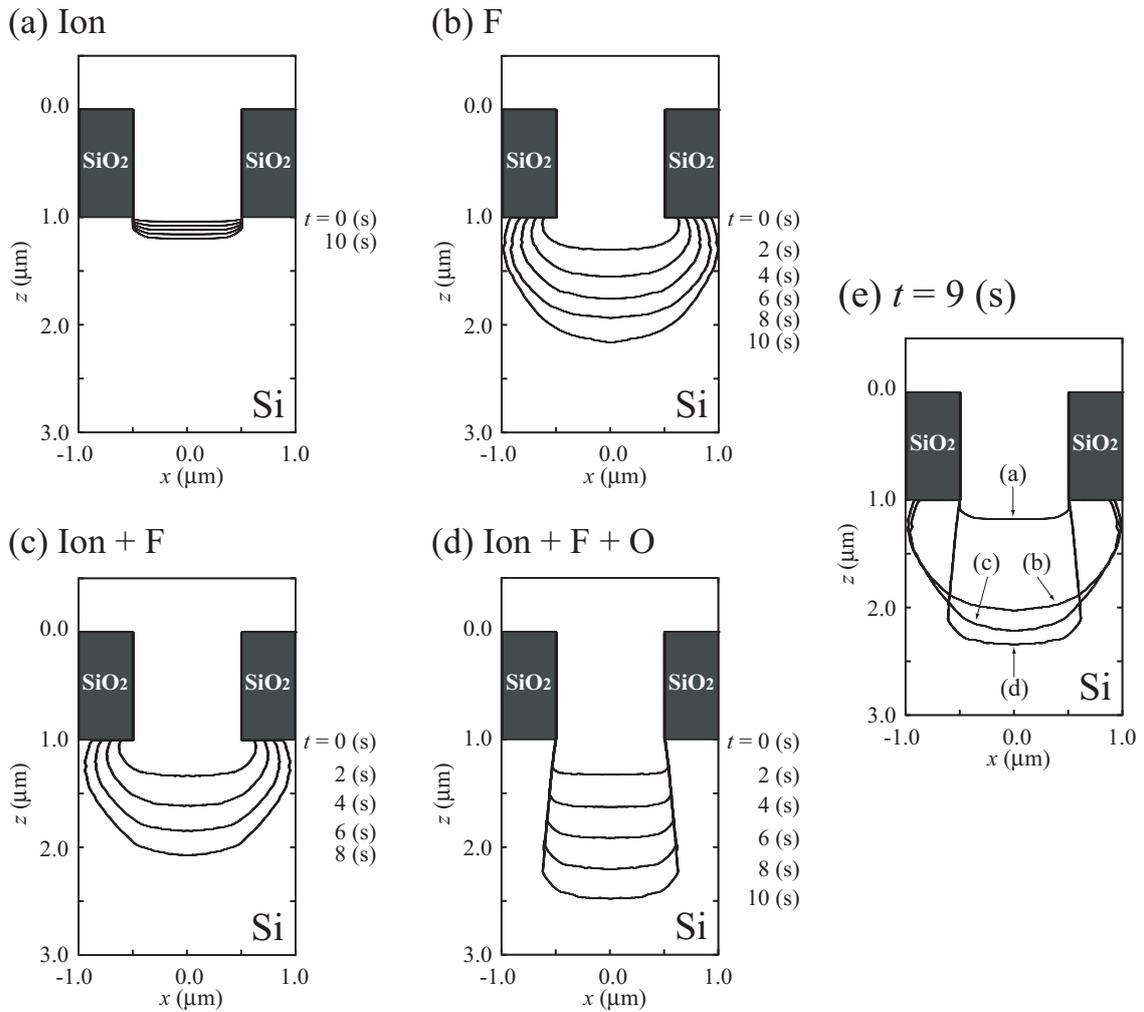


Fig. 5.9: パターン幅 $1 \mu\text{m}$ における粒子種毎の Deep-Si エッチング形状発展 (a) イオンのみ (b) F ラジカルのみ (c) イオンと F ラジカル (d) イオンと F ラジカルおよび O ラジカル (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

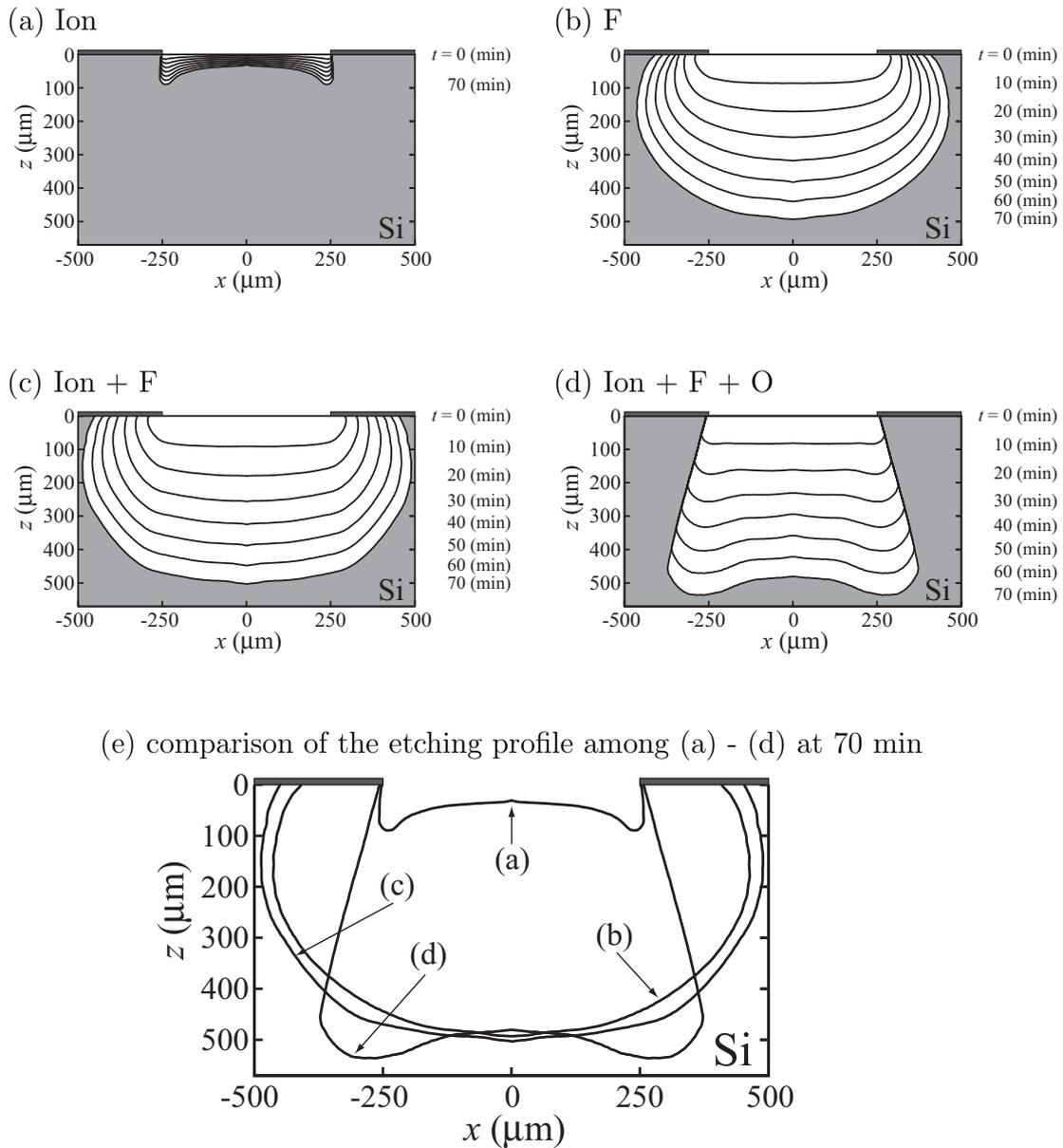


Fig. 5.10: Plasma Molding 存在下におけるパタン幅 $500 \mu\text{m}$ の粒子種毎の Deep-Si エッチング形状発展 (a) イオンのみ (b) F ラジカルのみ (c) イオンと F ラジカル (d) イオンと F ラジカルおよび O ラジカル (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

5.2.2 Deep-Si エッチング形状の SF₆/O₂ 混合比依存性およびガス圧力依存性

これまでに、基本条件として SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の外部条件下における Deep-Si エッチの形状を明らかにしてきた。SF₆/O₂ プラズマによる Deep-Si エッチングでは、イオンによる物理エッチングおよび F ラジカルによる化学エッチング、また、O ラジカルによる保護膜形成によるエッチング抑制の競争仮定のもとでエッチングが進行する。そのため、エッチングの異方性を確保するためには、各々の粒子種フラックスのバランスが、エッチ形状を決定する上で非常に重要となる。これは、SF₆/O₂ の混合比によってコントロールが可能である。加えて、マイクロスケールパタンのエッチング下では、Plasma Molding の影響によるイオン入射角度分布の歪みも考慮しなくてはならない。第4章で明らかにしたように、マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響大小は、パタン幅とシース厚の関係によって決定される。シース厚を変化させる要因の一つとしてガス圧力が挙げられる。プラズマ外部条件としてガス圧力によりプラズマ密度が変化する。このプラズマ密度の変化により、結果的にシース厚をコントロールすることができる。

以上を踏まえ、本節ではこの基本条件に加えて、エッチ形状の SF₆/O₂ 混合比依存性およびガス圧力依存性について考察する。ここで、SF₆/O₂ 混合比は SF₆/O₂ = 50 : 50, 75 : 25, 83 : 17, 90 : 10 の4通り、ガス圧力は 100 mTorr および 300 mTorr とした。

Fig. 5.11 にガス圧力および混合比の関数として、リアクター中央部におけるイオンおよび中性ラジカルのウエハ入射フラックスを示す。外部条件は SF₆/O₂(10, 17, 25, 50%)、ガス圧力 100 mTorr および 300mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) とした。ここで、実線は 100 mTorr、破線は 300 mTorr の場合を表している。プラズマ構造計算 (第3章) より、SF₆/O₂ プラズマ中で支配的である SF₅⁺, O₂⁺ イオンおよび F ラジカル、側壁保護膜形成のための O(³P) のみをプロットしている。また、Si の化学エッチングに寄与する SF₅ ラジカルは、F ラジカルと共に、実効的な F ラジカルフラックス Γ_F^{eff} として取り扱っている。フラックスの SF₆/O₂ の混合比依存性としては、SF₆ および O₂ の割合が大きくなると、それぞれに由来した粒子のフラックスが増加することが確認

できる。よって、 SF_6 の割合が大きくなると化学エッチングが支配的となりエッチ形状は丸みを帯びた bow 形状に、一方、 O_2 の割合が大きくなると保護膜形成によるエッチング抑制効果が増大してエッチ形状がテーパ形状になる。フラックスのガス圧力依存性に注目すると、ガス圧力が 100 mTorr の場合は、300 mTorr に比べて、プラズマ密度が減少するため、圧力が低くなるとウエハ入射フラックスも減少傾向を示している。

Fig. 5.12 に、 SF_6/O_2 (10, 17, 25, 50%)、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の外部条件下でのパタン幅 1 μm における Deep-Si エッチング形状のガス混合比依存性を示す。ここで、本外部条件においてシース厚は 1 mm で、パタン幅 1 μm に比べて十分大きいいため Plasma Molding の影響はないとして計算を行った。ウエハ入射フラックスの混合比依存性 (Fig. 5.11) を見ると、例えば O_2 の割合が 10 % と小さい場合、O ラジカルフラックスは F ラジカルのそれよりも 1 桁以上小さく、そのエッチ形状は主に F ラジカルによって決定される bow 形状となっている (Fig. 5.12(d))。一方、 O_2 の割合が 17, 25 % と大きくなると、O ラジカルフラックスが増大し、側壁保護膜形成によるサイドエッチ抑制の効果が大きくなり (Fig. 5.12(b), (c))、最終的に O_2 の割合が 50 % となるとエッチレートは低下したものの、そのエッチ形状は非常に高い異方性を実現している。

Fig. 5.13 に、同条件においてガス圧力 100 mTorr の場合の、パタン幅 1 μm における Deep-Si エッチング形状のガス混合比依存性を示す。同様に、本外部条件においてシース厚は 2 mm で、パタン幅 1 μm に比べて十分大きいいため Plasma Molding の影響はないとして計算を行った。エッチ形状の混合比依存性は、300 mTorr の結果 (Fig. 5.12) と同様の傾向を示しており、 O_2 の割合が大きくなるに従い、O ラジカルによる側壁保護効果の増大によりサイドエッチが抑制され、異方性の高いエッチ形状を示している。また、 O_2 の割合が 50 % の場合で、300 mTorr (Fig. 5.12(a)) および 100 mTorr (Fig. 5.13(a)) のエッチ形状を比較すると、100 mTorr の場合はエッチングが進行するに従って、底部で広がりを持つエッチ形状となり 300 mTorr よりもエッチ形状の異方性が低下している (Fig. 5.13(a))。これは、Fig. 5.11 に示すように、圧力の低下に伴い F ラジカルと O ラジカルの比が大きくなり、その結果、100 mTorr の場合ではエッチ形状の異方性が、300 mTorr のものに比べて、劣ってしまったと考えられる。

以上を踏まえると、パターン幅が $1\ \mu\text{m}$ でシース厚 1 および $2\ \text{mm}$ に比べて十分小さく、Plasma Molding 効果を見捨てるエッチング領域では、ウエハ入射イオンの速度分布において垂直入射成分が支配的となるため、Deep-Si エッチングにおける形状の異方性は、主に F ラジカルと O ラジカルの比で議論できることが明らかとなった。

マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響下において、エッチ形状の SF_6/O_2 混合比依存性を考察するために、Fig. 5.14 に、 SF_6/O_2 (10, 17, 25, 50%)、ガス圧力 $300\ \text{mTorr}$ 、プラズマ源 (VHF: $100\ \text{MHz}$, $300\ \text{V}$)、バイアス源 (LF: $1\ \text{MHz}$, $100\ \text{V}$) 外部条件下でのパターン幅 $500\ \mu\text{m}$ における Deep-Si エッチング形状発展をガス混合比毎に示す。このとき、本外部条件においてシース厚は $1\ \text{mm}$ で、パターン幅 $500\ \mu\text{m}$ と同程度であるため Plasma Molding の影響は見捨てるできない。前節で考察した Fig. 5.10 の結果と同様に、すべての SF_6/O_2 混合比において Plasma Molding の影響により、エッチングの際、保護膜を除去するイオンにおいて、エッジ部ではウエハの内側から外側に入射する成分が支配的であるため、底部コーナーにおける側壁保護膜の除去が底部中央よりも促進し、特に底部において異常エッチ形状を引き起こす傾向を示している。これより、Plasma Molding 効果が非常に大きいパターン幅 $500\ \mu\text{m}$ の場合には、本研究の外部条件においてはエッチ形状の異方性を確保するのは困難であることが確認された。

Fig. 5.15 に、同条件においてガス圧力 $100\ \text{mTorr}$ の場合の、パターン幅 $500\ \mu\text{m}$ における Deep-Si エッチング形状のガス混合比依存性を示す。 O_2 の割合が $10 \sim 25\%$ の場合 (Fig. 5.15(b), (c), (d)) は、圧力の低下に伴い F ラジカルと O ラジカルの比が大きくなること (Fig. 5.11)、またイオンと F ラジカルのエッチングレートの違いから、F ラジカルによる Si のエッチングが支配的であるため、そのエッチ形状は Plasma Molding の影響を受けずに等方的な傾向を示している。一方で、 O_2 の割合が 50% の場合は、O ラジカルによるサイドエッチ抑制効果が大きくなりエッチ形状の異方性は向上したものの、 $300\ \text{mTorr}$ の場合 (Fig. 5.14) と同様に Plasma Molding 効果による歪んだイオン入射により、底部中央が残り、底部コーナーでエッチングが進行するという特有のエッチング傾向が示された。

以上を踏まえると、パターン幅が $500\ \mu\text{m}$ と大きい場合、ガス圧力が $100\ \text{mTorr}$ および $300\ \text{mTorr}$ (シース厚 $2\ \text{mm}$ および $1\ \text{mm}$) のいずれの場合も、Plasma Molding 効果の影響を大きく受けるため、 SF_6/O_2 の混合比の変化によってエッチ形状の異

方性を確保することは、特に 300 mTorr の高圧下の条件では困難であった。しかし、Fig. 5.14 および Fig. 5.15 に示されているように、エッチング初期の段階 (10 min 以下) ではエッチングの異方性はある程度確保できている。そのため、パターン幅が 500 μm と非常に大きい場合には、バイアスなし、もしくは低バイアスでエッチング工程と側壁保護工程を繰り返しながらエッチングを行う Bosch プロセス [11,12] のような、ガス切り替えプロセスが有効なのではないかと考えられる。

マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響下において、エッチ形状の SF_6/O_2 混合比依存性を考察するために、Fig. 5.16 に、 SF_6/O_2 (10, 17, 25, 50%)、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の外部条件下でのパターン幅 250 μm における Deep-Si エッチング形状発展をガス混合比毎に示す。これまで議論してきた結果と同様に、 O_2 の割合が大きくなるに従いサイドエッチが抑制され (Fig. 5.16(b), (c), (d))、また、 O_2 の割合が 50 % 場合のエッチ形状 (Fig. 5.16(a)) は非常に高い異方性を示しているが、Plasma Molding 効果のためウエハ入射イオンがウエハの内側から外側へ入射する方向へ歪み (Fig. 4.11(e))、底部中央よりも底部コーナーでエッチングがわずかに進行しているのが確認できる。

Fig. 5.17 に、同条件においてガス圧力 100 mTorr の場合の、パターン幅 250 μm における Deep-Si エッチング形状のガス混合比依存性を示す。 O_2 の割合が 10 ~ 25 % の場合 (Fig. 5.17(b), (c), (d)) は、圧力の低下に伴い F ラジカルと O ラジカルの比が大きくなること (Fig. 5.11)、またイオンと F ラジカルのエッチングレートの違いから、F ラジカルによる Si のエッチングが支配的であるため、そのエッチ形状は Plasma Molding の影響を受けずに等方的な傾向を示している。また、用いたイオンフラックス速度分布 (Fig. 4.11(b)) によると、低エネルギー部において若干の歪みがあるものの、速度分布において支配的である高エネルギー部において垂直入射となっており、本条件下においては Plasma Molding の影響はほとんど無視できると考えられる。そのため、 O_2 の割合が 50 % の場合 (Fig. 5.17(a)) は、300 mTorr の形状に比べてサイドエッチが若干進行しているものの、エッチングの異方性が非常に高い形状を得ることができた。

以上を踏まえて、 SF_6/O_2 (10, 17, 25, 50%)、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の外部条件下での、パターン幅 250 μm におけるサイドエッチの大きさと底部平坦

度の SF_6/O_2 混合比およびガス圧力依存性を Fig. 5.18 に示す。実線は 100 mTorr の場合を、破線は 300 mTorr の場合をそれぞれ示している。ここで、エッチ底部の形状はこれまでの結果より、上に凸および下に凸の 2 通りの状況が考えられるが、どちらの場合も絶対値をとって底部の平坦度を評価することとした。これより、 O_2 の混合比が増加することによって、サイドエッチが劇的に抑制されていくが、圧力が低下すると O ラジカルが減少するため (Fig. 5.11)、100 mTorr の場合は 300 mTorr の場合に比べて側壁エッチングがより進行することが分かる。また、 O_2 の割合が 50% の際の底部平坦度に注目すると、300 mTorr の場合の方が底部平坦度が悪化している。これは、300 mTorr の方が 100 mTorr の場合に比べて O ラジカルフラックスが多いため、底部において保護膜によるエッチング抑制効果がより増大する。加えて、300 mTorr の場合はフラックス速度分布の結果 (Fig. 4.11(e)) より、Plasma Molding 効果のためウエハ入射イオンがウエハの内側から外側へ入射する方向へ歪み、底部コーナーにおける側壁保護膜の除去が底部中央よりも促進される。よって、300 mTorr の場合の方が底部平坦度が悪化してしまったと考えられる。

マイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響下において、エッチ形状の SF_6/O_2 混合比およびガス圧力依存性を考察するために、 SF_6/O_2 (10, 17, 25, 50%)、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の外部条件下でのパタン幅 100 μm における Deep-Si エッチング形状発展を示す。Fig. 5.19 は 300 mTorr の場合におけるエッチング形状のガス混合比依存性を、Fig. 5.20 は 100 mTorr の場合におけるエッチング形状のガス混合比依存性をそれぞれ示している。圧力による F ラジカルと O ラジカルの比の相違より、 O_2 の混合比が 10, 17, 25 % のとき、100 mTorr の場合 (Fig. 5.20) はエッチ形状が等方的な傾向を、300 mTorr の場合 (Fig. 5.19) は、 O ラジカルの増加に伴う側壁保護効果の増大により 100 mTorr のエッチ形状よりもサイドエッチが抑制される傾向を示している。また、この条件下では、ウエハ入射イオン速度分布 (Fig. 4.11(a), (e)) で示したように、ガス圧力が 100 mTorr および 300 mTorr (シース厚 2 mm および 1 mm) のいずれの場合も、イオンの角度分布が低エネルギー部で歪んでいるものの、高エネルギー部における垂直入射成分が支配的であるため、ウエハへ入射するイオンがマイクロスケールパタンの存在による Plasma Molding の影響はほとんど無視することができる。従って、 O_2

の混合比が 50 % の場合、本条件下では 100 mTorr、300 mTorr のいずれのエッチ形状も高い異方性を示している。

最後に、 SF_6/O_2 (10, 17, 25, 50%)、ガス圧力 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100 MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の外部条件下で、パターン幅 50 μm における Deep-Si エッチングの SF_6/O_2 混合比およびガス圧力依存性を示す。Fig. 5.21 は 300 mTorr の場合におけるエッチング形状のガス混合比依存性を、Fig. 5.22 は 100 mTorr の場合におけるエッチング形状のガス混合比依存性をそれぞれ示している。先のプラズマ構造計算より、ガス圧力が 100 mTorr の場合はシース厚が 2 mm、ガス圧力が 300 mTorr の場合は 1 mm である。パターン幅 50 μm の本条件下では、第 4 章で考察した (4.6) 式で示されるパターン幅とシース厚の関係を満足するため、Plasma Molding によるイオン入射角度の歪みの影響を無視することができる。そのため、Plasma Molding の影響が存在しないパターン幅 1 μm の場合の速度分布 (Fig. 4.9(a)) と同様に、イオンフラックス速度分布はウエハに対して垂直入射の成分が支配的となる。したがって、O ラジカルが Si ウエハ上に形成する側壁保護膜が十分に機能する O_2 50 % の条件下では 100 mTorr および 300 mTorr のどちらの条件下でも高い異方性を示すエッチ形状となった (Fig. 5.21(a), Fig. 5.22(a))。

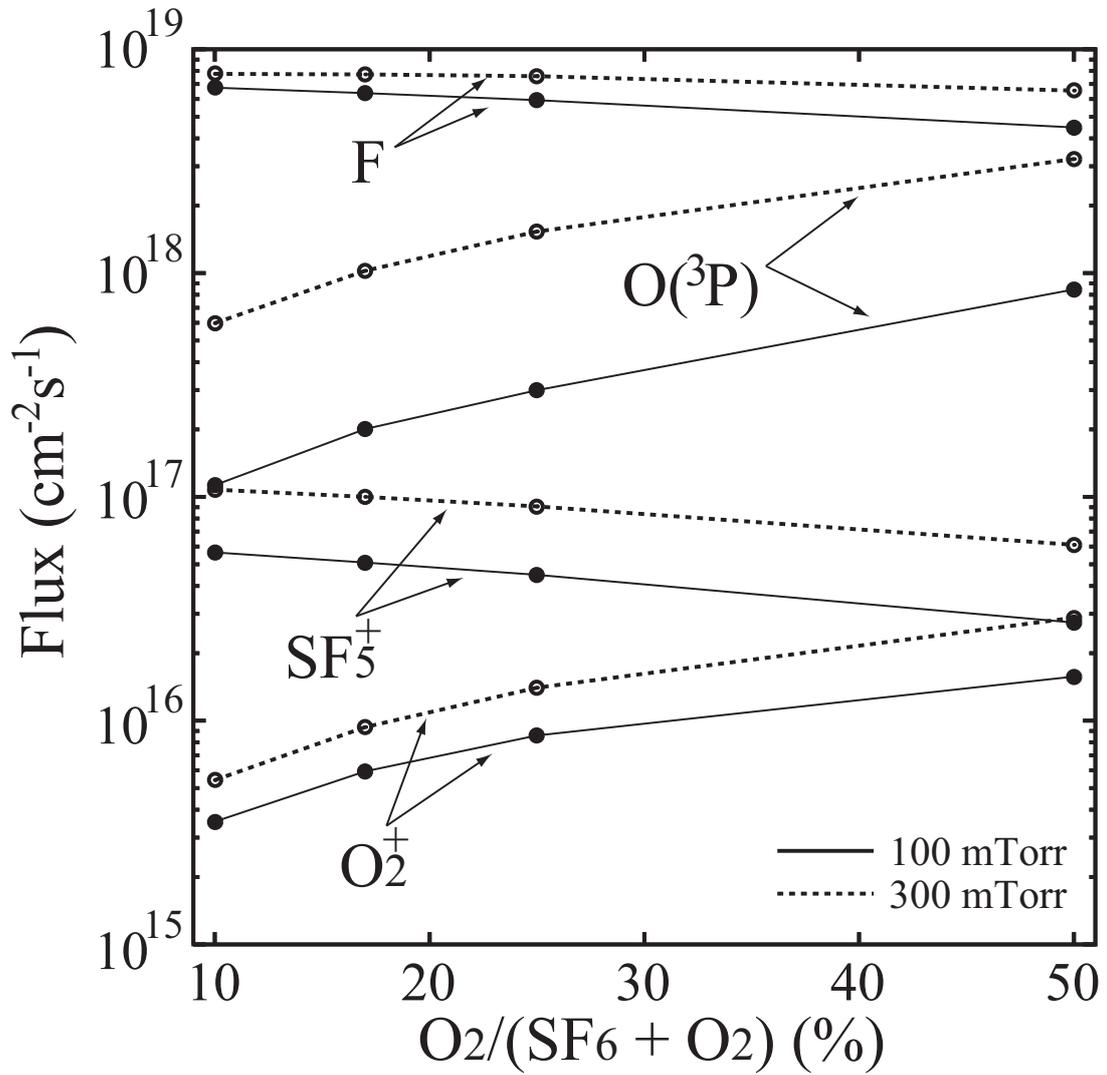


Fig. 5.11: リアクター中央部におけるウエハ入射フラックスの SF_6/O_2 混合比およびガス圧力依存性 (実線) 100 mTorr (破線) 300 mTorr。 SF_6/O_2 (10, 17, 25, 50%) 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

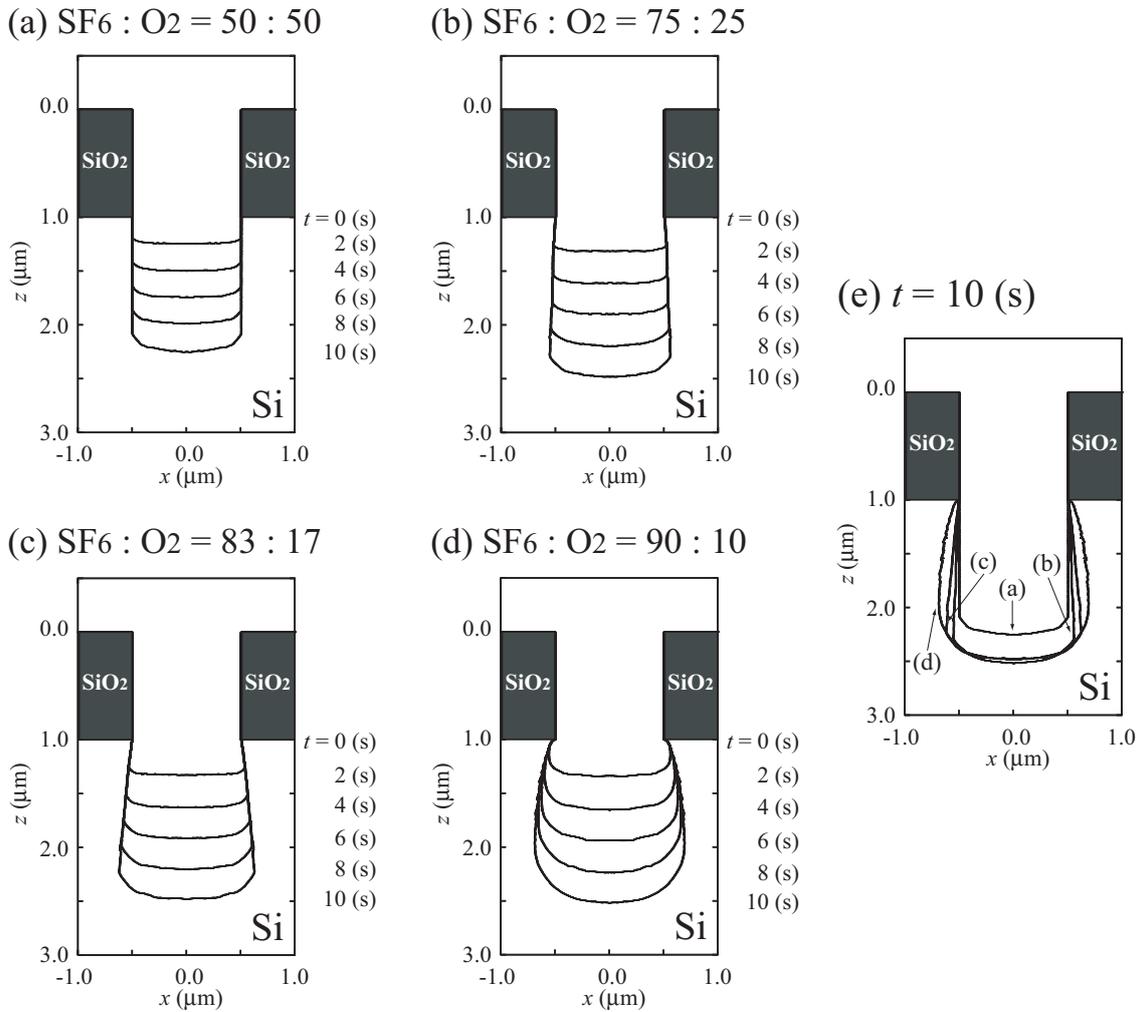


Fig. 5.12: パターン幅 1 μm における Deep-Si エッチング形状発展の SF₆/O₂ 混合比依存性 (a) SF₆ : O₂ = 50 : 50 (b) 75 : 25 (c) 83 : 17 (d) 90 : 10 (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

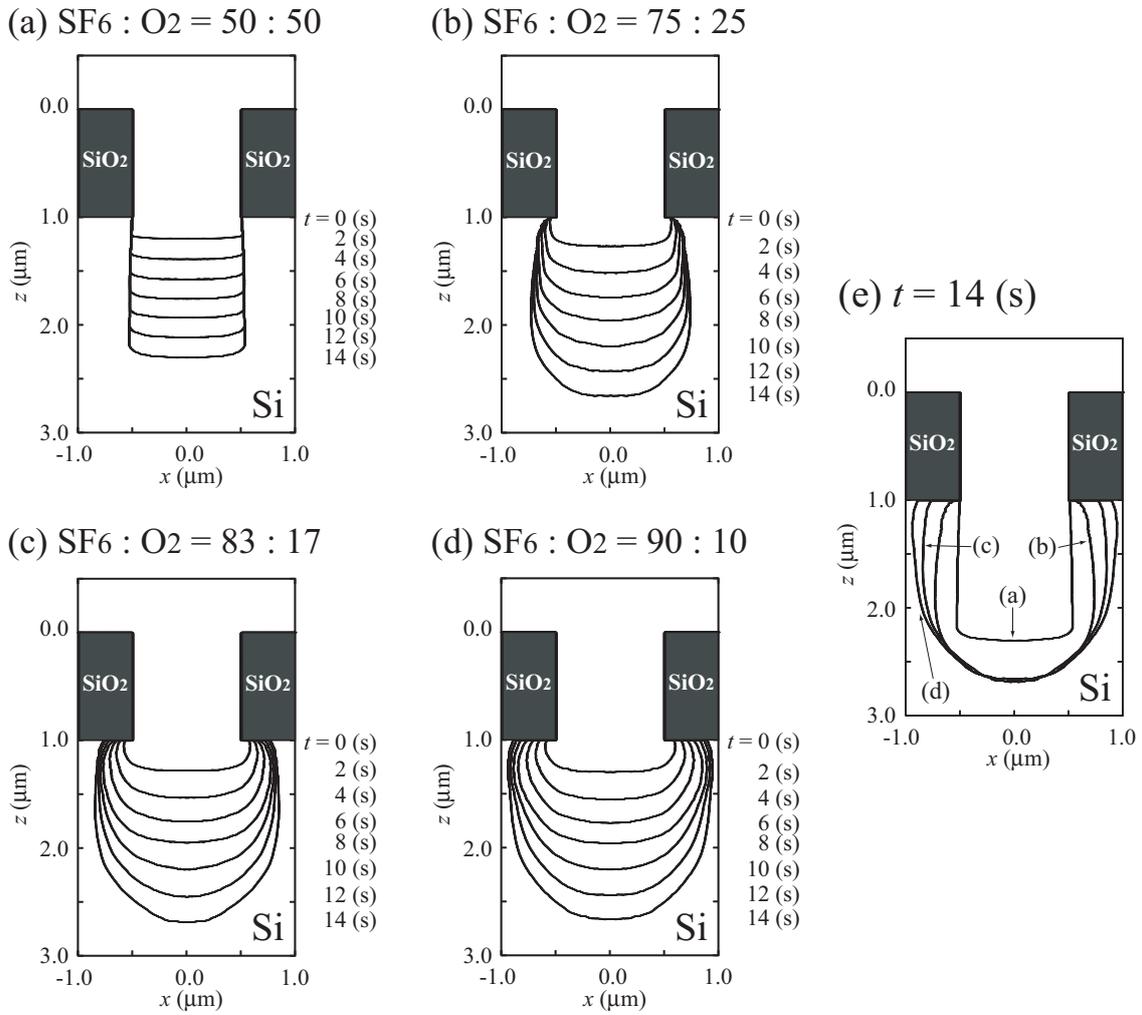


Fig. 5.13: パターン幅 1 μm における Deep-Si エッチング形状発展の SF₆/O₂ 混合比依存性 (a) SF₆ : O₂ = 50 : 50 (b) 75 : 25 (c) 83 : 17 (d) 90 : 10 (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。SF₆(83%)/O₂ 100 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

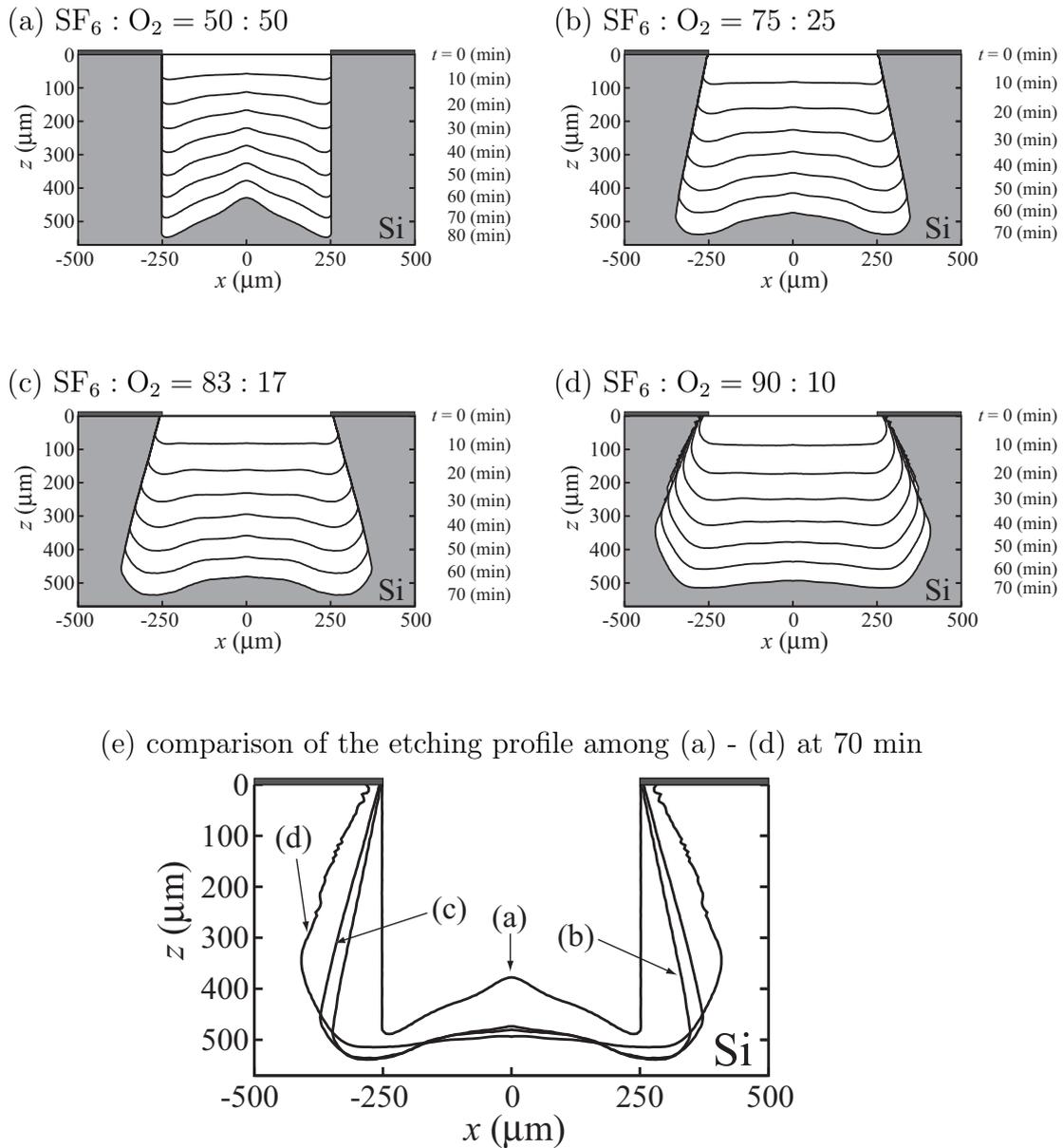


Fig. 5.14: Plasma Molding 存在下におけるパターン幅 $500 \mu\text{m}$ の Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混合比依存性 (a) $\text{SF}_6 : \text{O}_2 = 50 : 50$ (b) $75 : 25$ (c) $83 : 17$ (d) $90 : 10$ (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

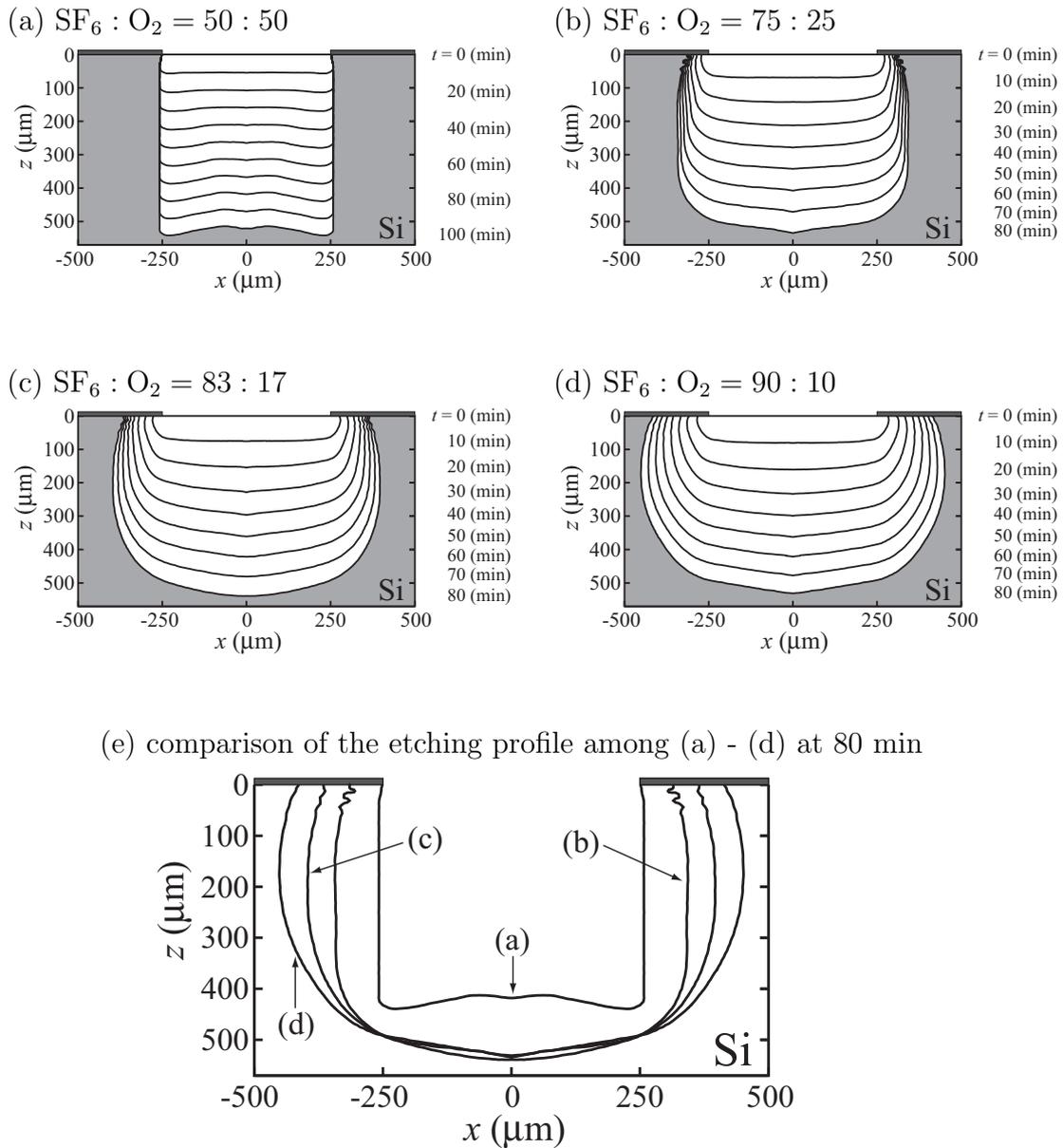


Fig. 5.15: Plasma Molding 存在下におけるパタン幅 $500 \mu\text{m}$ の Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混合比依存性 (a) $\text{SF}_6 : \text{O}_2 = 50 : 50$ (b) $75 : 25$ (c) $83 : 17$ (d) $90 : 10$ (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 100 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

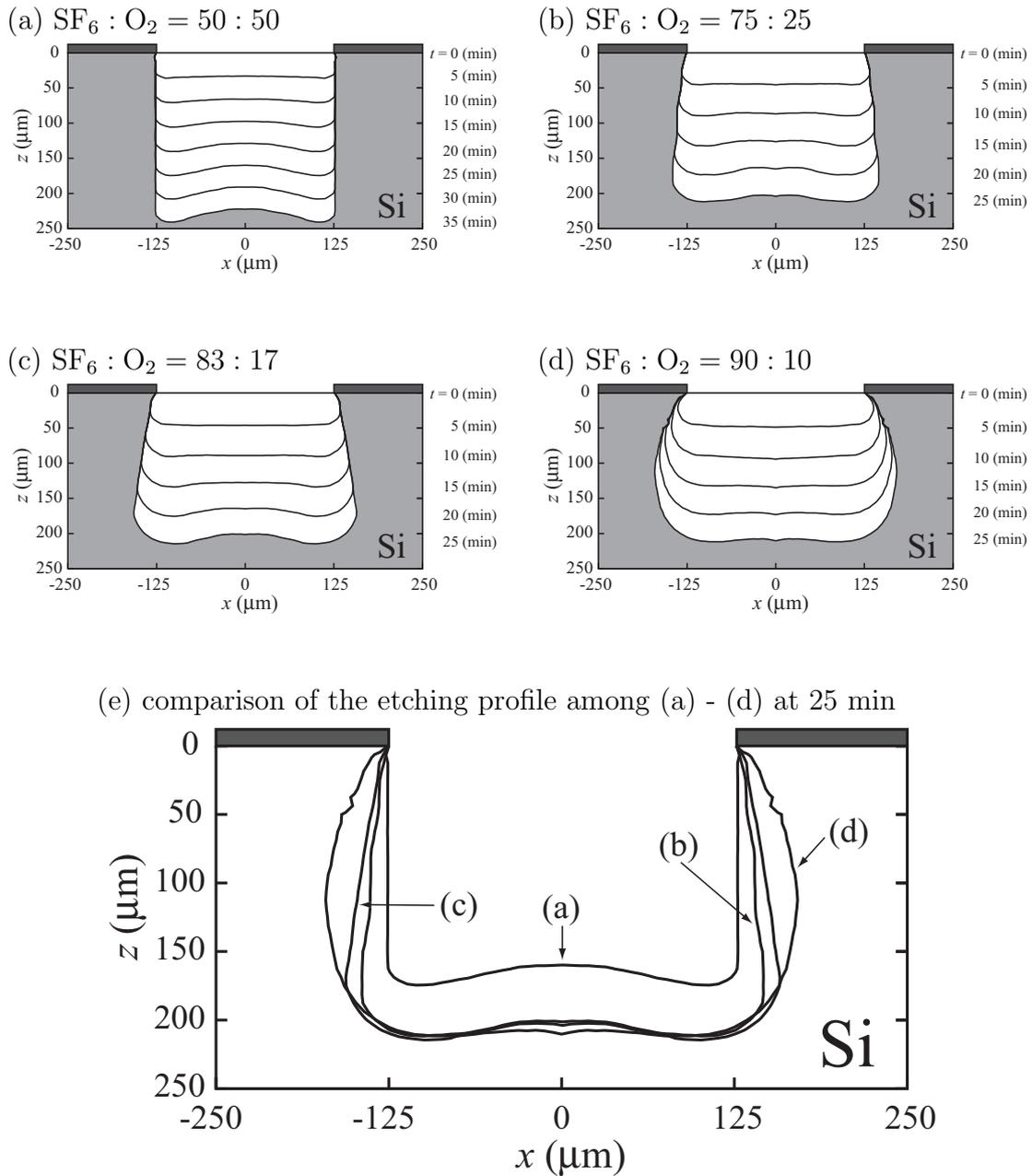


Fig. 5.16: Plasma Molding 存在下におけるパターン幅 250 μm の Deep-Si エッチング形状発展の SF₆/O₂ 混合比依存性 (a) SF₆ : O₂ = 50 : 50 (b) 75 : 25 (c) 83 : 17 (d) 90 : 10 (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。SF₆(83%)/O₂ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

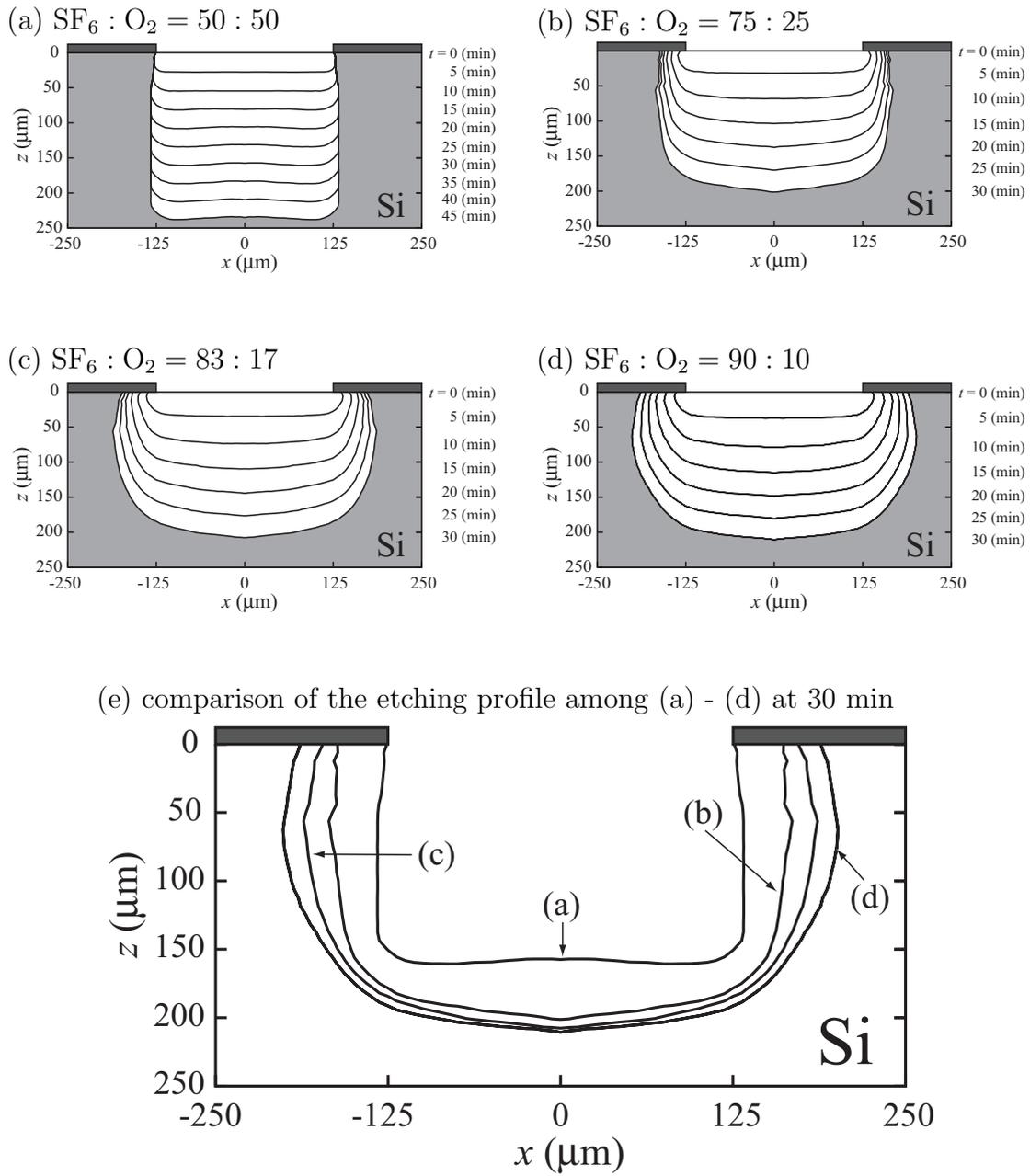


Fig. 5.17: Plasma Molding 存在下におけるパターン幅 250 μm の Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混合比依存性 (a) $\text{SF}_6 : \text{O}_2 = 50 : 50$ (b) $75 : 25$ (c) $83 : 17$ (d) $90 : 10$ (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 100 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

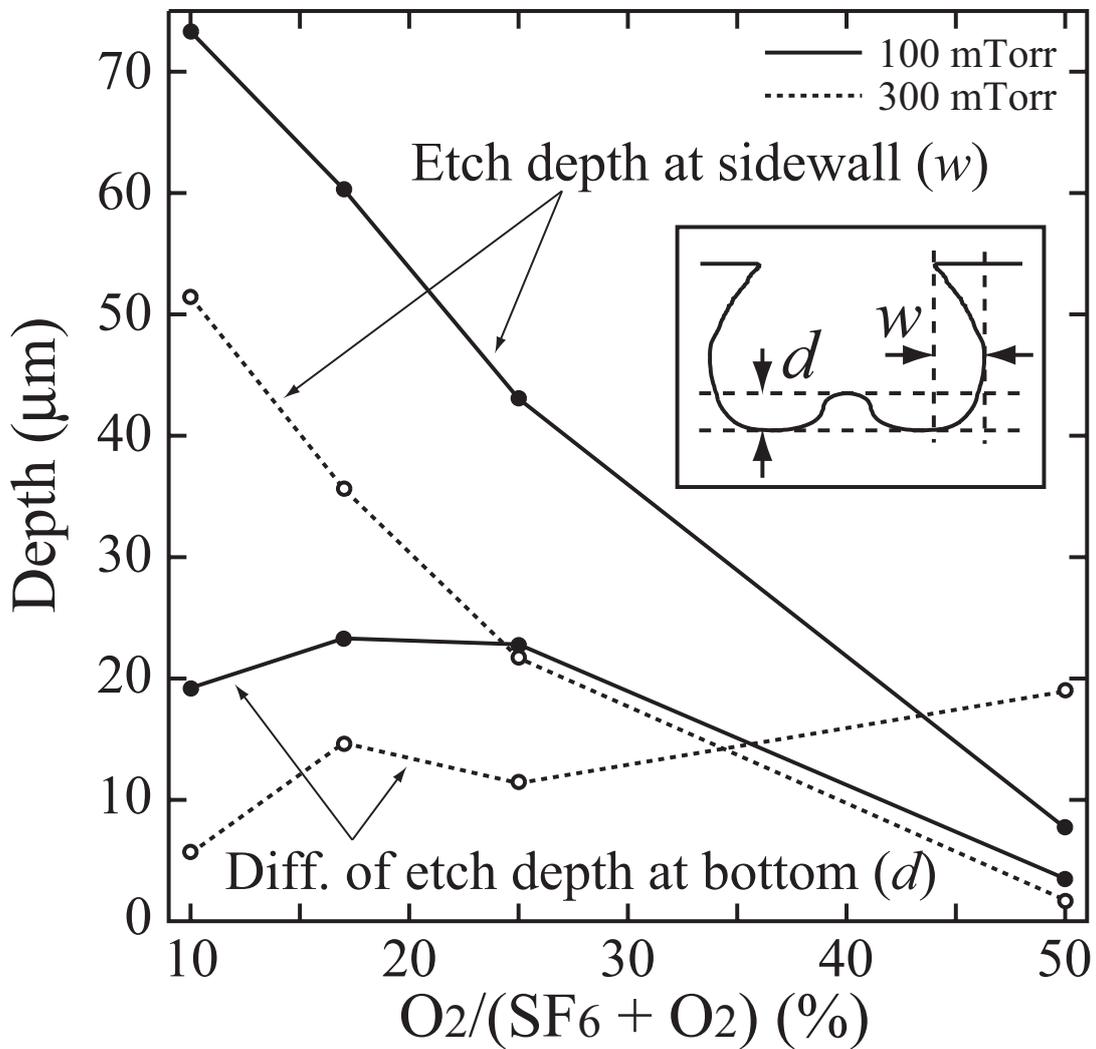


Fig. 5.18: パターン幅 $250 \mu\text{m}$ におけるサイドエッチの大きさと底部平坦度の SF_6/O_2 混合比およびガス圧力依存性 (実線) 100 mTorr (破線) 300 mTorr。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 100 mTorr および 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

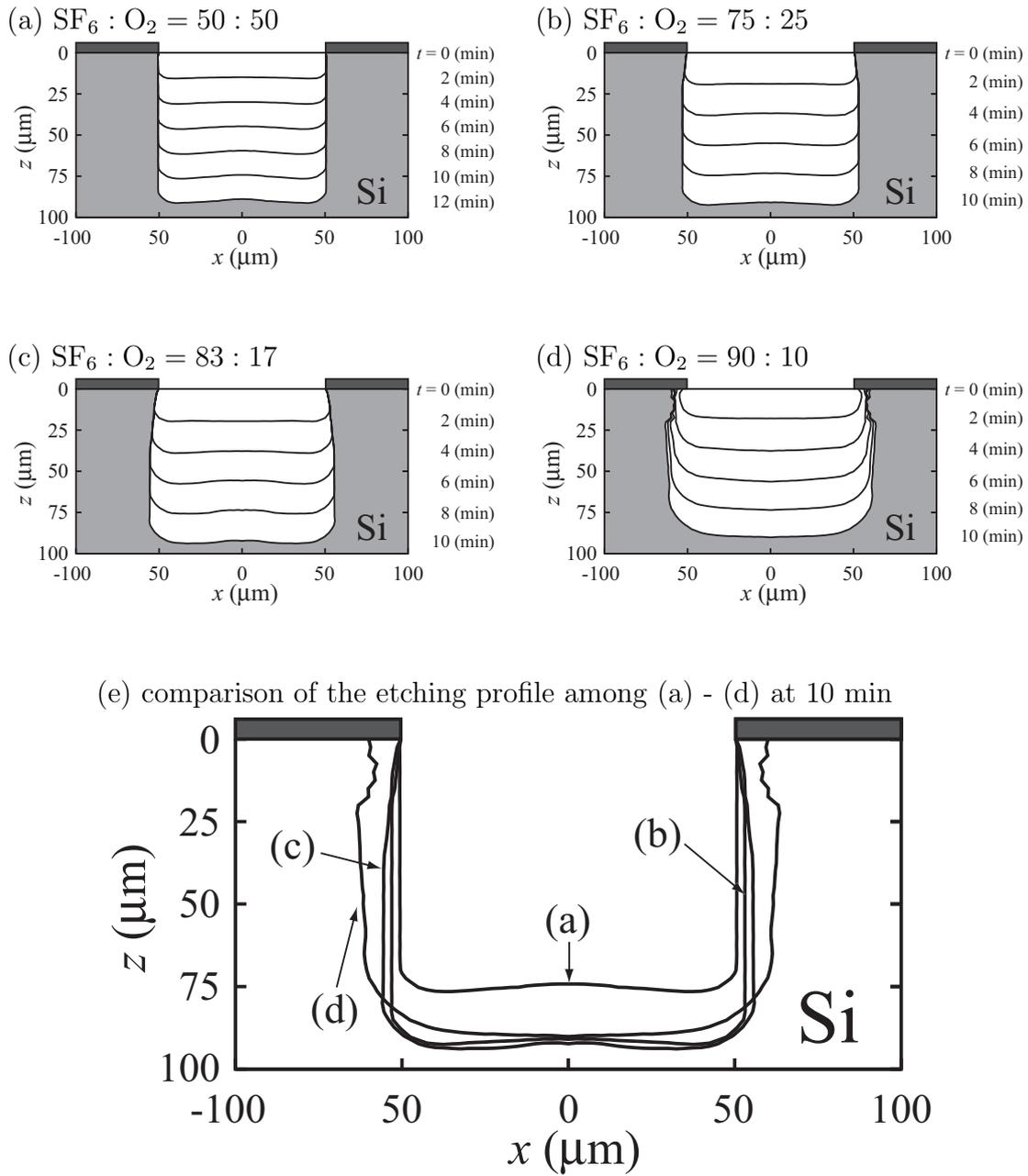


Fig. 5.19: Plasma Molded 存在下におけるパターン幅 100 μm の Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混合比依存性 (a) $\text{SF}_6 : \text{O}_2 = 50 : 50$ (b) $75 : 25$ (c) $83 : 17$ (d) $90 : 10$ (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

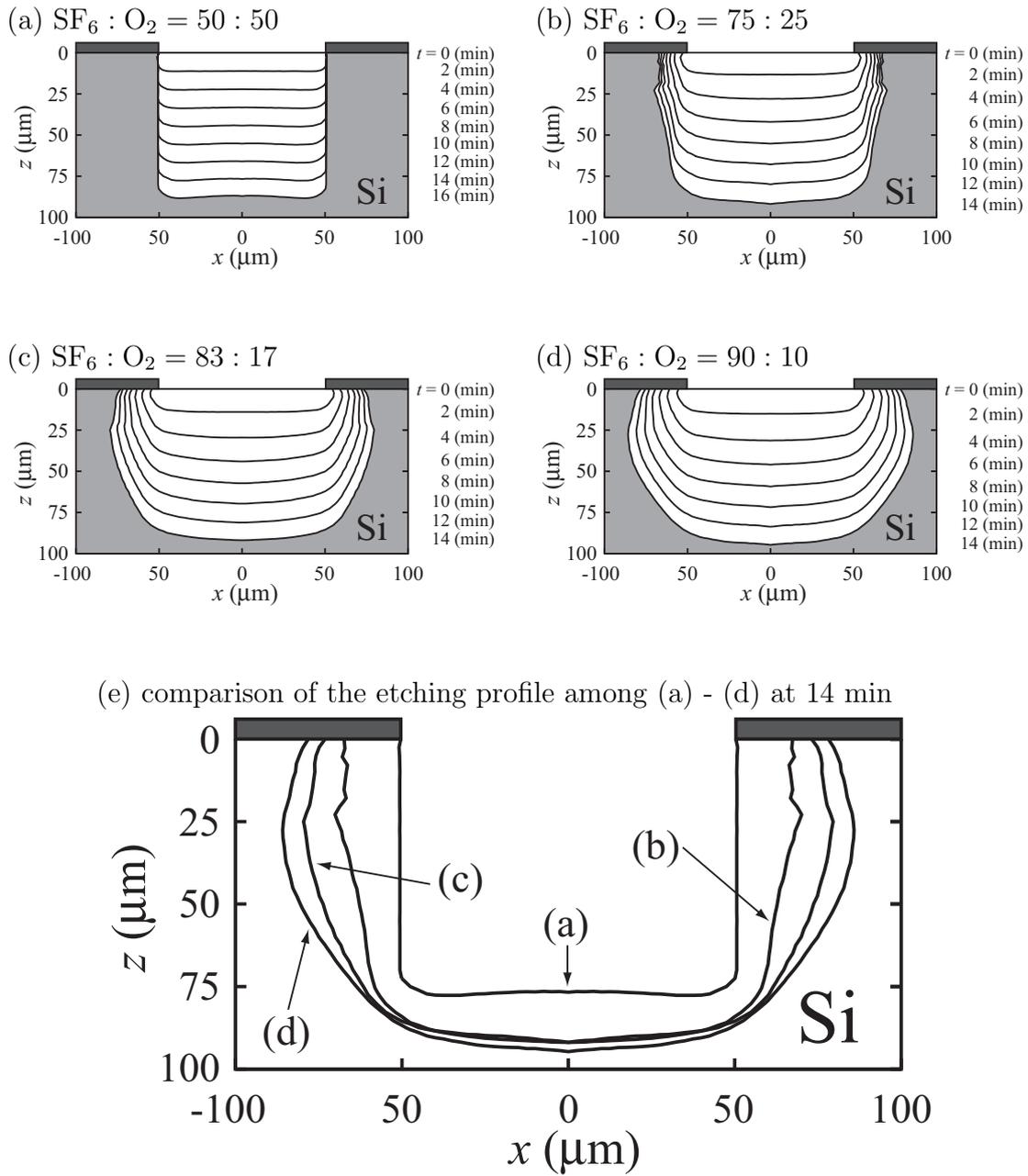


Fig. 5.20: Plasma Molding 存在下におけるパターン幅 100 μm の Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混合比依存性 (a) $\text{SF}_6 : \text{O}_2 = 50 : 50$ (b) $75 : 25$ (c) $83 : 17$ (d) $90 : 10$ (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 100 mTorr、プラズマ源 100 MHz、300 V、バイアス源 1 MHz、100 V。

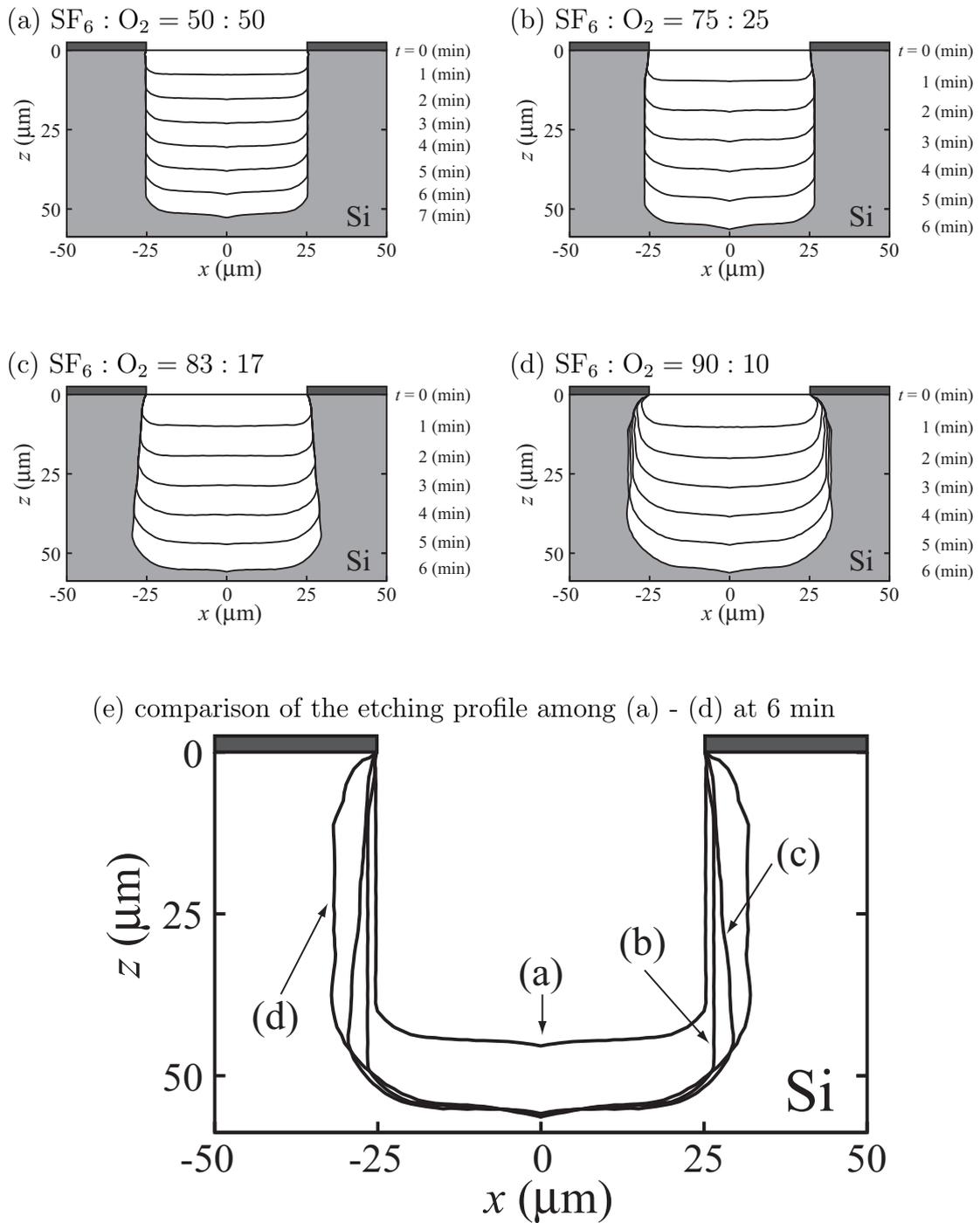


Fig. 5.21: パターン幅 50 μm における Deep-Si エッチング形状発展の SF_6/O_2 混合比依存性 (a) $\text{SF}_6 : \text{O}_2 = 50 : 50$ (b) 75 : 25 (c) 83 : 17 (d) 90 : 10 (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。 $\text{SF}_6(83\%)/\text{O}_2$ 300 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

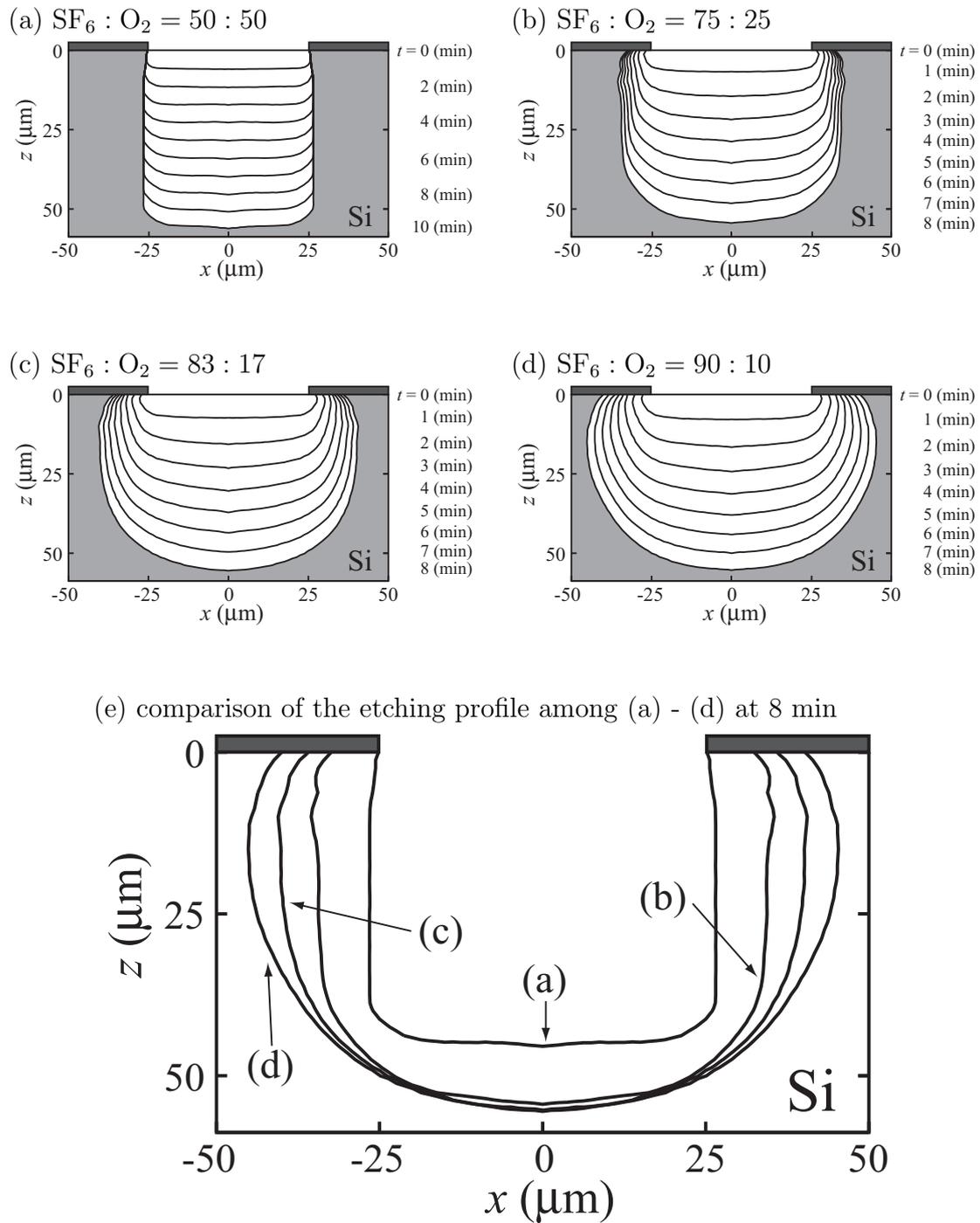


Fig. 5.22: パターン幅 50 μm における Deep-Si エッチング形状発展の SF₆/O₂ 混合比依存性 (a) SF₆ : O₂ = 50 : 50 (b) 75 : 25 (c) 83 : 17 (d) 90 : 10 (e) (a)-(d) のエッチング形状の比較。SF₆(83%)/O₂ 100 mTorr、プラズマ源 100 MHz, 300 V、バイアス源 1 MHz, 100 V。

5.3 SF₆/O₂ 2f-CCP による Deep-Si エッチングに関する考察

本研究では、Plasma Molding の影響をシース厚とパタン幅の関係から定量的に考察し (第 4 章)、Plasma Molding 存在下における Deep-Si エッチング形状を、SF₆/O₂ 混合比、ガス圧力、パタン幅の関数として考察した。本研究のシミュレーション結果より、Deep-Si エッチング形状におけるエッチング異方性の条件は以下のように大別される (Fig 5.23)。

- Plasma Molding が存在しない場合、ウエハ入射イオン速度分布は垂直入射が支配的となるため、エッチ形状は F と O ラジカルの比で議論できる。
- Plasma Molding 存在下で、パタン幅が非常に大きく外部条件で異方性を確保できない場合は、Bosch プロセスのようなガス切り替えプロセスが有効。
- Plasma Molding 存在下かつ外部条件で異方性を確保できる場合、混合ガスを用いた単一のプロセスで深掘りエッチングが可能となる。

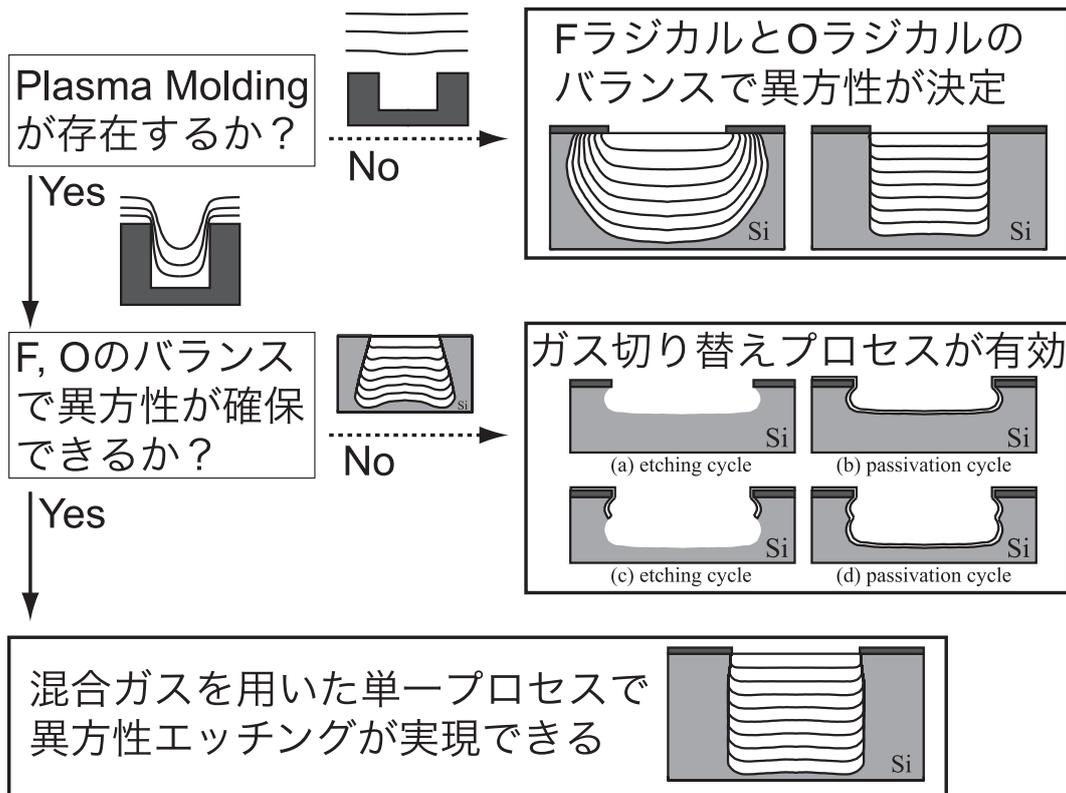


Fig. 5.23: SF₆/O₂ による Si 深掘りエッチ形状に関する考察

5.4 まとめ

本章では、イオンによる物理エッチングおよびFラジカルによる化学エッチング、また、Oラジカルによる保護膜形成過程を考慮したエッチングモデルに加えて、マイクロスケールパタン存在下におけるPlasma Moldingの影響を考慮した、Deep-Siエッチングのための新しいモデルを構築した。このモデルを基にしてレベルセット法を用いてDeep-Siエッチングの形状発展シミュレーションを行い、エッチ形状の粒子種毎の比較および、 SF_6/O_2 混合比・ガス圧力依存性を明らかにした。

- 粒子種毎のエッチング形状シミュレーションの結果より、Plasma Molding 効果を見捨てる領域では、ウエハ入射イオンの速度分布において垂直入射成分が支配的となるため、Deep-Siエッチングにおける形状の異方性は、主にFラジカルとOラジカルの比で議論できることが明らかとなった。
また、Plasma Molding 存在下においては、エッチングの際、保護膜を除去するイオンにおいて、エッジ部ではウエハの内側から外側に入射する成分が支配的であるため、底部コーナーにおける側壁保護膜の除去が底部中央よりも促進し、特に底部において異常エッチ形状を引き起こすことを明らかにした。
- SF_6/O_2 混合比依存性の結果より、 SF_6 および O_2 の割合が大きくなると、それぞれに由来した粒子のフラックスが増加する。よって、 SF_6 の割合が大きくなると化学エッチングが支配的となりエッチ形状は丸みを帯びた bow 形状に、一方、 O_2 の割合が大きくなると保護膜形成によるエッチング抑制効果が増大してエッチ形状がテーパー形状に近づく。
- O_2 の混合比が増加することによって、サイドエッチが劇的に抑制されていくが、圧力が低下するとOラジカルが減少するため、低圧の場合は高圧の場合に比べて側壁エッチングがより進行する。一方、高圧下では、側壁に加えて底部において保護膜によるエッチング抑制効果がより増大する。加えて高圧の場合はシース厚が薄いため、低圧の場合よりもPlasma Molding 効果の影響を受けやすくイオンフラックス速度分布においてウエハ入射イオンがウエハの内側から外側へ入射する方向へより歪み、底部コーナーにおける側壁保護膜の除去が底部中央よりも促進される。すなわち、高圧の条件下の方が底部平坦度が悪化してしまう場合が存在することを示した。

第 6 章 結論

本研究では、プラズマデザインツール VicAddress をマルチスケール時空間に拡張し、①プラズマリアクター全域におけるプラズマの 2 次元時空間構造のモデリング、②シリコンウエハ上に仮定したパタン近傍のプラズマ構造の詳細な計算、③ウエハ入射イオン速度分布の計算、④Deep-Si エッチング形状シミュレーション、と空間・時間スケールの大きく異なる stiff な系を段階的に計算する手法を開発した。これを用いて、本研究では、2f-CCP エッチャーを用いた Deep-Si エッチングプロセスにおける、ウエハ上の大規模パターン形状とプラズマインターフェース構造の相関および Plasma Molding 存在下における Deep-Si エッチング形状の数値シミュレーションを行った。

6.1 SF₆/O₂ 2f-CCP のモデリング

MEMS 加工などの Deep-Si エッチングで広く用いられている SF₆/O₂ 2f-CCP のプラズマ 2 次元時空間構造を、SF₆(83%)/O₂、ガス圧力 300 mTorr、プラズマ源 (VHF: 100MHz, 300 V)、バイアス源 (LF: 1 MHz, 100 V) の場合を基本条件として計算して、その内部構造について考察した。

本研究の外部条件下では、主に正イオン (SF₅⁺, O₂⁺) と負イオン (F⁻, SF₆⁻, O⁻) によってプラズマが維持されており、 $n_p \sim n_n \gg n_e$ の関係を満たす典型的な負イオンプラズマの特徴を示し、その数密度は 10^{11} cm^{-3} のオーダーとなった。また、中性ラジカル種として、F, SF₅, O(³P) が支配的であり、そのオーダーは 10^{14} cm^{-3} となった。また、高圧力で高密度プラズマが形成されているため、シース厚は 1 mm 程度と薄く、低周波 1 周期時間平均の空間ポテンシャル分布より、DC 自己バイアス電圧は -29.5 V と小さい値を示した。ウエハへの入射フラックス径方向分布より、本研究の外部条件下では Si のエッチングに最も寄与するのは SF₅⁺ および O₂⁺、そして、F および SF₅ ラジカルであり、SiO_xF_y からなる側壁保護膜を形成するのは主に酸素原子 O(³P) であることが明らかとなった。また、そのオーダーは正イオンで $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、中性ラジカルフラックスはそれよりも二桁程度大きい $10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となり、計算結果はエッチングプロセスに際して妥当な値を示した。

6.2 マイクロスケールパタン近傍のプラズマ構造シミュレーション

マイクロスケールオーダのホールパタンとプラズマインターフェース構造の相関 (Plasma Molding 効果) を明らかにするために、人工的なホールパタンを Si ウエハ上に仮定して、その近傍のプラズマ構造を再計算するという手法を開発し、ホールパタン近傍のプラズマ構造およびウエハ入射イオンフラックス速度分布について考察した。

ホール直径がシース厚より十分大きい場合は Plasma Molding の影響により、ポテンシャル分布がホール形状に沿った形となり、バルクプラズマ領域がパタン近傍へシフトしていく。一方、ホール直径がシース厚と同程度および、やや小さい場合はホールパタン近傍のみで Plasma Molding の影響を受けてポテンシャル分布が歪む。また、同一のホール直径において、ホール深さが深くなるに従って、ホール底部でポテンシャルの等電位面の間隔が広がる。すなわち、ホールパタン底部の電界が減少していく。一方、ホールエッジ部ではエッジ効果により電界が増大する。ホールパタン上部のポテンシャル分布においては、Plasma Molding の深さ依存性はほとんど見られず、Plasma Molding 効果の有無はホール深さよりもホール直径に強く依存していることが明らかになった。

ウエハ入射イオンフラックス速度分布は、ホールパタン中央部においては低エネルギー部の角度分布に若干の広がりがあるものの垂直入射成分が支配的な分布を、ホールパタンエッジ部においては低エネルギー部で角度分布が大きく歪み、高エネルギー部においてウエハに対して内側から外側へ入射する方向へ速度分布がシフトしていることが分かった。また、ウエハ入射イオンフラックス速度分布のパタン幅依存性の結果より、Plasma Molding が無視できる領域として、ガス圧力 100 mTorr でシース厚 2 mm の条件下ではホール直径が 250 μm の場合、ガス圧力 300 mTorr でシース厚 1 mm の条件下ではホール直径が 100 μm の場合であることを明らかにした。これより、ホール半径を $l(= 2r)$ 、シース厚を L_{sh} としたとき、

$$\frac{L_{sh}}{l} \gtrsim 10$$

の関係を満たすとき Plasma Molding の影響を無視できることを明らかにした。

6.3 Deep-Si エッチングの形状発展シミュレーション

イオンによる物理エッチングおよびFラジカルによる化学エッチング、また、Oラジカルによる保護膜形成過程を考慮したエッチングモデルに加えて、マイクロスケールパタン存在下におけるPlasma Moldingの影響を考慮した、Deep-Si エッチングのための新しいモデルを構築した。このモデルを基にしてレベルセット法を用いてDeep-Si エッチングの形状発展シミュレーションを行い、エッチ形状の粒子種毎の比較および、 SF_6/O_2 混合比・ガス圧力依存性を明らかにした。

粒子種毎のエッチング形状シミュレーションの結果より、Plasma Moding 効果を見捨てる領域では、ウエハ入射イオンの速度分布において垂直入射成分が支配的となるため、Deep-Si エッチングにおける形状の異方性は、主にFラジカルとOラジカルの比で議論できることが明らかとなった。また、Plasma Molding 存在下においては、エッチングの際、保護膜を除去するイオンにおいて、エッジ部ではウエハの内側から外側に入射する成分が支配的であるため、底部コーナーにおける側壁保護膜の除去が底部中央よりも促進し、特に底部において異常エッチ形状を引き起こすことを明らかにした。

SF_6/O_2 混合比依存性の結果より、 SF_6 および O_2 の割合が大きくなると、それぞれに由来した粒子のフラックスが増加する。よって、 SF_6 の割合が大きくなると化学エッチングが支配的となりエッチ形状は丸みを帯びた bow 形状に、一方、 O_2 の割合が大きくなると保護膜形成によるエッチング抑制効果が増大してエッチ形状がテーパ形状に近づく。 O_2 の混合比が増加することによって、サイドエッチが劇的に抑制されていくが、圧力が低下するとOラジカルが減少するため、低圧の場合は高圧の場合に比べて側壁エッチングがより進行する。また、高圧下では、側壁に加えて底部において保護膜によるエッチング抑制効果がより増大する。加えて、高圧の場合はシース厚が薄いため、低圧の場合よりもPlasma Molding 効果の影響を受けやすくイオンフラックス速度分布においてウエハ入射イオンがウエハの内側から外側へ入射する方向へより歪み、底部コーナーにおける側壁保護膜の除去が底部中央よりも促進される。すなわち、高圧の条件下の方が底部平坦度が悪化してしまう場合が存在することを示した。

6.4 むすび

本研究では、マイクロスケールパタン近傍におけるプラズマ構造の計算手法、また、Deep-Si エッチングの表面の扱いについて提案・構築した。そして、本モデルを用いて Deep-Si エッチング時におけるプラズマ構造とウエハ上のパタン形状との相関、および Plasma Molding がエッチング形状に及ぼす影響について論じた。基礎データや計算過程、計算環境の欠如などの原因により、完全な成果とは言えないものの、本研究の成果は Deep-Si エッチング時に生じる問題点や改善策を示唆している有意義なものであり、同プロセスに携わる現実の生産現場のプロセスエンジニアや装置設計者に対してプロセス最適化の指針になることを願う。今後、数値シミュレーションを用いた深掘りエッチングにおける研究の展望としては、反応種(イオン、ラジカル種)による表面エッチングレート計算モデルの更なる最適化、Si 以外の材料(SiO_2 等)における深掘りプロセスのシミュレーションモデル構築等が挙げられる。これらを実現するための妥当な数値モデルの構築には、実験によるデータベース(衝突断面積、プラズマ構造の診断、ラジカル種の表面反応係数、エッチングイールド、エッチング表面解析... 等)の構築が必要不可欠であり、こうした基礎研究をベースにプラズマプロセスに対する知見を得ることが重要であると考えられる。

参考文献

- [1] I. W. Rangelow and Hans Löschner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2394 (1995).
- [2] 第15回プラズマエレクトロニクス講習会「プラズマの基礎と応用最前線」— ULSIからフォトリソグラフィ, MEMS, ナノチューブ, プラズマイオン注入, 環境まで—, (応用物理学会 プラズマエレクトロニクス分科会, 2004), pp. 76-95.
- [3] 第16回プラズマエレクトロニクス講習会「実践的プラズマプロセス構築のための基礎と応用最前線」 — ULSI からカーボン配線, MEMS, 大気圧プラズマまで —, (応用物理学会 プラズマエレクトロニクス分科会, 2005), pp. 76-97.
- [4] 北原時雄, 石川雄一, マイクロマシン技術と応用 *Technologies and Applications of Micromachine*, (シーエムシー出版, 2002).
- [5] T. M. Mayer, J. S. Logan, L. B. Zeilinski, and G. C. Schwartz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1734 (1978).
- [6] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys* **52**, 3633 (1981).
- [7] V. M. Donnelly and D. L. Flamm, *Solid State Technol.* **24**, 161 (1981).
- [8] J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Appl. Phys* **50**, 3189 (1979).
- [9] E. A. Ogryzlo, D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys* **67**, 3115 (1990).
- [10] W. C. Tian, J. W. Weigold, and S. W. Pang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1890 (2000).
- [11] F. Laermer and A. Schilp: US Patent 5501893, German Patent DE4241045 .
- [12] Y.-J. Yang, W.-C. Kuo, and K.-C. Fan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 305 (2006).

-
- [13] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai, and T. Kure, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 796 (1991).
- [14] M. J. de Boer, J. G. E. (Han) Gardeniers, H. V. Jansen, E. Smulders, M.-J. Gilde, G. Roelofs, J. N. Sasserath, and M. Elwenspoek, *J. Microelectrom. sys.* **11**, 386 (2002).
- [15] R. Toda, K. Minami, and M. Esashi, *Sens. Actuator A: Phys.* **66**, 268 (1998).
- [16] S. A. McAuley, H. Ashraf, L. Atabo, A. Chambers, S. Hall, J. Hopkins, and G. Nicholls, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2769 (2001).
- [17] W. Chen, K. Sugita, Y. Morikawa, S. Yasunami, T. Hayashi, and T. Uchida, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2936 (2001).
- [18] A. K. Paul, A. K. Dimri, and R.P. Bajpai, *Vacuum* **68**, 191 (2003).
- [19] 江刺正喜, 藤田博之, 五十嵐伊勢美, 杉山進, *マイクロマシーニングとマイクロメカトロニクス*, (培風館, 1992).
- [20] K. E. Petersen, *Proc. IEEE* **70**, 420 (1982).
- [21] D. Kim and D. J. Economou, *J. Vac. Sci. Technol B* **21**, 1248 (2003).
- [22] D. Kim, D. J. Economou, J. R. Woodworth and P. A. Miller, R. J. Shul, B. P. Aragon, T. W. Hamilton, and C. G. Willison, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31**, 691 (2003).
- [23] K. Hara, Y. Kurashima, N. Hashimoto, K. Matsui, Y. Matsuo, I. Miyazawa, T. Kobayashi, Y. Yokoyama, and M. Fukazawa, *IEEE Trans. Adv. Packag.* **28**, 367 (2005).
- [24] T. Makabe and K. Maeshige, *Appl. Surf. Sci.* **192**, 176 (2002).
- [25] T. Makabe and Z. Lj. Petrović (editors), *Plasma Electronics Applications in Microelectronic Device Fabrication*, (Taylor & Francis, New York, 2006).
- [26] T. Makabe (editor), *Advances in Low Temperature RF Plasmas*, (Elsevier, Amsterdam, 2002).

-
- [27] 八木澤卓, LSI 微細加工用 2 周波 CCP エッチングと RF マグネトロンスパッタリングプロセスの計算機支援デザイン, PhD thesis, (慶應義塾大学, 2005).
- [28] I. Yamanashi and T. Makabe, *Tran. IEE Jpn.* **111-A**, 168 (1991).
- [29] K. Maeda and T. Makabe, *Jpn. Appl. Phys.* **33**, 4173 (1994).
- [30] 志村尚彦, ボルツマン方程式を用いた反応性ガス中の電子スウォームの解析とマグネatron放電の CT 診断に関する研究, PhD thesis, (慶應義塾大学, 1993).
- [31] T. Makabe, N. Nakano, and Y. Yamaguchi, *Phys. Rev. A* **45**, 2520 (1992).
- [32] 中野誠彦, 非平衡反応性プラズマのモデリング — 狭ギャップリアクティブイオンエッチャーに関する研究 —, PhD thesis, (慶應義塾大学, 1996).
- [33] 真壁利明, プラズマエレクトロニクス, (培風館, 2000).
- [34] X. Li, T. Abe, and M. Esashi, *Sensors and Actuators* **87**, 87 (2001).
- [35] T. Abe and M. Esashi, *Sensors and Actuators* **82**, 139 (2000).
- [36] L. Li, T. Abe, and M. Esashi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2545 (2003).
- [37] S. Tanaka, K. Rajanna, T. Abe, and M. Esashi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 2174 (2001).
- [38] P. J. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987).
- [39] K. Maeda and T. Makabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4173 (1994).
- [40] H. Itoh, Y. Miura, N. Ikuta, Y. Nakano, and H. Tagashira, *J. Phys. D* **21**, 922 (1988).
- [41] D. Rapp and P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys* **43**, 1464 (1965).
- [42] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 267 (2000).
- [43] V. Tarnovsky, H. Deutsch, K. E. Martus, and K. Becker, *J. Chem. Phys.* **109**, 6596 (1998).

-
- [44] L. E. Kline, IEEE Trans. Plasma Sci. **PS-14**, 145 (1986).
- [45] N. Nakano, N. Shimura, Z. Lj. Petrović, and T. Makabe, Phys. Rev. E **49**, 4455 (1994).
- [46] N. Nakano, Zoran Lj. Petrović, and T. Makabe, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2223 (1994).
- [47] I. Sauers and G. Harman, J. Phys. D **25**, 761 (1992).
- [48] J. J. Wagner and W. W. Brandt, Plasma Cham. and Plasma Processing **1**, 201 (1981).
- [49] Y. Itikawa, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, Y. Hatano, M. Hayashi, H. Nishimura, and S. Tsurubuchi, J. Phys. Chem. Ref. Data **18**, 23 (1989).
- [50] S. Kajita, S. Ushiroda, and Y. Kondo, J. Appl. Phys. **67**, 4015 (1990).
- [51] R. R. Laher and F. R. Gilmore, J. Phys. Chem. Ref. Data **19**, 277 (1990).
- [52] C. Lee, D. B. Graves, M. A. Lieberman, and D. W. Hess, J. Electrochem. Soc. **141**, 1546 (1994).
- [53] P. D. Burrow, J. Chem. Phys. **59**, 4922 (1973).
- [54] 柴田真理, 容量結合型高周波酸素放電プラズマのモデリング — 放電機構とパルス変調プラズマの研究 —, PhD thesis, (慶應義塾大学, 1998).
- [55] J. W. Gallagher, D. F. Hudson, E. E. Kunhardt, and R. J. Van Brunt (editors), *Nonequilibrium Effects in Ion and Electron Transport*, (Plenum Press, New York, 1990), pp. 211-227.
- [56] J de Urquijo, I. Alvarez, H. Martínez, and C. Cisneros, J. Phys. D **24**, 664 (1991).
- [57] Y. Nakamura, J. Phys. D **21**, 67 (1988).
- [58] R. M. Snuggs, D. J. Volz, J. H. Schummers, D. W. Martin, and E. W. McDaniel, Phys. Rev. A **3**, 433 (1971).

-
- [59] H. M. Anderson, J. A. Merson, and R. W. Light, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-14**, 156 (1986).
- [60] J. B. A. Mitchell, *Phys. Rep.* **186**, 215 (1990).
- [61] S. Rauf and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **82**, 2805 (1997).
- [62] K. Mašek, L. Láska, and T. Ružička, *Czech. J. Phys. B* **28**, 1321 (1978).
- [63] H. Sabadil, P. Bachmann, and H. Kastelewicz, *Beitr. Plasma phys.* **20**, 283 (1980).
- [64] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg (editors), *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, (Wiley, New York, 1994).
- [65] R. Morrow, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-14**, 234 (1986).
- [66] R. E. Olson, J. R. Peterson, and J. Moseley, *J. Chem. Phys.* **53**, 3391 (1970).
- [67] J. K. Olthoff, R. J. Van Brunt, Y. Wang, R. L. Champion, and L. D. Dover-spoke, *J. Chem. Phys.* **91**, 2261 (1989).
- [68] R. M. Snuggs, D. J. Volz, I. R. Gatland, J. H. Schummers, D. W. Martin, and E. W. McDaniel, *Phys. Rev. A* **3**, 487 (1971).
- [69] *Reaction Rate Handbook*, (Defence Nuclear Agency, 1972), 2nd ed., DNA1948H.
- [70] J. T. Gudmundsson, I. G. Kouznetsov, K. K. Patel, and M. A. Lieberman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1100 (2001).
- [71] S. Rauf, W. J. Dauksher, S. B. Clemens, and K. H. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1177 (2002).
- [72] P. M. Kopalidis and J. Jorné, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3037 (1993).
- [73] Y. Hikosaka, H. Toyoda, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L353 (1993).
- [74] S. Gomez, P. G. Steen, and W. G. Graham, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 19 (2002).
- [75] R. L. Sharpless and T. G. Slinger, *J. Chem. Phys.* **91**, 7947 (1989).

-
- [76] Y.-J. Lii, J. Journé, K. C. Cadien, and Jr. J. E. Schoenholtz, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3633 (1990).
- [77] R. S. Yolles and H. Wise, *J. Chem. Phys.* **48**, 5109 (1968).
- [78] P. H. Vidaud, R. P. Wayne, and M. Yaron, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 306 (1976).
- [79] E. Kawamura, V. Vahedi, M. A. Liebermann, and C. K. Birdsall, **8**, R45 (1999).
- [80] A. Metze, D. W. Ernie, and H. J. Oskam, *J. Appl. Phys.* **60**, 3081 (1986).
- [81] A. Metze, D. W. Ernie, and H. J. Oskam, *J. Appl. Phys.* **65**, 993 (1989).
- [82] P. Benoit-Cattin, L. C. Bernard, and A. Bordenave-Montesquieu, *Entropie* **18**, 29 (1967).
- [83] B. E. Thompson and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* **63**, 2241 (1988).
- [84] E. S. G. Shaqfeh and C. W. Jurgensen, *J. Appl. Phys.* **66**, 4664 (1989).
- [85] R. E. Jewett, P. I. Hagouel, A. R. Neureuther, and T. V. Duzer, *Polymer Eng. Sci.* **17**, 381 (1977).
- [86] A. P. Mahorowala and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1064 (2002).
- [87] W. Jin and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 911 (2003).
- [88] D. Adalsteinsson and J. A. Sethian, *J. Comput. Phys.* **118**, 269 (1995).
- [89] S. Osher and J. A. Sethian, *J. Comput. Phys.* **79**, 12 (1988).
- [90] T. Shimada, T. Yagisawa, and T. Makabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L132 (2006).
- [91] 島田卓, 表面チャージング・エッチング・デポジション競争過程下の SiO₂ および有機低誘電率材料のトレンチ形状発展モデリング, PhD thesis, (慶應義塾大学, 2006).
- [92] T. Shimada, T. Yagisawa, and T. Makabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8876 (2006).

-
- [93] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 53 (2004).
- [94] X. Li, X. F. Hua, L. Ling, G. S. Oehrlein, M. Barela, and H. M. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 2052 (2002).
- [95] G. Kokkoris, A. Tserepi, A. G. Boudovis, and E. Gogolides, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1896 (2004).
- [96] H. Chae, S. A. Vitale, and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 381 (2003).
- [97] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, and M. Sekine, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1897 (2000).
- [98] D. Humbird and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **96**, 65 (2004).
- [99] D. Humbird and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **96**, 2466 (2004).
- [100] J. J. Végh, D. Humbird, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1598 (2005).
- [101] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefauchaux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrade-Szwarckopf, and P. Ranson, *J. Microelectromech. Microeng.* **14**, 190 (2004).
- [102] S. Aachboun and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2270 (1999).
- [103] 斧高一, *応用物理* **68**, 513 (1999).
- [104] G. S. Hwang and K. P. Giapis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 70 (1997).
- [105] D. C. Gray, I. Tepermeister, and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 1243 (1993).
- [106] T. Chevolleau, P. Y. Tessier, C. Cardinaud, and G. Turban, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2661 (1997).
- [107] R. J. Belen, S. Gomez, M. Kiehlbauch, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 2176 (2006).

-
- [108] M. J. Vasile and F. A. Stevie, *J. Appl. Phys* **53**, 3799 (1982).
- [109] Y. H. Lee and M. M. Chen, *J. Appl. Phys* **54**, 5966 (1983).
- [110] K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu, and O. Okada, *J. Appl. Phys* **58**, 1177 (1985).
- [111] C. B. Mullins and J. W. Coburn, *J. Appl. Phys* **76**, 7562 (1994).
- [112] R. J. Belen, S. Gomez, M. Kiehlbauch, D. Cooperberg, and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 99 (2005).
- [113] A. K. Ray, *Thin Solid Films* **84**, 389 (1981).
- [114] J. W. Butterbaugh, D. C. Gray, and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1461 (1991).

謝 辞

本研究は、慶應義塾大学理工学研究科真壁研究室において行われたものである。本研究を進めるにあたり、慶應義塾大学理工学部 真壁利明教授には学部、修士、博士課程の5年にわたり直接御指導、御鞭撻、および貴重な御助言を頂き心から感謝の意を表します。また、21世紀COEプログラムおよびグローバルCOEプログラムのリサーチアシスタント (RA) として研究の機会を与えて下さいました事に、重ねて心から感謝の意を表します。

本論文を作成するにあたり、慶應義塾大学理工学部 山下久直教授、中野誠彦准教授、井口達雄准教授、カリフォルニア大学バークレー校 David Graves 教授には、本論文の審査ばかりでなく、直接のディスカッションを通じて内容に関する貴重な御示唆をして頂き、ここに深く感謝の意を表します。

これまでの研究過程において、貴重なアドバイスを頂きました慶應義塾大学理工学部 八木澤卓助教にも感謝申し上げます。さらに、本研究を行うにあたり協力してくださった真壁研究室の皆様には感謝いたします。

博士課程入学時からCOE-RAとして研究に関する幅広い視野、知識を身につけるための経験を積む機会を与えて下さいました21世紀COEプログラム代表 慶應義塾大学理工学部 真壁利明教授、およびグローバルCOEプログラム代表 慶應義塾大学理工学部 大西公平教授をはじめとした事業推進担当の先生方には心から感謝の意を表します。また、研究を進めるに当たりよき仲間、ライバルとして切磋琢磨したCOE-RAの皆様、および研究活動を支えて下さいましたCOE事務職員の皆様には、深く感謝の意を表します。

最後に、大学と大学院の生活を通して常に支えとなってくれた家族に感謝いたします。

本研究に関連した公刊論文および参加学会

- 公刊論文

1. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Effects of Plasma Molding on Feature Profile of Silicon Micro-Electro-Mechanical Systems through Flux Ion Velocity Distributions in Two-Frequency Capacitively Coupled Plasma in SF₆/O₂”,
Jpn. J. Appl. Phys., **46**(5A), pp. 3059-3065, (2007)
2. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Modeling of Si Etching under Effects of Plasma Molding in Two-Frequency Capacitively Coupled Plasma in SF₆/O₂ for MEMS Fabrication”,
IEEE Trans. Plasma Sci., **35**(5), pp. 1350-1358, (2007)

- 査読付き国際学会誌

1. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Modeling of Deep Si Etching in Two-Frequency Capacitively Coupled Plasma in SF₆/O₂”,
J. Phys: Conference Series, **86**, 012018, (2007)

- 国際会議

1. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Modeling of a 2f-CCP in SF₆/O₂ for high-speed MEMS processing”,
The 58th Annual Gaseous Electronics Conference (Oct. 2005, San Jose,
USA).
2. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Influence of a micro-scale wafer structure upon sheath profile in 2f-CCP
in SF₆/O₂”,
The 59th Annual Gaseous Electronics Conference (Oct. 2006, Columbus,
USA).
3. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Modeling of Deep Si Etching for MEMS Fabrication under a Plasma
Molding in a Two-frequency-CCP in SF₆/O₂”,
The 5th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (Mar. 2007,
Belgrade, Serbia).
4. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Modeling of Deep Reactive Ion Etching of Si under plasma molding in
2f-CCP in SF₆/O₂”,
The 60th Annual Gaseous Electronics Conference (Oct. 2007, Arlington,
USA).
5. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Prediction of Feature Profile Evolution of Deep Si Etching under Effect
of Plasma Molding in 2f-CCP in SF₆/O₂”,
AVS 54th International Symposium & Exhibition (Oct. 2007, Seattle,
USA).
6. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Numerical Prediction of a Micro-Scale Etching of Si under Plasma Mold-
ing in 2f-CCP in SF₆/O₂”,
The 6th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (Apr. 2008,
Okinawa, Japan).

7. F. Hamaoka, T. Yagisawa, and T. Makabe,
“Modeling of Micro-Scale Si Etching under Plasma Molding in 2f-CCP
in SF₆/O₂”,
AVS 55th International Symposium & Exhibition (Oct. 2008, Boston,
USA).

● 国内会議

1. 濱岡 福太郎, 八木澤 卓, 真壁 利明,
「MEMS 加工用 SF₆/O₂ 2 周波容量結合プラズマのモデリング」,
第 53 回 春期 応用物理学関係連合講演会 (3 月, 2006, 東京)
2. 濱岡 福太郎, 八木澤 卓, 真壁 利明,
「MEMS 加工用 SF₆/O₂ 2 周波容量結合プラズマのモデリング (II)」,
第 67 回 秋期 応用物理学関係連合講演会 (8 月, 2006, 滋賀)
3. 濱岡 福太郎, 八木澤 卓, 真壁 利明,
「SF₆/O₂ 2 周波容量結合プラズマによる Si-MEMS 加工のモデリング
(I)」,
第 54 回 春期 応用物理学関係連合講演会 (3 月, 2007, 東京)
4. 濱岡 福太郎, 八木澤 卓, 真壁 利明,
「SF₆/O₂ 2 周波容量結合プラズマによる Si-MEMS 加工のモデリング
(II)」,
第 22 回 (2007 年春季) 応用物理学学会「講演奨励賞」受賞記念講演,
第 68 回 秋期 応用物理学関係連合講演会 (7 月, 2007, 北海道)
5. 濱岡 福太郎, 八木澤 卓, 真壁 利明,
「SF₆/O₂ 2 周波容量結合プラズマによる Si-MEMS 加工のモデリング
(III)」,
第 55 回 春期 応用物理学関係連合講演会 (3 月, 2008, 千葉)