



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	反応性スパッタ・エッチングの研究 : 各種ガスの鋼加工特性について
Author(s)	勇田, 敏夫; Yuhta, Toshio; 小山内, 潤 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 133, 39-46
Issue Date	1986-10-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42017">https://hdl.handle.net/2115/42017</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	133_39-46.pdf



## 反応性スパッタ・エッチングの研究

—各種ガスの鋼加工特性について—

勇 田 敏 夫 小山内 潤\*\* 佐 藤 敏 一\*  
高 橋 達 男\*\*\*

(昭和61年 6 月30日受理)

### A Study of Reactive Sputter Etching

— On the Etching Characteristics of  
Carbon Steel by using various gases —

Toshio YUHTA, Jun OSANAI, Toshikazu SATOH

Tatsuo TAKAHASHI

(Received June 30, 1986)

#### Abstract

In this study, we have processed carbon steel with the reactive etching method by using various gases.

As a result we obtained the etching characteristics of steel by gas, and also utilized x-ray photoelectron spectroscopy to examine the cold-worked layer which was produced after the etching process.

Some results obtained are summarized as follows; we obtained a large etch rate of carbon steel by using gases which contain abundant chlorine and which have a large molecular weight. The gas pressure  $P_{max}$  which has the maximum etch rate is lower than that of  $CF_4$ .

In the case of the gases containing chlorine, the values of surface roughness per unit etch rate  $\eta$ , that express the quantity of etching selectivity, are nearly equal to about 0.2.

But  $\eta$  of  $CF_4$  is several times higher than the maximum etch rate, and it is considered to be due to the difference in etching mechanism.

The thickness of cold-worked layer is about 30 Å, and it consists of oxide iron which contains hematite and magnetite.

---

生体工学専攻 生体機能合成工学講座

\*精密工学科 精密加工学第二講座

\*\*セイコー電子株式会社

\*\*\*苫小牧工業高等専門学校

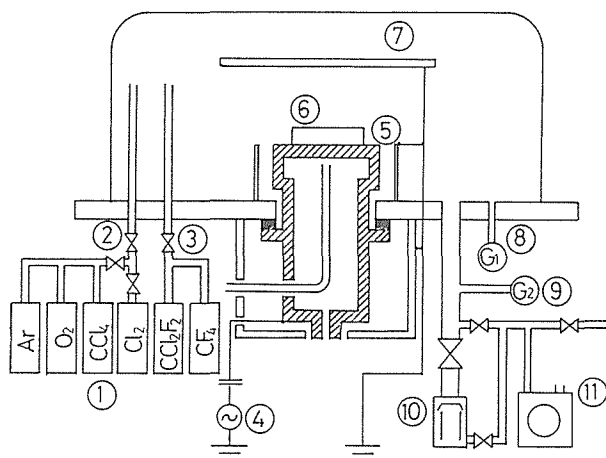
## 1. 結 言

最近の超LSIの進歩はめざましく、現在では256K DRAMの量産体制も確立され、最小パターン寸法  $1\mu\text{m}$  の1M DRAMの実用化段階に入り、 $0.8\mu\text{m}$  の4M DRAMの開発に成功しており、超LSIの集積度は加速度的に増大している。プラズマを利用したドライエッチングは集積度向上に関して中核をなす技術の一つであり、その中で反応性スパッタ・エッチング（反応性イオン・エッチング）が大きく貢献している<sup>1)</sup>。

前報では<sup>2)3)4)5)</sup>、機械工学の諸分野における急速な発展により、電子素子部品ほどではないが、機械部品のマイクロ化も著しいので、機械加工に代表される従来の加工法にかわる新しい加工法として、機械部品の基本的な材料である鋼材を対象として、S55Cのフロンガスによる反応性スパッタ・エッチングを行ない、鋼の加工特性について実験検討を行なった。本研究は、鋼の反応性スパッタ・エッチングでは反応ガス中の塩素ラジカル $\text{Cl}^*$ により塩化鉄になり除去されることから、加工能率の増加を計るため、塩素の量の異なったガスを用いて、各種ガスの加工特性を求め、またマイクロパーツはその絶対寸法が小さいため、加工変質層の影響を受けることから、反応性スパッタ・エッチングにより生成される加工変質層をXPSにより表面分析を行った結果について報告する。

## 2. 実験方法

図1に装置の概略図を示す。これは二極平行平板型高周波スパッタ・エッチング装置である。電極直径は80mm、下部電極に高周波電力(13.56MHz)が印加され、エッチング中の温度上昇防



- |                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| ① Gas                 | ⑦ Anode                   |
| ② Variable Leak Valve | ⑧ Pirani Vacuum Gauge     |
| ③ Needle Valve        | ⑨ Ionization Vacuum Gauge |
| ④ RF Generator        | ⑩ Diffusion Pump          |
| ⑤ Target(Cathodic)    | ⑪ Rotary Pump             |
| ⑥ Specimen            |                           |

図1 実験装置の概略

止のために水冷されている。実験条件は表1に示す。エッチングガスは表1に示されるように、5種類のガスを使用した(純粋なスパッタ・エッチングを行なう Ar ガスを比較のため用いた)、各ガスの純度は表2に示す。実験は下部電極に試料をセットして、ベルジャー内を  $1 \times 10^{-4}$  Torr まで排気した後、エッチングガスを導入して、MKS バラトロン・キャパシタンスマンオメーターで所定の圧力に設定し、高周波電力を印加して放電させ、エッチングを開始した。試料は表面あらさ  $0.1 \mu\text{mRmax}$  以下になるようにエメリー仕上げした後に、アセトンで10分間超音波洗浄した。エッチ速度の測定方法は、試料面上に Si ウエハの細片を密着させマスクとしてエッチングを行ない、エッチ部とマスク部との高低差から求めた。エッチ速度と表面あらさは、東京精密製表面粗さ形状測定機300B (ダイヤモンド触針半径  $3 \mu\text{m}$ , 測定荷重  $0.5\text{gf}$  以下) で測定した。

加工変質層の表面分析は、X線光電子分光装置 (Vacuum Generators 製 ESCA 3) を用いて行なった。励起 X 線源には  $\text{AlK}\alpha$  線を用い、 $2.5 \times 10^{-9} \sim 6 \times 10^{-10} \text{mmHg}$  の真空の下で、 $1,000 \text{eV}$  ワイドスキャンと各元素に対し個別に注目した  $30\text{eV}$  ナローズキャンを行なった。

表1 実験条件

試料	炭素鋼(S55C)
エッチングガス	フレオン 12 ( $\text{C Cl}_2\text{F}_2$ ) フレオン 14 ( $\text{CF}_4$ ) 四塩化炭素 ( $\text{C Cl}_4$ ) 塩素ガス ( $\text{Cl}_2$ ) アルゴン (Ar)
高周波電力	200W
電極間距離	50mm
加工面積	$6.15\text{cm}^2$
ガス圧	$5.6 \sim 41\text{m Torr}$
エッチング時間	120min

表2 エッチングガスの純度

エッチングガス	製造元	純度 (%)
フレオン12 ( $\text{C Cl}_2\text{F}_2$ )	(株)ほくさん	99.5
フレオン14 ( $\text{CF}_4$ )	Wilmington 社 (U.S.A)	99.99
四塩化炭素 ( $\text{C Cl}_4$ )	開東化学 (株)	99.0
塩素ガス ( $\text{Cl}_2$ )	製鉄化学 (株)	99.99
アルゴン (Ar)	日本酸素 (株)	99.9995

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 各種ガスの加工特性

図2は、各種ガスのエッチ速度に対する圧力特性である。ガスの種類によらず、エッチ速度は低圧力から漸増し、 $20 \sim 25\text{m Torr}$  近傍で最大となり、その後圧力が增大してもエッチ速度は減少する。反応性スパッタ・エッチングでは、イオン衝撃によりエッチングが促進されるため、イ

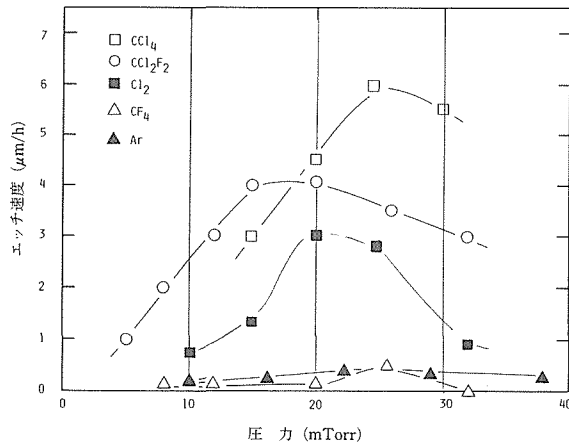


図2 ガス圧力とエッチ速度の関係

オンの挙動によりエッチ速度が左右される。イオンは試料（ターゲット）近傍に存在する、プラズマ中で最も電位差の大きい（電界の強い）イオンシース内で試料方向に加速され、試料表面に衝突する。一定電力の場合、低圧力領域ではイオン密度が小さいため、電流密度（イオン入射量）が小さく、ターゲット負バイアス電位は低くなっている<sup>6)</sup>。そのためイオンがシース内で得る運動エネルギーは大きく、シース内のイオン密度が小さいため衝突回数も少なく、運動エネルギーを大きく失う事なく試料に衝撃する。一方、ガスの高圧領域において、これと逆の現象を生ずる。したがって、イオン入射量とその運動エネルギーのバランスがとれて、試料に与える総エネルギー量が最も大きく得られるガス圧力で、エッチ速度が量大となり、本実験の場合、20~24mTorr 近傍に存在すると考えられる。また、塩素系のガスは塩素を含まないガスに比べると、エッチ速度の最大値で約十倍も大きく、明らかに塩素がエッチングに関与している事が判かる。エッチ速度が最大になる圧力  $P_{max}$  は、塩素系のガスでは20~24mTorr の範囲にあり、CF<sub>4</sub>ガスより低圧側に存在する。ガス分子の平均自由行程は、分子直径の2乗に比例するので、CF<sub>4</sub>より分子直径の大きい塩素系のガスでは、 $P_{max}$ が低圧側に存在すると考えられる。

図3は表面あらさのガス圧力特性を示す。塩素系のガスはエッチ速度の圧力特性と相関があり、エッチ速度が大きいガスは、表面あらさも大きい。CF<sub>4</sub>はCl<sub>2</sub>とほぼ同じあらさを示しており、塩素系のガスと異なっている。この傾向は単位エッチ速度当りの表面あらさ  $\eta$  の圧力特性をとると、一層明らかになる（図4）。図に示されるように、塩素系のガスは一つの直線群となり、圧力に関係なくほぼ一定値約0.25の近傍にあるが、CF<sub>4</sub>は20mTorrまで  $\eta$  は直線的に増加しているが、ガス圧が20mTorrを越えると急激にその値が増大しており、CF<sub>4</sub>は塩素系のガスと異なった加工機構をとるためと考えられる。

以上の結果をまとめたのが図5である。図は各種ガスの最大エッチ速度、その時に得られた表面あらさ、およびその表面あらさを最大エッチ速度で除した値（単位エッチ速度当りの表面あらさ）を示している。なお参考までに (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) ガスの値も示している。図から最大エッチ速度は CCl<sub>4</sub>>CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>>(CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)>Cl<sub>2</sub>>CF<sub>4</sub>>Ar の順になっており、塩素系ガスでは分子量の大きさの順になっている。反応性スパッタ・エッチングは活性イオン衝撃による表面の活性化、その結果による化学反応物質生成、反応生成物酸化による除去から成り立っており、エッチ速度は反応生成物生成速度と生成物除去速度に大きく影響される。通常反応性スパッタ・エッチン

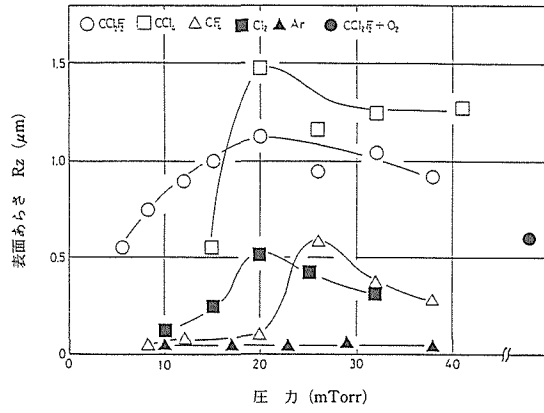


図3 ガス圧力と表面あらしの関係

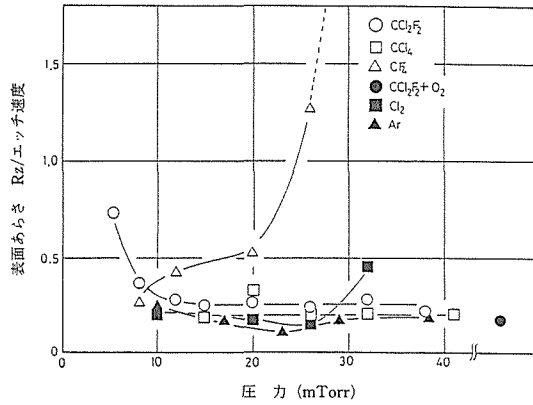


図4 ガス圧力と単位エッチ速度当りの表面あらしの関係

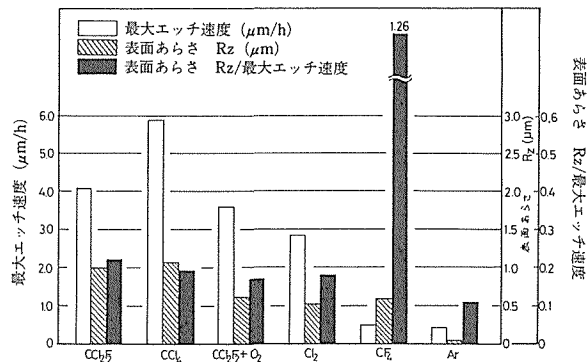


図5 各種ガスによる S55C の加工特性

グ領域における電離度は約0.1%程度と非常に小さく、Fe表面原子とプラズマで生じたイオンとの直接反応によるエッチングが起る割合は小さいと考えられる。これに対し、反応性ガスのプラズマ中で生じた活性ラジカル（イオンより10倍以上の数）が、Fe表面に例えば、FeClなどの準安定化学吸着層をつくり、この層と入射活性ラジカルCl\*との反応によりエッチングが生じ、ここにイオンが衝突すると、イオン衝撃により表面原子間結合が切断され、これら原子は活性となり急激な速さでハロゲン化されると考えられる。また衝撃イオンの質量が大きいほど表面を活性化し、しかも衝撃イオンに含まれる塩素が多いほど、直接表面と反応し塩化鉄を生成しやすく、生成物生成速度が大きくなると考えられる。つぎに衝撃イオン質量が大きいほど衝突による表面温度が上昇し、低圧（常圧の約千分の一）であることから、生成物（FeCl<sub>3</sub>；沸点317°C）除去速度が増大すると考えられる。本実験で用いたガスの中でCCl<sub>4</sub>が最もよくこれらの条件を満たし、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>がこれに続く。Cl<sub>2</sub>はCCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>と比較して塩素量は変わらないが、Cl<sub>2</sub>はイオン質量が小さいため、イオン衝撃効果が大きく影響していると考えられる。

表面あらさの生成はS55Cのパーライトとフェライトのエッチ速度差により生じるが、そのエッチングの選択性を評価する方法として、単位エッチ速度当りの表面あらさ $\eta$ を求めた。各種ガスにおけるエッチ速度の変化と同じ割合で、パーライトのエッチ速度とフェライトエッチ速度が変化するならば、単位エッチ速度当りの表面あらさ $\eta$ は一定となると考えられる。図で塩素系ガスの $\eta$ は0.18~0.22の間にありほぼ一定と見なされる。しかしCF<sub>4</sub>は塩素系ガスに比べてかなり高く約数倍であり、弗素のパーライトエッチ速度がかなり低いと考えられる。各種ガスの中でArの $\eta$ は最も小さく表面処理に適したガスであると考えられる。

### 3.2 X線電子分光法によるエッチ面の表面分析

分析に用いた試料は装置の都合上、10mm×10mm、厚さ2mmで、エッチ条件はCCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、圧力20mTorr、エッチ時間1時間であり、他の条件は一定とした。

図6は、Arイオン銃によりエッチ表面をスパッタリングで逐次表面を除去し、その都度得られるXPSスペクトルから求めた、深さ方向の元素存在比を示している。深くなるに従い加工変質層が薄くなり、内部素地の金属状態である鉄が露出するため、鉄の割合が増加している。内部素地

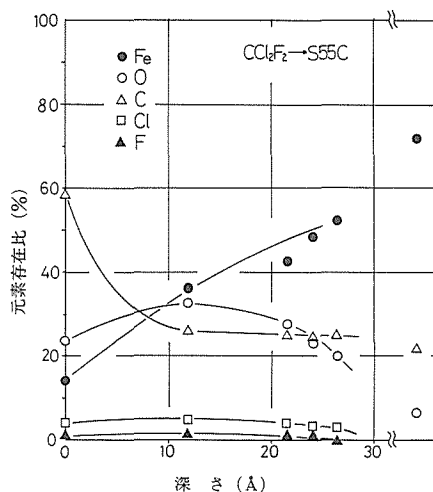


図6 試料の深さ方向に対する元素存在比の関係

の鉄と加工変質層中の鉄の面積強度比から、加工変質層の厚さは約30Åと求められるが、図中の塩素、弗素の存在比からもほぼ同様の値である事が判る。炭素は30Åより深い所でも存在し、その存在比は約20%で、内部素地である S55C の炭素量0.5%よりかなり大きな存在比となっている。これはエッチング中のイオン衝撃により可成りの深さまで侵入したものと考えられる。

図7は加工変質層中の  $\text{Fe}_{2p}$  XPS スペクトルである。このスペクトルの特徴から次の事が考えられる。図で示されるように鉄の結合エネルギーは高くシフトしている ( $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ ; 723eV  $\rightarrow$  724.8 eV,  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ ; 710eV  $\rightarrow$  711.0eV)。酸素のスペクトルは低い方にシフトしている ( $\text{O}_{1s}$ ; 532eV  $\rightarrow$  530.6eV)。したがって鉄と酸素はイオン結合しており、加工変質層中のそれらの存在比から酸化鉄を生成したと考えられる。ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) のスペクトルと図7を比較すると、図中の  $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$  と  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$  の間に、ヘマタイトの特徴であるサテライトピークが認められる。したがって酸化鉄はヘマタイトと考えられるが、結合エネルギーを比べるとヘマタイトとマグネタイトの間に位置している ( $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ ; マグネタイト=710.4eV, エッチ面711.0eV, ヘマタイト=711.7eV) ので、両者が混在していると考えられる。

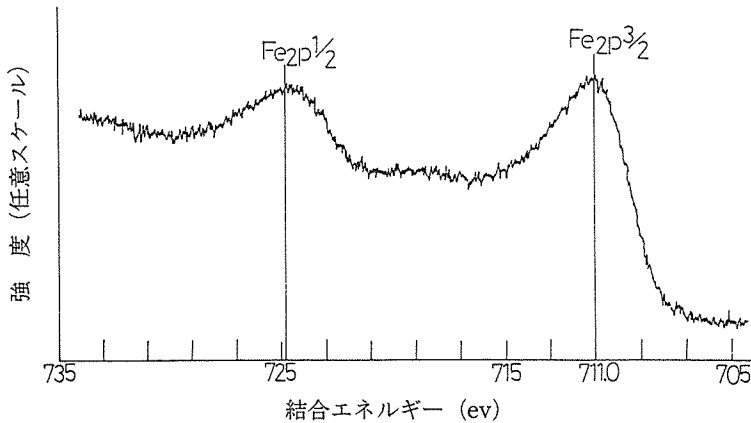


図7 XPS スペクトル

#### 4. 結 論

本研究は各種ガスによる炭素鋼の反応性スパッタ・エッチングを行ない、また反応性スパッタ・エッチングにより生成される加工変質層を X 線光電子分光法により表面分析して検討した結果、つぎのような結論が得られた。

- (1) 塩素系のガスにおいて、塩素量と分子量の大きいガスの S55C に対するエッチ速度は大きい。
- (2) エッチ速度が最大になるガス圧  $P_{\max}$  は、塩素系のガスでは  $\text{CF}_4$  より低圧側に存在する。
- (3) エッチングの選択性を表わす量として、単位エッチ速度当りの表面あらさ  $\eta$  を求めると、塩素系のガスでは約0.18~0.22の間にありほぼ等しいが、 $\text{CF}_4$  は1.26であり塩素系ガスに比べると数倍高く、加工機構の相異によるものと考えられる。
- (4) 内部素地の成分である炭素濃度の変化の存在する層を除くと、加工変質層の厚さは約30Å

程度であり、ヘマタイトとマグネタイトが混在した酵化鉄がその主成分である。

終わりに、XPS 分析に関して御援助いただいた北海道大学工学部分析化学第一講座、高橋英明博士に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 堀池靖浩, 岡野晴雄: 精密機械, vol. 51, No. 7 (1985).
- 2) T. Yuhta, M. Nakajima and T. Satoh: Bull. JSPE vol. 17, No. 1 (Mar 1983).
- 3) T. Yuhta, J. Osanai and T. Satoh: Bull. JSPE vol. 19, No. 1 (Mar 1985).
- 4) 勇田敏夫, 小山内潤, 佐藤敏一, 高橋達男: 北海道大学工学部研究報告, 第128号 (昭和60年).
- 5) 高橋達男, 勇田敏夫: 苫小牧工業高等専門学校紀要, 第21号 (昭和61年).
- 6) L. Hollard: Vacuum, vol. 26, No. 2.