

# X線マスクの高精度化に関する研究

平成5年12月

小 田 政 利

名古屋工業大学博士論文

乙第 57 号(論文申請による)

1993 年 12 月 2 日授与



# X線マスクの高精度化に関する研究

小 田 政 利

# 目 次

第1章 緒 論	1
1. 1 本研究の背景	1
1. 1. 1 X線リソグラフィ研究の背景	1
1. 1. 2 従来のX線マスク	4
1. 2 本研究の目的	7
1. 3 本論文の概要	8
参考文献	10
第2章 マスク材料の機械的性質とマスクの変形	13
2. 1 序	13
2. 2 計算方法	14
2. 3 結果と考察	17
2. 3. 1 メンブレンの歪	17
2. 3. 2 Siフレームの歪	24
2. 4 まとめ	31
参考文献	32
第3章 マスク材料の応力測定法	33
3. 1 序	33
3. 2 基板の反り測定による応力評価法	34
3. 2. 1 従来技術の問題点	34
3. 2. 2 新しい反り測定装置	37
3. 2. 3 実験方法および結果	38
3. 2. 4 考察	41
3. 3 新しい応力測定法の検討	44
3. 3. 1 新しい応力測定法	45
3. 3. 2 実験結果と考察	48
3. 4 まとめ	50
参考文献	51
第4章 ECRプラズマCVDを用いたSiCメンブレンの形成	52
4. 1 序	52
4. 2 実験方法	53
4. 3 実験結果	55
4. 3. 1 堆積速度	55
4. 3. 2 内部応力	57
4. 3. 3 屈折率と可視光透過率	60
4. 3. 4 平坦性	61

4. 4	基板温度の効果に対する考察	63
4. 5	X線マスクメンブレンとしての特性	65
4. 6	まとめ	70
	参考文献	71
第5章	RFスパッタ法による吸収体の形成	72
5. 1	序	72
5. 2	実験方法	73
5. 2. 1	膜堆積装置	73
5. 2. 2	吸収体材料と試料	74
5. 3	実験結果と考察	74
5. 3. 1	スパッタガス種の影響	74
5. 3. 2	吸収体材料	77
5. 3. 3	Ta膜の特性	78
5. 4	まとめ	84
	参考文献	85
第6章	Ta吸収体のドライエッチング	86
6. 1	序	86
6. 2	アンダーカット低減の基礎検討	87
6. 2. 1	実験方法	87
6. 2. 2	実験結果	88
6. 2. 3	考察	92
6. 2. 4	アンダーカットの低減法	93
6. 3	Ta吸収体の反応性イオンエッチング	94
6. 3. 1	実験方法	94
6. 3. 2	実験結果と考察	96
6. 4	Ta吸収体のECRイオン流エッチング	101
6. 4. 1	実験方法	101
6. 4. 2	実験結果	103
6. 4. 3	アンダーカットとマイクロローディング効果の考察	109
6. 5	まとめ	119
	参考文献	121
第7章	結 論	123
	謝 辞	126
	本研究に関する発表	127

# 第1章 緒 論

## 1. 1 本研究の背景

### 1. 1. 1 X線リソグラフィ研究の背景

半導体集積回路（LSI）は高度情報社会からの広範なニーズと精力的な技術開発に支えられ急速に高密度、高集積、高機能化が進められてきた。1980年にパターン幅 $2\mu\text{m}$ の256kbit DRAMが開発され、その8年後にはパターン幅 $0.6\mu\text{m}$ の16Mbit DRAMが開発された。現在量産化が進められているLSIのパターン幅は $0.4\mu\text{m}$ であり、2000年頃には $0.2\mu\text{m}$ にまで微細化されることが予想されている<sup>1)</sup>。

高密度LSIの開発にあたって特に重要視されてきた技術は、紫外線を用いてマスクパターンをレジスト層に転写する、いわゆる、紫外線リソグラフィ技術である。LSIパターンが微細化するたびに大小さまざまな技術開発が積み上げられ、今日の高度な技術が完成した。例えば、微細パターンの転写には短い波長の光を用いる方が回折現象の影響が小さい点で有利であるが、 $0.5\mu\text{m}$ 幅のパターンまではg線（Hgの輝線スペクトル、波長436nm）が用いられ、パターンがさらに微細化するとi線（波長365nm）技術が開発された<sup>2)</sup>。現在では $0.25\mu\text{m}$ 付近のパターン形成を目標にエキシマレーザ（KrF、波長248nm）を用いた転写技術の開発が行われている<sup>3, 4)</sup>。ところがパターン幅がさらに微細な $0.2\mu\text{m}$ 以下の領域では焦点深度等の余裕度が非常に小さくなり、従来の紫外線リソグラフィ技術ではパターン形成が困難になる。このため焦点をレジストの膜厚方向に少しずつ移動させて転写する方法<sup>5)</sup>や回折光の持つ位相情報を利用して微細パターンを形成する方法<sup>6, 7)</sup>が提案されている。しかし、これらの方法は転写装置やマスクの製造に多くの問題を含んでおり、現在のところ極めて限定された形状のパターンしか形成することができない。このため、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のパターン形成には紫外線リソグラフィ以外のパターン形成技術が必要と考えられる。

リソグラフィ技術には紫外線以外に電子線あるいはX線を用いる方法がある。電子線リソグラフィは細く絞った電子線を走査しながらパターンを1個ずつ露光していく方法であり、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のパターンでも形成可能であるがLSIのような複雑なパターンではスループットが低いという欠点がある<sup>8)</sup>。一方、紫外線より遙かに短い波長のX線を用いて微細パターンを転写するX線リソグラフィ技術は約20年前に提案された<sup>9)・10)</sup>。この技術はスループットを低下させることなく微細パターンを形成できる可能性があるとして開発が続けられてきた。

X線は紫外線と比較して物質に対する透過力が大きい。このため、X線リソグラフィには高解像性の他に、発塵があっても欠陥になり難い、厚いレジストにも高精度にパターンを形成できる等の長所がある。

X線でパターン転写を行う場合、波長が $0.5\ \text{nm}$ 付近より短くなるとレジストの感度が低下し、 $2\ \text{nm}$ より長波長では回折やレジスト中での吸収等の問題が生じることから、波長 $0.5\sim 1.5\ \text{nm}$ の軟X線が適当とされている<sup>11)</sup>。研究初期の段階では電子線励起型のX線源が用いられていたが、得られるX線の強度が小さいためスループットに問題があった<sup>12)</sup>。また、マスク作成が非常に難しく適切な材料を見いだせなかった<sup>13)</sup>ため、このX線リソグラフィは実用化の見通しが得られなかった。近年、超伝導マグネットを用いた小型SORリングが開発され一般工場でも使用可能な強力なX線源を入手できるようになった<sup>14)・15)</sup>。このSORリングを用いると従来の電子線励起型X線源より4桁強力なX線が得られることから、X線リソグラフィ実現への期待が急速にたかまってきた。現在リソグラフィ研究が行われているSORリングは世界で約10機あり、年々性能が向上している<sup>16)</sup>。

SOR光を用いたリソグラフィシステムには、図1-1に示すように、SORリング以外に、ビームライン、ステッパ、X線マスク、レジストが必要である。ビームラインはリングが発するX線をステッパに導く輸送管で、集光や長波長X線除去のためのミラーおよびX線を大気中に取り出すX線取り出し窓等を備えている。光の伝達効率を高くするためには高い反射率のミラーが必要である<sup>17)</sup>。最近ECRプラズマスパッタを用いて薄膜を形成したり表面処理を行うと、ミラーの表面が非常に平坦になりほぼ理論値に近い反射率が得られることが報告されている<sup>18)</sup>。

SORステッパでは、SOR光が水平方向に取り出されるので、マスクと転写基



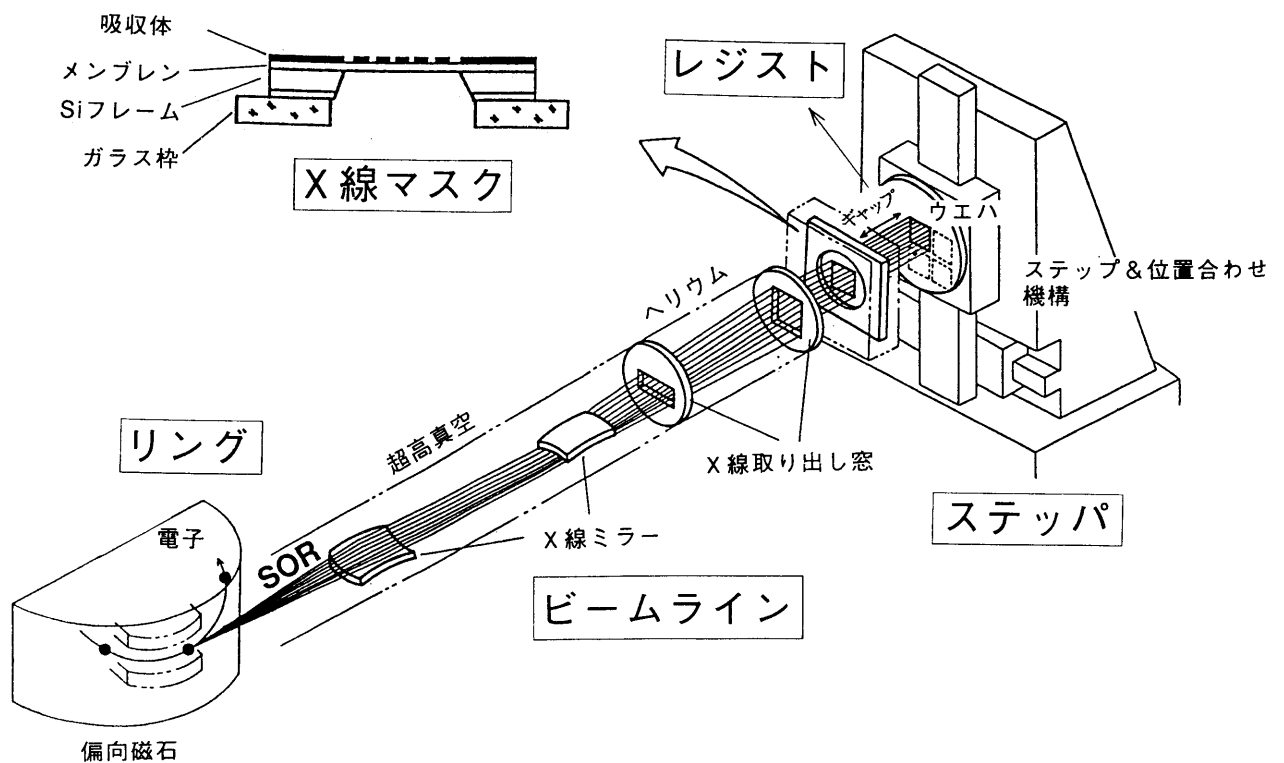


図 1 - 1 S O R リソグラフィシステムの説明図

板は鉛直平面に沿って設置され鉛直方向にステップ移動しながら転写される。紫外線リソグラフィでは光源はマスクと転写基板の上部にあり基板は水平方向に移動しながら転写される。このため S O R ステッパは紫外線リソグラフィ用のステッパとは異なった設計が必要である<sup>19)</sup>。また X 線リソグラフィは、マスクと転写基板のギャップを  $10 \sim 40 \mu\text{m}$  に保ちながら転写するプロキシミティ露光であるため、マスクと基板のアライメント以外にギャップ調整が重要となる。マスクと基板に回折格子マークを作成し、このマークにレーザ光を照射して反射光を検出することによりそれぞれの位置とギャップを測定する光ヘテロダイン干渉式位置検出法等<sup>20, 21)</sup>が開発された。この方法を用いることにより、ギャップ調整と同時にマスクと転写基板を  $0.10 \mu\text{m}$  以下という高精度でアライメントすることができるようになった。

また、転写基板に塗布するレジスト材料の開発についても近年目ざましい進展が

あった。これまでX線に高い感度を示すレジストはドライエッチングや熱に対する耐性に乏しく、LSI製造プロセスではドライエッチング耐性の高いレジストと組み合わせて用いる必要があった<sup>22)</sup>。最近開発されたレジストは化学増幅型レジスト<sup>23)</sup>と呼ばれ、露光後現像前にベーキングを行うことでレジスト中に酸を発生させ感度を高めるものである。このレジストは非常に高感度であるばかりでなく、紫外線レジストと類似の組成を持っている。このためドライエッチングや熱に対する耐性も紫外線レジストと同程度であるので、単層で使うことができる<sup>24)</sup>。紫外線リソグラフィを用いた従来のLSIプロセスでは、基板表面の凹凸のためにレジスト膜厚が場所によって異なり、均一なパターン形成ができないことが重大な問題であった。しかし、透過力の大きいX線を用いるとレジスト膜厚が変化しても高精度にパターン形成できる。単層で使えるレジストが開発されたことは、単にプロセスが簡略化されるだけでなく、X線リソグラフィのこのような長所を活かしたプロセスが可能になった点に意義がある。

X線マスクはX線が良く透過する厚さ数ミクロンの薄膜基板上にX線吸収率の高い $1\mu\text{m}$ 程度の厚さの重金属パターンを形成したものである。この構造は数ミリメートル厚のガラス板を基板に用いる紫外線リソグラフィ用マスクとは全く異なり、研究開発当初は製作すること自体が困難であった。このため、メンブレン形成<sup>25)</sup>、吸収体形成<sup>26)</sup>等の個別技術の研究が長い間行われてきた。近年製造技術が大きく進歩し安定してマスクを作成できるようになったことから、ようやくX線マスクの精度<sup>27、28)</sup>、X線耐性<sup>29、30)</sup>等総合評価の研究も行われるようになってきた。

以上述べたようにX線リソグラフィの要素技術は近年急速な進歩を遂げている。この中で最も開発が遅れているのがX線マスクであり、現在のパターン精度では高密度LSIを製造することは難しい。今後X線リソグラフィを実用化し $0.2\mu\text{m}$  LSI製造に導入できるか否かは高精度X線マスクの開発ができるか否かに依っている。

#### 1. 1. 2 従来のX線マスク

X線マスクは、図1-1のように、X線が良く透過するマスク基板（以下メンブレンと呼ぶ）、メンブレン上に形成されるX線阻止能の大きい吸収体、メンブレン

を支えるS i フレームおよびS i フレームが接着されたガラス枠で構成される。

メンブレンに要求される条件は①軟X線に対し透過性が良いこと、②表面が平坦で平滑なこと、③寸法安定性に優れること、④機械的強度が大きいこと、⑤X線に対する耐性が大きいこと、⑥光学アライメントを容易にするため可視光透過性が良いこと、⑦製造が容易なこと、等である。X線透過率を大きくするため、数ミクロンの厚さの軽元素で構成された薄膜が用いられる。最初、マイラー<sup>31)</sup>等の高分子薄膜が着目されたが、X線耐性、寸法安定性等の問題が明らかになった。次に、S i<sup>32)</sup>、S i N<sup>33)</sup>等の無機材料が提案されたが、これらの材料で安定したメンブレンを形成するまでには長い個別研究が必要であった。現在ではS i メンブレンは、S i 基板上にP<sup>++</sup>層をエピタキシャル<sup>34)</sup>または熱拡散<sup>35)</sup>により形成し、P<sup>++</sup>S i でエッチング速度の小さい液でエッチングして形成される。このS i メンブレンは米国およびヨーロッパで広く用いられているが可視光透過性が低いという問題がある。S i Nは、当初S i O<sub>2</sub>と多層構造<sup>36)</sup>で用いられていたが、応力制御ができなかったため大面積のメンブレンを得るのは困難であった。しかし、LP-CVDの条件を制御することで応力の低いS i N膜が堆積できることが明らかになって<sup>37)</sup>単層のS i Nメンブレンが安定して形成できるようになった。このS i Nメンブレンは均一性に優れ可視光透過率が高く化学的に安定である。最近ではLP-CVDにより形成したS i Cメンブレンも報告されている<sup>38, 39)</sup>。

吸収体の必要条件は、①X線阻止能が高いこと、②内部応力が小さいこと、③微細パターンに加工できること、④製造が容易なことである。X線吸収率を大きくするため、厚さ1 μm程度の重金属が用いられる。電気メッキ法によりパターン形成できるAuが検討されてきた<sup>40, 41)</sup>が、メッキ法には欠陥を生じ易い等の問題がある。このため、最近では、ドライエッチングによるパターン形成が可能なTa<sup>42)</sup>あるいはW<sup>43)</sup>が検討されるようになってきた。

X線マスクの製造には大別して2種類のプロセス<sup>28, 38, 44)</sup>が用いられている。それぞれのプロセス例を図1-2 (a) および (b) に示す。(a) のプロセスでは、まずS i ウエハ表面にメンブレン膜を堆積し、その上に吸収体を堆積する。さらに吸収体のエッチングマスクとなる層を堆積したのち、電子線描画によりレジストパターンを形成する。このレジストパターンをマスクにしてエッチングマスク層をエッチングした後、吸収体パターンをエッチングする。その後、裏面のメンブレン膜

の一部を取り除き、S i を除去する（以下この処理をバックエッチングと呼ぶ）。最後にガラス枠に接着して完成する。このプロセスの特徴は、吸収体パターンを形成してからバックエッチングする点にある。一方、図1-2（b）のプロセスではバックエッチングした後吸収体パターンを形成している点が（a）のプロセスと異なっている。

メンブレンや吸収体は内部応力を持っているためにバックエッチングを行うとS i フレームが変形する。図1-2（a）のプロセスでは吸収体パターンを形成した後バックエッチングを行うので、S i フレームの変形によりパターン精度が低下し高精度マスクが得にくいという意見がある<sup>44)</sup>。しかし近年、薄膜の応力制御技術が進展しS i フレームの変形量をコントロールできるようになってきたため、（a）のプロセスでも高精度なマスクが得られるようになった。これまでの報告の中で、

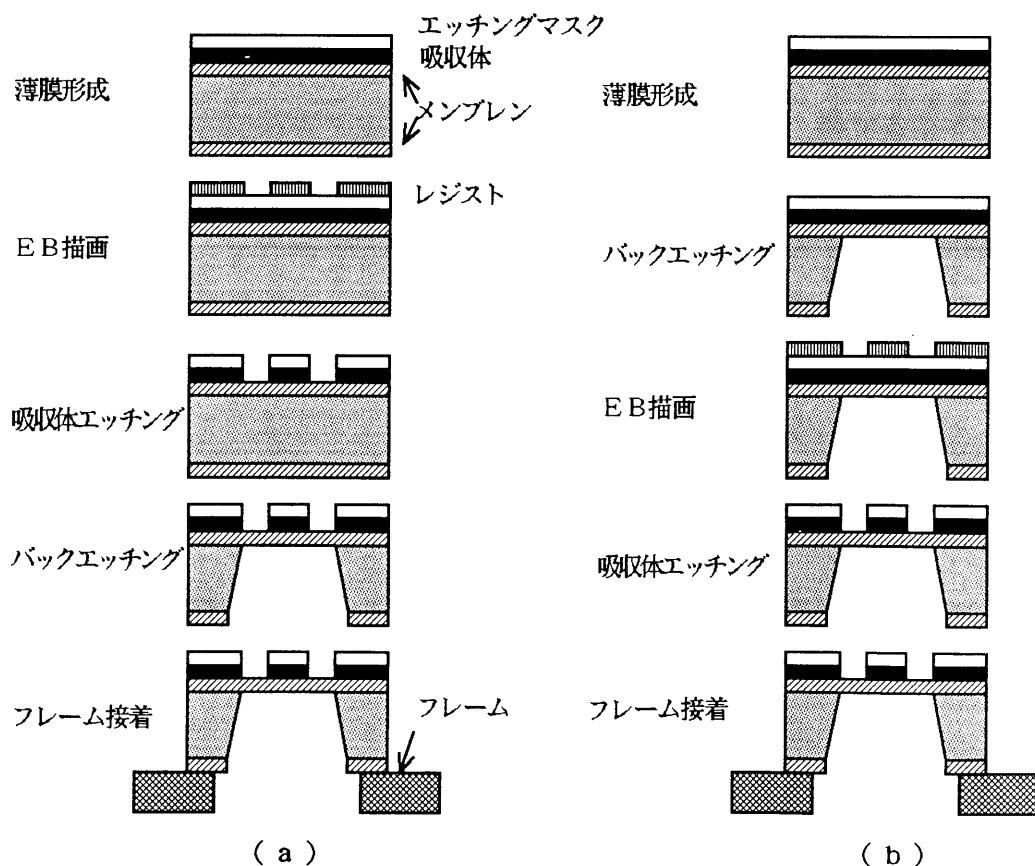


図1-2 X線マスクプロセス

（a）は吸収体パターン形成先行方式、

（b）はバックエッチング先行方式

最も高精度なマスク<sup>46)</sup>は (a) のプロセスにより作成されたものである。

一方、図 1-2 (b) のプロセスでは Si フレームが変形した後パターン形成するのでフレームの変形が位置精度を低下させることはない。しかし、このプロセスでは薄膜化してから多くの工程を経ることとなり、途中でメンブレンが破壊される可能性が大きいこと、薄膜が付いた状態で処理できるように装置に特別な工夫が必要<sup>46)</sup>となること、等の問題がある。

一般に、設計通りの性能の L S I を作成するには、パターンは設計値の  $1/4$  以下の精度で形成する必要がある。パターン寸法に誤差を生じさせる要因は、マスクパターンの位置・寸法ばらつき以外に、ステッパの転写ばらつき、転写基板のプロセス歪があるが、この中で改善が最も難しいのがマスクの位置精度といわれている。マスクの精度に誤差の許容値の大部分を分配したとしても、 $0.2\ \mu\text{m}$  L S I 製造用マスクのパターン精度は  $0.04\ \mu\text{m}$  以下にする必要がある。これまでに報告されているマスクの中で最も高精度なマスク<sup>46)</sup>は、SiN メンブレン、Ta 吸収体の構造で、そのパターン位置精度は  $0.09\ \mu\text{m}$  である。この精度を  $1/2$  に向上させるためには、マスクの構成から再検討する必要がある。

## 1. 2 本研究の目的

本研究は、 $0.2\ \mu\text{m}$  以下のリソグラフィ手段として最も可能性の高い X 線リソグラフィ技術を実用化させることをねらい、ここで重要な高精度 X 線マスクの製造技術を開発することを目的とした。

具体的にはメンブレン、吸収体として提案されている種々の材料の中から高精度化に最も適した組み合わせを選択すること、そのメンブレン、吸収体の応力制御が可能な薄膜堆積技術を開発すること、吸収体を  $0.1\ \mu\text{m}$  まで高精度に加工できるドライエッチング技術を開発することである。

製造プロセスとしては吸収体パターン形成後にバックエッチングを行うプロセスを前提とした。その理由は、バックエッチングを先に行うプロセスでは、プロセス途中でマスクが破壊される可能性が高く歩留まりに上限があると考えられることや装置側に特別な機能を付加するとマスクがコスト高になるためである。また吸収体パターン形成後にバックエッチングを行うプロセスに適用できればバックエッチン

グを先に行うプロセスに適用する場合も本質的な再検討の必要がない。

### 1. 3 本論文の概要

本論文は高精度化に適したX線マスク材料の性質とその製造方法に関するものである。本論文では、薄膜で構成されたX線マスクの機械的性質と内部応力によって生じる歪の関係を明らかにする。また、一定の応力を持つ剛性の大きいメンブレンの形成技術、応力の小さい重金属吸収体膜の形成技術、および微細パターンを形成するための高精度なエッチング技術について述べる。さらに、薄膜の応力測定方法についても検討結果を述べる。

以下に概要を章を追って説明する。

第1章では、X線リソグラフィ研究の背景、X線マスクの従来技術と解決すべき課題を述べ、本研究の果たす役割を位置づける。さらに本研究の目的を述べ、本論文のあらましを説明する。

第2章では、マスク材料の機械的性質と内部応力による歪について述べる。剛性の異なるマスク材料について、応力とマスク歪の関係をシミュレーションし、高精度マスクに必要な条件を調べた。その結果以下のことが明らかになった。メンブレンと吸収体のいずれもヤング率の大きい材料の方が歪は小さい。Siフレームの膜厚を厚くすると歪は小さくなる。またメンブレンの応力を均一にすることも歪を小さくするのに重要である。

第3章では、高精度マスクの製造に必要な応力の測定方法について述べる。これまで薄膜を堆積することによって発生した基板の反りから応力を求める方法が用いられてきたが、応力が小さくなると反りが小さくなり測定誤差が大きくなる。そこで静電容量型の変位計を用いた高精度な反り測定法を開発した。また新しい応力評価方法として、Siの小数キャリアのライフタイム測定から応力を評価する方法を提案する。この方法では反りが発生していなくてもSiフレームの応力を測定できる利点を持っている。

第4章では、ECRプラズマCVDを用いて作成したSiCメンブレンの特性について述べる。SiCはヤング率の大きいことから高精度マスクのメンブレン材料

として有望であるが、LP-CVDで形成すると多結晶膜となり結晶粒に起因する表面凹凸が生じる。そこでECRプラズマCVDを用いて低温でアモルファスSiC膜を形成する検討を行った。その結果、表面凹凸は下地のSi基板と同程度で、正確に制御された応力と高い可視光透過率を持つSiCメンブレンが形成できることが明らかになった。

第5章では、吸収体をRFスパッタで堆積したときの性質について述べる。吸収体材料として、ドライエッチングが可能でX線吸収率の大きいRe、W、Taを取り上げる。高精度マスクの吸収体は低応力であることが要求されるが、3種類の材料について応力と堆積条件の関係を調べ、Ta膜が最も再現性良く応力を制御できることを明らかにした。また高純度に堆積できるスパッタガスの種類、スパッタ法で堆積したTa吸収体の応力、熱的安定性等の特性についても述べる。

第6章では、Ta吸収体の高精度ドライエッチング技術について述べる。微細パターンを高精度にエッチングするためには、アンダーカットの防止とエッチングマスクの損傷を小さくすることが重要である。まず反応性イオンエッチングのアンダーカットを詳細に調べ、エッチング中にパターン側壁に保護膜を形成することによりアンダーカットが防止できることを明らかにする。Taの反応性イオンエッチングでは $0.2\mu\text{m}$ より大きいパターンは良好に形成できるが、 $0.2\mu\text{m}$ 以下になるとTaのエッチング速度が急速に低下してマスクのエッチングが無視できなくなるので、高精度なパターン形成は困難である。そこでイオン衝撃を小さく制御できるECRイオン流エッチングを検討した。この方法を用いると、マスクのエッチング速度が小さく、エッチングガスを選択することによりアンダーカットがほとんど生じないエッチングが可能になった。このアンダーカットの低減とエッチング速度がパターン幅に依存するという現象について詳しく考察する。

最後に第7章では、本研究で得られた高精度X線マスクの材料とその製造技術に関する結果を総括し、結論を述べる。

## 第1章 参考文献

- 1) 山本：平成3年電気・情報関連学会連合大会予稿集 S15-2、(1991) p.3-25
- 2) J. Greeneich and B. Katz: Solid State Technol., Vol.33 No.3 (1990) p.45
- 3) E. H. Kung, M. Cheng, O. Nalamasu, A. G. Timko, C. B. Case and V. Pol:  
Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3030
- 4) 岡崎：平成3年電気・情報関連学会連合大会予稿集 P1-4、(1991) p.3-13
- 5) H. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3037
- 6) T. Terasawa, N. Hasegawa, H. Fukuda and S. Katagiri: Jpn. J. Appl.  
Phys. 30 (1991) 2991
- 7) Y. Takeuchi, S. Matsuo, E. Tamechika and K. Harada: Jpn. J. Appl.  
Phys. 31 (1992) 4120.
- 8) S. Okazaki: Microelectronic Engineering 9 (1989) 297
- 9) D. L. Spears and H. I. Smith: Electron. Letters 8 (1972) 102
- 10) D. L. Spears and H. I. Smith: Solid State Technol., Vol.15 No.7 (1972)  
p.21
- 11) M. L. Schattenburg and H. I. Smith: Proc. 1991 intern. Symp. on  
MicroProcess conf., (1991) p.63
- 12) J. Lingnau, R. Dammel and J. Theis: Solid State Technol., Vol. 32 No.  
10 (1989) p.33
- 13) A. R. Shimkunas: Solid State Technol., Vol.27 No.9 (1984) p.84
- 14) T. Hosokawa, T. Kitayama, T. Hayasaka, S. Ido, Y. Uno, A. Shibayma J.  
Nakata, K. Nishimura and M. Nakajima: Rev. Sci. Instrum. 60 (1989)  
1779
- 15) M. N. Wilson, A. I. C. Smith, V. C. Kempson, A. L. Purvis, R. J.  
Anderson, M. C. Townsend, A. R. Jorden, D. E. Andrews, V. P. Suller  
and M. W. Poole: Proc. 1990 intern. Symp. on MicroProcess conf.,  
(1990) p.105
- 16) C. N. Archie 他26名: J. Vac. Sci. Technol. B10 (1992) 3224
- 17) T. Kaneko, Y. Saitoh, S. Itabashi and H. Yoshihara: J. Vac. Sci.



- Technol. B9 (1991) 3214
- 18) S. Itabashi, I. Okada, T. Kaneko, S. Matsuo and H. Yoshihara: Proc. SPIE, 1333 (1990) 269
- 19) S. Ishihara, M. Kanai, A. Une and M. Suzuki: J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 1652
- 20) M. Suzuki and A. Une: J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 1971
- 21) M. Fukuda, M. Suzuki and S. Ishihara: Microelectronic Engineering 13 (1991) 305
- 22) A. Yoshikawa, T. Horiuchi, K. Deguchi, M. Miyake, E. Yamamoto, Y. Sakakibara and T. Kiyayama: Microelectronic Engineering 11 (1990) 233
- 23) H. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 4237
- 24) K. Deguchi, K. Miyoshi, H. Ban, H. Kyuragi, S. Konaka and T. Matsuda: J. Vac. Sci. Technol. B10 (1992) 3145
- 25) R. K. Watts: Solid State Technol. Vol.22 No.5 (1979) p.68
- 26) B. Lochel, J. Trube, W. Windbracke and H. Huber: Microelectronic Engineering 9 (1989) 163
- 27) U. Mackens, H. Luthje, U. Mescheder, F. Mund and S. Pongratz: Proc. SPIE, 923 (1988) 9
- 28) S. Ohki, M. Kakuchi, T. Matsuda, A. Ozawa, T. Ohkubo, M. Oda and H. Yoshihara: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2074
- 29) R. A. Levy, D. J. Resnick, R. C. Frye and A. W. Yanof: J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 154
- 30) P. L. King, L. Pan and P. Pianetta: J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 162
- 31) E. Spiller, R. Feder, J. Topalin, E. Castellani, L. Romankiw and M. Heritage: Solid State Technol. Vol.19 No.4 (1976) p.62
- 32) C. J. Schmidt, P. V. Lenzo and E. G. Spenser: J. Appl. Phys. 46 (1975) 4080
- 33) E. Bassous, R. Feder, E. Spiller and J. Topalian: Solid State Technol. Vol.19 No.9 (1976) p.55

- 34) B. Lochel, J. Chlebek, J. Grimm, H. Huber and A. Maciossek: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2605
- 35) E. Bassous and A. C. Lamberti: Microelectronic Engineering 9 (1989) 167
- 36) T. Ebata, M. Sekimoto, T. Ono, K. Suzuki, J. Matsui and S. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 762
- 37) M. Sekimoto, H. Yoshihara and T. Ohkubo: J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 1017
- 38) H. Luthje, M. Harms, B. Matthiessen and A. Bruns: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2342
- 39) T. Shoki, Y. Yamaguchi and H. Nagasawa: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 4215
- 40) D. Hofer, J. Powers and W. D. Grobman: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1968
- 41) R. Viswanathan, R. E. Acosta, D. Seeger, H. Voelker, A. Wilson, I. Babich, J. Maldonado, J. Warlaumont, O. Vladimirsky and F. Hohn: J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 2196
- 42) M. Sekimoto, A. Ozawa, T. Ohkubo and H. Yoshihara: Extended Abstracts 16th International Conference on Solid State Device and Materials ( Business Center for Academic Societies , Japan ,1984) p.23
- 43) A. M. Haghiri-Gosnet, F. R. Laban, C. Mayeux and H. Launois And M. C. Joncour: J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 2663
- 44) M. Yamada, K. Kondo, M. Nakaishi, J. Kudo and K. Sugishima: J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2231
- 45) H. Yoshihara: Microelectronic Engineering 17 (1992) 123
- 46) M. Nakaishi, M. Yamada and M. Nakamura: Proc. 1989 intern. Symp. on MicroProcess conf., (1989) p.99

## 第2章 マスク材料の機械的性質とマスクの変形

### 2. 1 序

高精度なX線マスクを作成するには、メンブレンと吸収体の応力によって生じる歪を明らかにする必要がある。この歪はマスク材料の機械的性質、応力およびマスクの構造に依存する。本章では、シミュレーションを用いてこれらの相関関係を調べた結果を述べる。

X線マスクの歪は、吸収体の応力によって生じるメンブレンの歪とメンブレンおよび吸収体の応力によって生じるSiフレームの歪に分けることができる。吸収体の応力によって生じるメンブレン歪のシミュレーションに関してはYanofの報告<sup>1)</sup>がある。彼はマスクの歪をIn-plane distortion（以下「面内歪」と訳して用いる）とOut-of-plane distortion（以下「面外歪」と訳して用いる）の2つの成分に分け、簡単な吸収体パターンについて力の釣合の方程式をたて、これを解析的に解いて歪を算出した。面内歪とは三次元的に生じる歪のマスク基板面に平行な成分であり、面外歪とはマスク面に対して垂直な成分である。この報告以来、歪を2成分に分けて取り扱う方法が盛んに用いられ、マスク精度に直接反映する面内歪の解析は大きく進展した。Yanof<sup>2)</sup>はさらに複雑なパターンでの面内歪を近似的にシミュレーションする方法を開発した。Kishimoto等<sup>3)</sup>はメンブレン形状と面内歪の関係を有限要素法を用いて解析し、円形のメンブレンより四角形の方が高精度化に適していることを明らかにした。Ohki等<sup>4)</sup>はTa/SiNマスクのSiフレームの面内歪を境界要素法を用いて解析し、SiNとTaの応力の最適値を求めた。また、SOR光を照射したときの温度上昇によって生じる面内歪の解析も報告されている<sup>5)、6)、7)</sup>。

しかし面外歪については、メンブレンだけの部分とメンブレンと吸収体の2層膜になった部分では力の中立面が一致しないので近似計算が難しく、非常に簡単なパターンの場合<sup>8)</sup>を除き報告例はない。

この章ではメンブレンと吸収体の応力によって生じる面内歪と面外歪をシミュレーションを用いて調べ、高精度マスクを作成するために必要な材料、マスクの形状

等の条件を明らかにする。この解析においては、薄膜の応力が熱応力と等価であると仮定して熱応力の解析<sup>7)</sup>で用いられている微分方程式を適用した。メンブレンの面内歪はマスクを平面薄板と仮定して導出した平面応力状態の式を用いて計算した。面外歪については無限長のメンブレンの断面において平面歪状態の式をたてて計算した。またSiフレームについてはマスク全体を二次元平面と仮定して平面応力状態の式をたて、面内歪と面外歪のシミュレーションを行った。

## 2. 2 計算方法

### (1) メンブレンの面内歪およびSiフレームの歪

シミュレーションに用いたマスクの構造を図2-1に示す。正方形のメンブレンがSiフレームの中心部に形成され、Siフレームの表面はメンブレンと一体の膜で覆われている。また、Siフレームの反りを小さくするために、フレームの裏面もメンブレンと同種、同膜厚の膜で覆われている。メンブレンの中央には正方形の吸収体パターンが形成されている。ここで計算に用いたSiフレーム、メンブレンおよび吸収体の材料、膜厚、ヤング率およびポアッソン比を表2-1に示す。

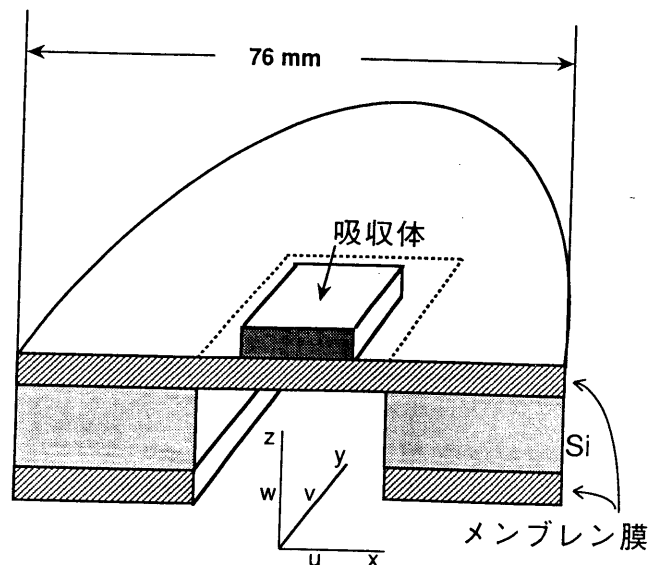


図2-1 シミュレーションを行った  
X線マスクの構造

### メンブレンの面内歪とSiフレーム

の面内及び面外歪の計算では、図2-1のマスクを二次元の平板と仮定し、平面問題として取り扱った。ここで、メンブレンおよび吸収体の応力は熱応力と等しい作用を及ぼすと仮定した。熱応力の解析<sup>7)</sup>によれば、平面応力状態にある平板の変形は次の釣合の式で表すことができる。

表 2 - 1 シミュレーションに用いたメンブレン、吸収体材料の性質

メンブレン材料			吸収体材料		
材 料	ヤング率 (GPa)	ポアッソン比	材 料	ヤング率 (GPa)	ポアッソン比
S i	1 6 0	0 . 3	A u	8 8	0 . 3
S i N	1 6 0	0 . 3	T a	1 9 0	0 . 3
S i C	4 6 0	0 . 3	R e	4 1 0	0 . 3
ダイヤモンド	1 0 5 0	0 . 3	W	4 5 0	0 . 3

$$G\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) + G\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) - \frac{1}{1-\nu}\frac{\partial \sigma}{\partial x} = -F_x \quad (2-1)$$

$$G\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right) + G\frac{1-\nu}{1-\nu}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) - \frac{1}{1-\nu}\frac{\partial \sigma}{\partial y} = -F_y \quad (2-2)$$

$$(1-\nu)K\left(\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4}\right) = -\left(\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2}\right) \quad (2-3)$$

$$K = ET^3/12(1-\nu^2), \quad G = E/2(1+\nu),$$

ここで  $u$ 、 $v$ 、 $w$  はそれぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向の変位であり、 $E$ 、 $T$ 、 $\nu$  はそれぞれヤング率、膜厚、ポアッソン比である。 $F_x$  および  $F_y$  は  $x$  および  $y$  方向の外力、 $M$  は曲げモーメントである。(2-1) および (2-2) 式は面内歪に関する式であり、それぞれの左辺の第三項は応力  $\sigma$  の不均一によって発生する力を表している。

境界での力の釣合の式は、 $S_x$ 、 $S_y$  を表面力、 $l$ 、 $m$  を境界面の  $x$ 、 $y$  方向の方向余弦とすると、次の式で与えられる。

$$S_x = \frac{2G}{1-\nu}l\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \nu\frac{\partial v}{\partial y}\right) + Gm\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\sigma}{1-\nu}l, \quad (2-4)$$

$$S_y = \frac{2G}{1-\nu}m\left(\frac{\partial v}{\partial y} + \nu\frac{\partial u}{\partial x}\right) + Gl\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\sigma}{1-\nu}m, \quad (2-5)$$

メンブレンの面内歪の計算では、メンブレンの周囲は固定されているとし、吸収体がある領域とない領域の境界では（２－４）および（２－５）式が成立すると仮定した。

S i フレームの面内歪の計算ではフレームの外周は自由端であるとした。またメンブレンとの境界では（２－４）と（２－５）式を用い、 $\sigma$ にはメンブレンの初期応力を用いた。

S i フレームの面外歪は（２－３）式を用いて計算した。この場合もフレームの外周は自由端であるとし、境界では曲げモーメントは零になるとした。メンブレンとフレームの境界ではメンブレン応力に起因するねじれモーメントが作用するが、境界のいずれの場所でもこのねじれモーメントには次式で示す中空円筒のねじれモーメント<sup>10)</sup>を用いた。

$$M = \sigma t_1 \left( \frac{t_0 + t_1}{2} \right) \left( \frac{c}{\frac{r_0 + c}{2}} \right) \quad (2-6)$$

ここで  $t_0$  と  $t_1$  はそれぞれ S i フレームとメンブレンの膜厚、 $c$  はマスクの中心からメンブレン端までの距離、 $r_0$  は S i フレームの半径である

微分方程式の解は差分法<sup>11)</sup>により求めた。

## （２）メンブレンの面外歪

（２－１）～（２－３）式を吸収体応力によって生じるメンブレンの面外歪の計算に用いることはできない。その理由は、吸収体の無いメンブレン領域の力の中立面と吸収体で覆われたメンブレン領域の中立面とが同一面内にならないことから、平面問題として扱うことができないためである。従って、図２－１のマスクの面外歪を厳密に計算するには三次元の歪の式を直接解かなければならないが、このためには膨大なメモリを持つコンピュータが必要となる。ここでは計算を簡略化するために、図２－２に示すような幅が 2 mm で長さ無限のメンブレンの断面における面外歪を取り扱うこととした。

この場合、断面の変形は平面歪状態の式で表すことができる。

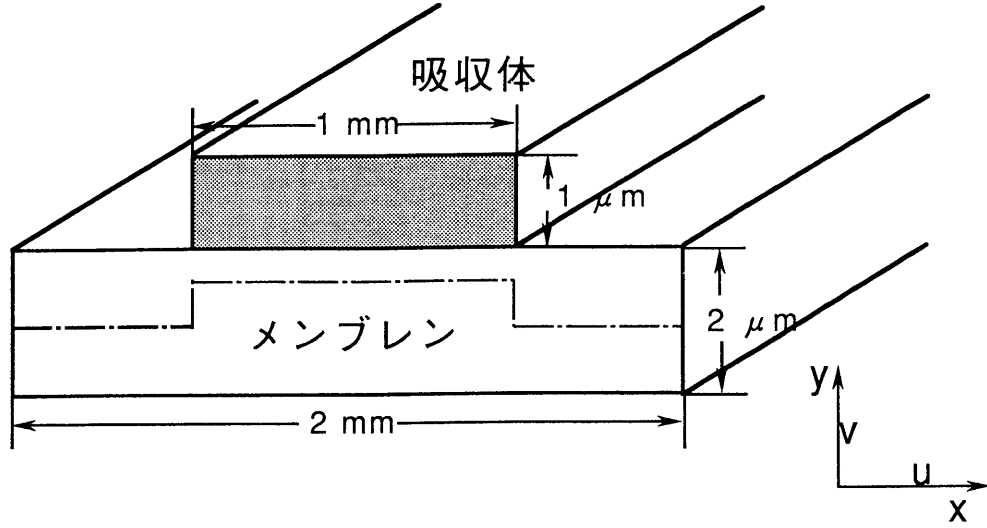


図 2 - 2 面外歪のシミュレーションに用いたマスク構造

$$G \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + G \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = -F_x, \quad (2-7)$$

$$G \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + G \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial \sigma}{\partial y} = -F_y, \quad (2-8)$$

また (2-4)、(2-5) 式に相当する境界条件の式は次式で与えられる。

$$S_x = \frac{2G(1-\nu)}{1-2\nu} l \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\partial v}{\partial y} \right) + Gm \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\sigma}{1-2\nu} l, \quad (2-9)$$

$$S_y = \frac{2G(1-\nu)}{1-2\nu} m \left( \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\partial u}{\partial x} \right) + Gl \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\sigma}{1-2\nu} m, \quad (2-10)$$

メンブレンの端は固定されていると仮定し、差分法を用いて計算した。

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 メンブレンの歪

最初に吸収体の応力で変形したメンブレンの面内歪を計算した。メンブレンの大きさは  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 、厚さは  $2\text{ }\mu\text{ m}$  で、中央の  $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  の領域に厚さ  $1\text{ }\mu\text{ m}$  の Ta 吸収体が形成されているとした。Ta は  $50\text{ MPa}$  の引っ張り応力を持つとした。図 2-3 は典型的な面内歪のマップであり、 $1.88\text{ mm}$  間隔で描かれた矢印がその点における変位の方向と大きさを表している。吸収体の引っ張り応力によりメンブレンは中央方向に変形し、最大の変位は吸収体パターンの端で生じている。この変位は吸収体応力に比例して変化する。次にメンブレン材料と面内歪の関係を調べた。図 2-4 は、メンブレン材料をパラメータにして縦軸に図 2-3 の X 軸上の変位を示した。SiN、SiC、ダイヤモンドの順、すなわちヤング率の大きくなる順に変位は小さくなっている。Si のヤング率は SiN とほぼ等しいため、Si メンブレンの歪は SiN のものに一致する。

図 2-5 には吸収体応力によって生じるメンブレンの面外歪を示した。図 2-4 と同様に吸収体は  $50\text{ MPa}$  の引っ張り応力を持つ Ta とした。面外歪は吸収体パターンの両端が持ち上がり、中心部が下がるように生じる。同図には面外歪の大きさを表す量として吸収体の中心と端の高さの差を示したが、メンブレンのヤング率が大きくなるに従って歪は小さくなっていることがわかる。この面外歪も吸収体応力

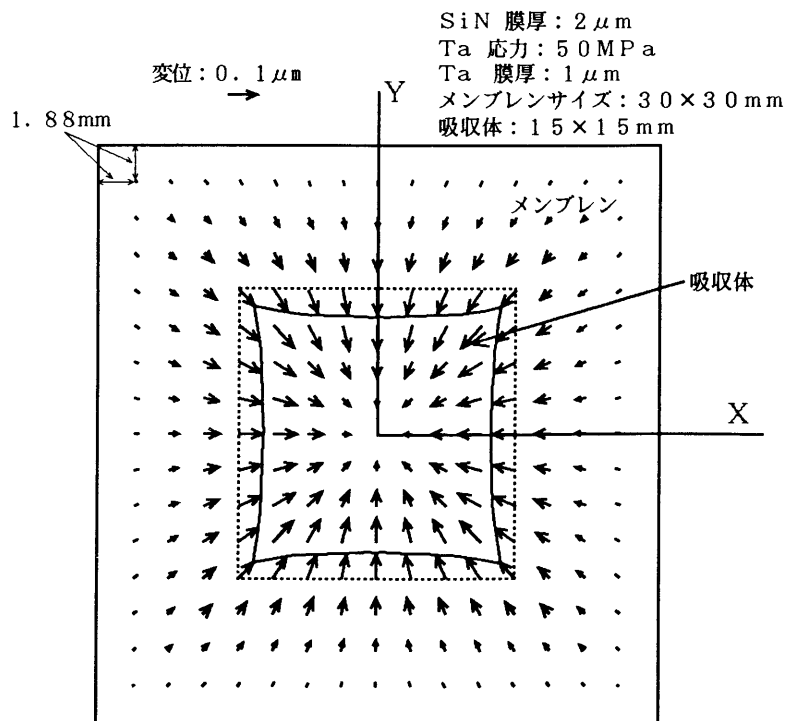


図 2-3 吸収体応力によって生じるメンブレンの面内歪のマップ



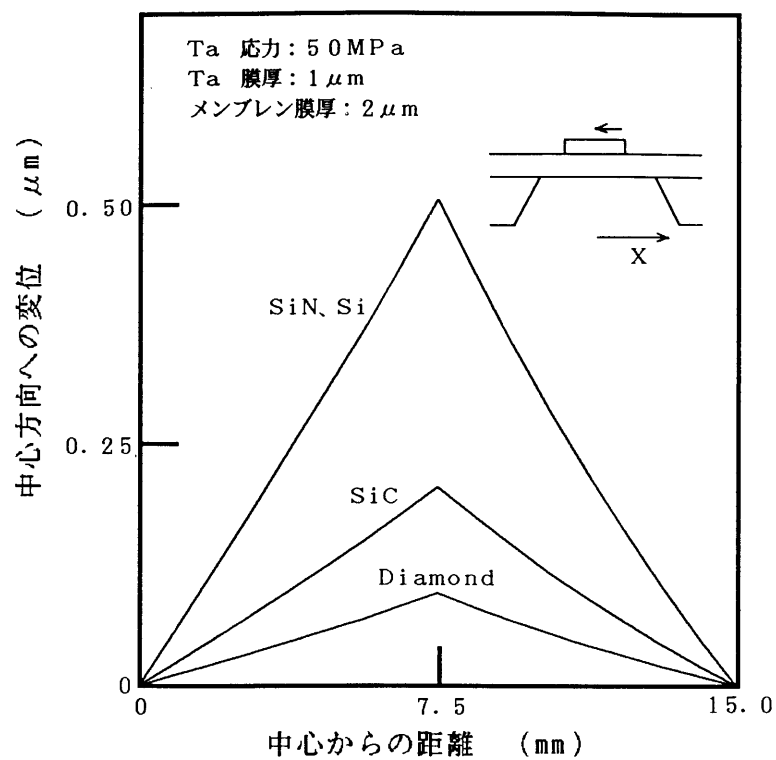


図 2 - 4 メンブレン材料とメンブレンの面内歪の関係

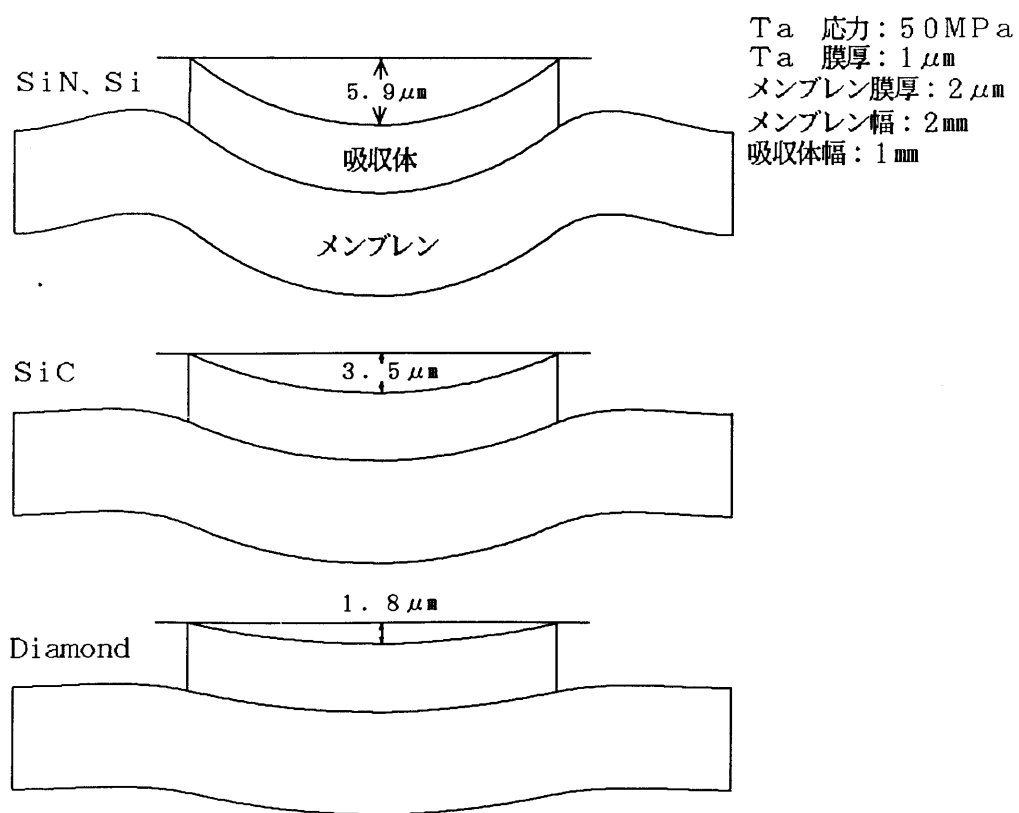


図 2 - 5 メンブレン材料とメンブレンの面外歪の関係

に比例する。

ヤング率の大きなメンブレンほど歪が小さいのはヤング率に比例してメンブレンの剛性が大きくなるためである。高精度マスクの作成にはヤング率の大きいメンブレンが有利であるといえる。

ところで、表 2-1 では SiC は SiN より 3 倍大きなヤング率を持っているにも関わらず図 2-4 の面内歪は 2 倍程度の差しかない。これは、吸収体で覆われた部分では吸収体とメンブレンの 2 層膜の剛性となるためである。また、面外歪についてもメンブレンのヤング率と単純な関係で表すことができない。これは、吸収体で覆われた部分では力の中立面が吸収体側にずれることと吸収体自体が膜厚を持っていて面外歪を生じさせないように働くためである。これらのことはメンブレンの歪が吸収体のヤング率にも依存することを示唆している。

図 2-6 および図 2-7 は吸収体材料をパラメータとしてメンブレンの面内歪および面外歪を計算した結果である。面内歪、面外歪ともにヤング率の小さい Au の場合に最も大きく、Re の場合に最も小さい。これは吸収体で覆われた部分の剛性が吸収体のヤング率に依存するためである。

メンブレン内に応力の不均一があるとき勾配に比例した力が発生し歪が生じる。式 (2-1) および (2-2) を用いて応力の不均一によって生じる面内歪を計算した。吸収体の形成されていない  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$  の SiN メンブレンを仮定し、応力は引っ張り方向でメンブレンの中心が最も大きく、端に向かって一定の勾配 ( $R$ ) で減少しているとした。この場合、メンブレン上の全ての点で一定の力がメンブレンの中心に向かって作用していることになる。面内歪の計算結果を図 2-8 に示す。

メンブレンの中心は力がつりあっていることから、またメンブレンの端は固定されているために歪は生じない。中心と端の中間点で最大の歪が生じる。 $R$  が  $6.7\text{ MPa/cm}$  (これは応力の均一性で表わすと 10% に相当する) のとき、最大で  $0.29\text{ }\mu\text{m}$  の歪が発生する。 $R$  が  $1.7\text{ MPa/cm}$  (均一性は 2.5%) でも  $0.07\text{ }\mu\text{m}$  の歪が発生する。歪を  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  以下にするためには 1% 以下の均一性を確保する必要がある。なお、メンブレン応力の不均一は吸収体の無い領域では回転モーメントを生じないので面外歪の原因とならない。吸収体のある領域でも回転の中心がメンブレン内にあるので面外歪は無視できる程度に小さい。

吸収体応力の均一性の影響についても計算を行った。吸収体は  $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  の

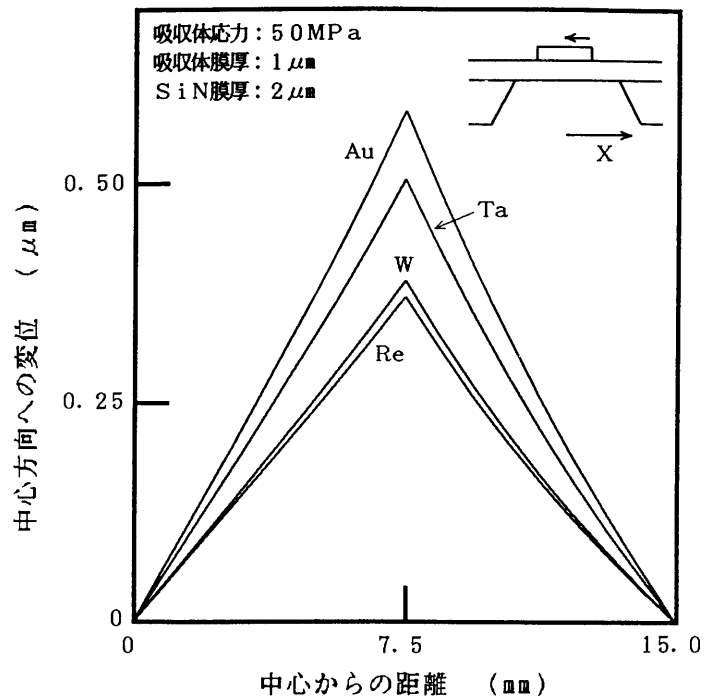


図 2 - 6 吸収体材料とメンブレンの面内歪の関係

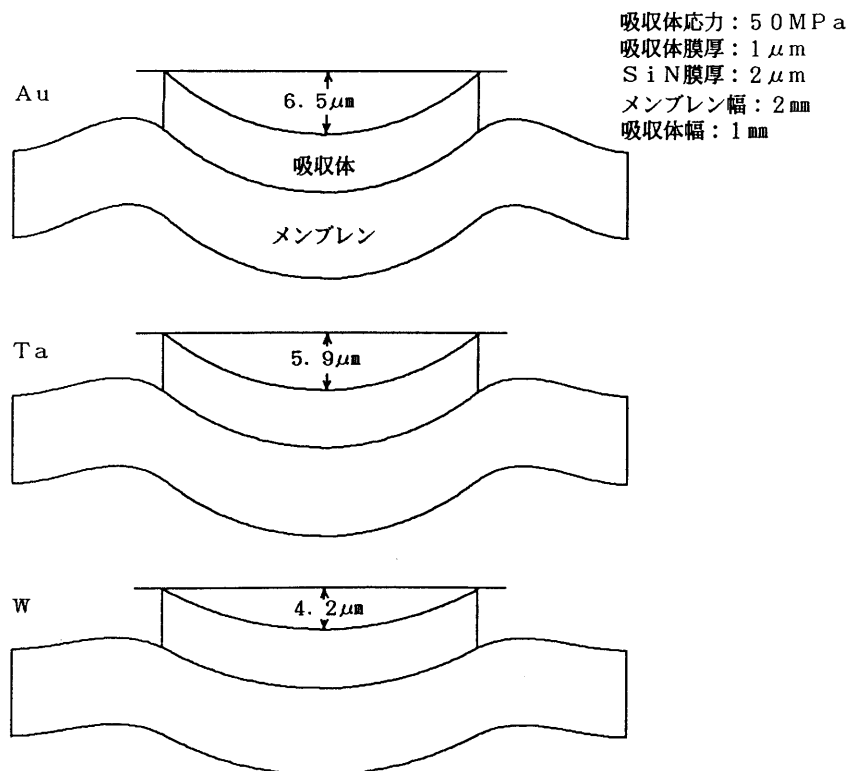


図 2 - 7 吸収体材料とメンブレンの面外歪の関係

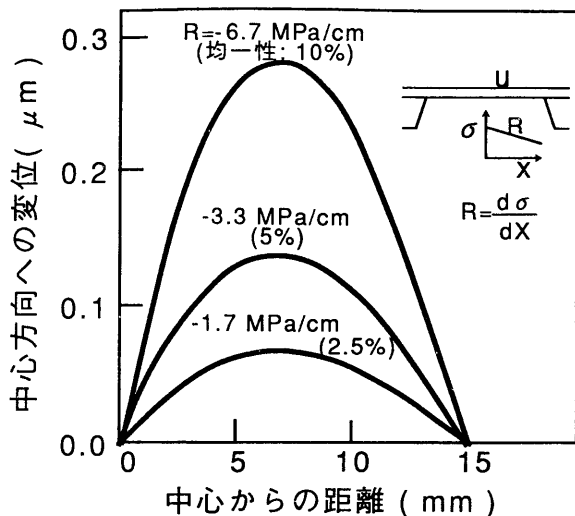


図 2 - 8 メンブレン応力の不均一と面内歪の関係

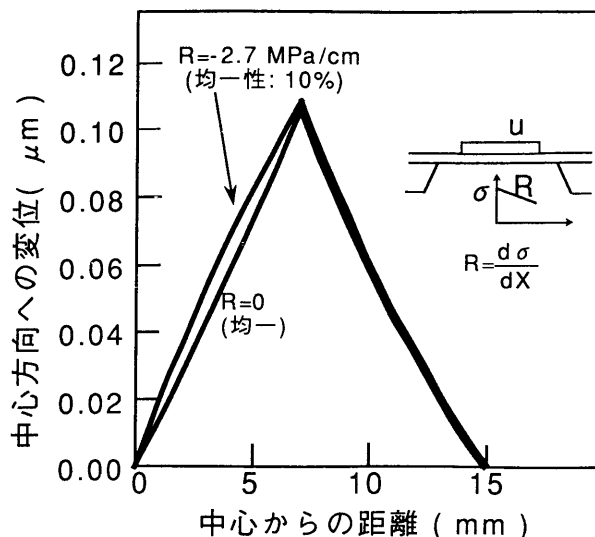


図 2 - 9 吸収体応力の不均一と面内歪の関係

大きさを材料は T a とし、メンブレンの場合と同様に引っ張り応力が中心から端に向かって一定の勾配で減少するものとした。メンブレンは S i N とした。図 2 - 9 は、吸収体内の平均応力を 5 0 M P a とし勾配が 2 . 7 M P a / c m (均一性で 1 0 %) のときと完全に均一なときの面内歪を示した。応力に勾配がある場合は、均一な応力の場合と比べ吸収体の中心と端の中間付近で歪が大きい。しかし吸収体の端では両者の歪は等しくなる。図 2 - 8 に示したメンブレン応力の不均一の影響に比べると吸収体応力の不均一が面内歪に及ぼす影響は小さい。これは、吸収体の領域がメンブレンの領域より小さいことと吸収体の膜厚がメンブレンの 1 / 2 であることに起因する。実用的な見地からは図 2 - 9 にみられる吸収体応力の不均一による面内歪の増大は無視できる程度である。結論として、吸収体応力の不均一は 1 0 % 程度なら面内歪に大きな影響を及ぼさないといえる。

次に面内歪と吸収体パターンの大きさの関係を調べた。メンブレン材料を S i N 、大きさを 3 0 m m × 3 0 m m とし、吸収体の大きさ、すなわち吸収体がメンブレンを被覆する率を変化させて面内歪を計算した。吸収体の応力は 5 0 M P a とした。図 2 - 1 0 は吸収体の被覆率と吸収体パターンの端での最大歪の関係を示した。吸収体の被覆率が小さい領域では被覆率が大きくなるに従って面内歪は増加するが、被覆率が 0 . 3 以上になると一定になる。一方、被覆率が 0 . 8 より大きい領域では被覆

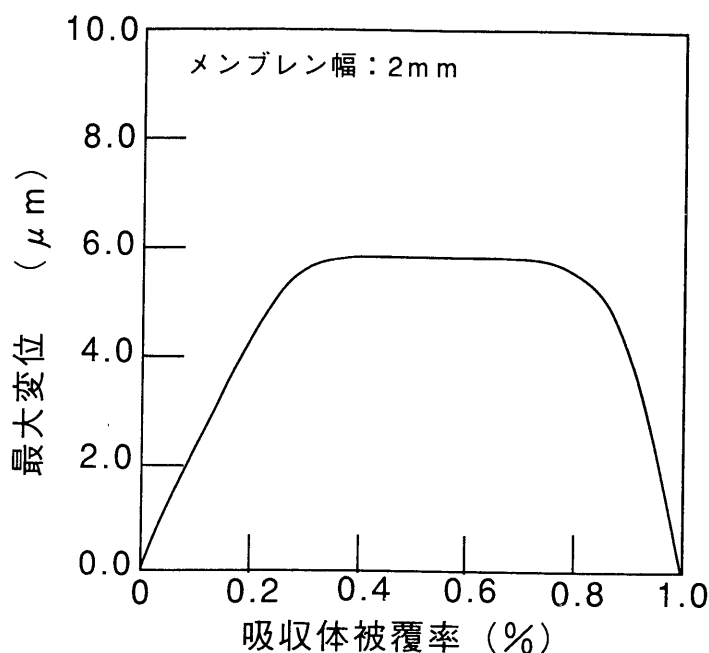


図 2 - 1 0 吸収体の被覆率と面内歪の関係

率の増加と共に面内歪は減少する。

この原因は以下のように考えられる。吸収体の引っ張り応力が一定のとき自由状態からの変位量は吸収体幅に比例して大きくなる。被覆率、すなわちパターンの大きさ、が小さいとき、吸収体が縮もうとするだけメンブレンは伸びることができるので面内歪はパターンの大きさとともに大きくなる。一方吸収体の被覆率が十分大きくなると、吸収体が縮もうとしてもメンブレンの領域が小さいため伸びることができない。このため吸収体の被覆率が大きくなるに従って歪は小さくなる。このことは面外歪に対しても同様であり、面外歪と吸収体パターンの大きさの関係をシミュレーションしたところ図 2 - 1 0 と類似の結果が得られた。この歪を小さくするには、メンブレン内のいたるところで均一な力が働くようにパターンの密度を均一にすることが必要である。

図 2 - 1 0 は吸収体パターンが 1 個として計算したが、パターンが複数個に分割されても周囲に吸収体パターンのない領域が存在する場合は面内歪に対しては同様な結果が得られる。しかし面外歪はパターンを分割すると急激に小さくなる。図 2 - 1 1 はパターンを複数個に分割したときの分割数と面外歪の関係を示した。ここ

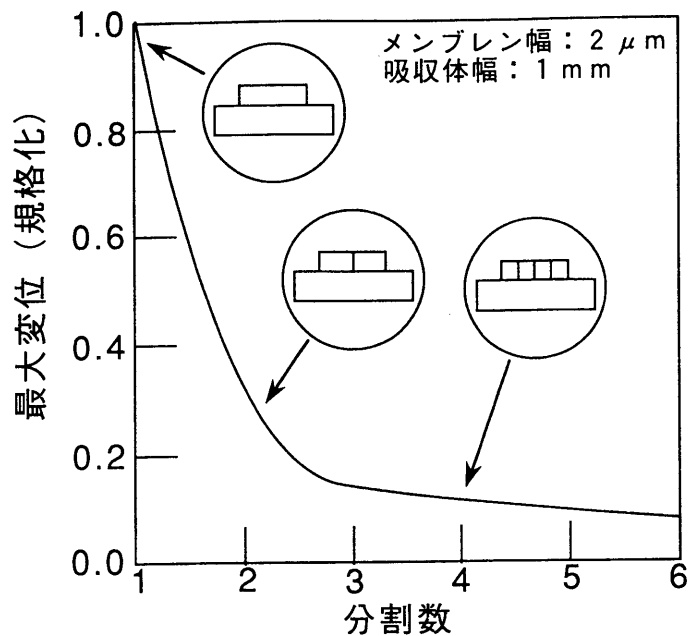


図 2 - 1 1 吸収体パターンの大きさと面外歪の関係

でパターンの被覆率は0.5とした。吸収体パターンを2等分割すると面外歪は70%減少する。4等分以上分割すると10%以下になる。

この理由は以下のように考えられる。面外歪はパターン端部に働く回転モーメントによって発生するが、回転の中心がパターン中心付近にあるので回転モーメントはパターンが大きいほど大きい。パターンが分割されると分割部でモーメントは打ち消し合うので、パターンが小さくなったのと同じ結果となり面外歪は小さくなる。

以上の結果から高精度マスク作成の条件として、メンブレン内に均一にパターンを配置すること、連続した大きなパターンを作らないことが重要である。

### 2. 3. 2 Si フレームの歪

吸収体パターン形成後にバックエッチングを行うプロセスでは、メンブレンと吸収体の応力によるSiフレームの変形も重要である。メンブレン応力によってSiフレームは中心方向に引っ張られる。このとき吸収体応力も影響を及ぼすが、メン

ブレン応力に比べ吸収体応力は通常  $1/5$  程度に制御され、また吸収体の膜厚はメンブレンの  $1/2$  であることから、吸収体応力が Si フレームの面内歪に及ぼす影響はメンブレンの  $10\%$  以下と考えられる。そこで面内歪のシミュレーションでは吸収体を無視した。またここではメンブレン材料として SiN、吸収体材料として Ta を用いた計算結果を示したが、Si フレームの変形では Si フレームの剛性とメンブレンの応力値のみが重要でメンブレン材料にはほとんど依存しない。

図 2-12 は大きさ  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 、応力  $50\text{ MPa}$  のメンブレンを有する Si フレームの面内歪のマップである。矢印がその位置における変位の方角と大きさを表しているが、中心に向かって収縮していることがわかる。変位量はフレームの外周より内部の方が大きく、最大の変位はメンブレンと接する片の midpoint で生じている。図 2-13 はメンブレンの大きさをパラメータとし、縦軸に図 2-12 の X 軸上の変位を示したグラフである。メンブレンが大きくなると変位はしだいに大きくなるが、 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$  を越えると急激に大きくなる。これはメンブレン領域が増大するにつれて Si フレームの面積が小さくなり剛性が低下したためと考えられる。

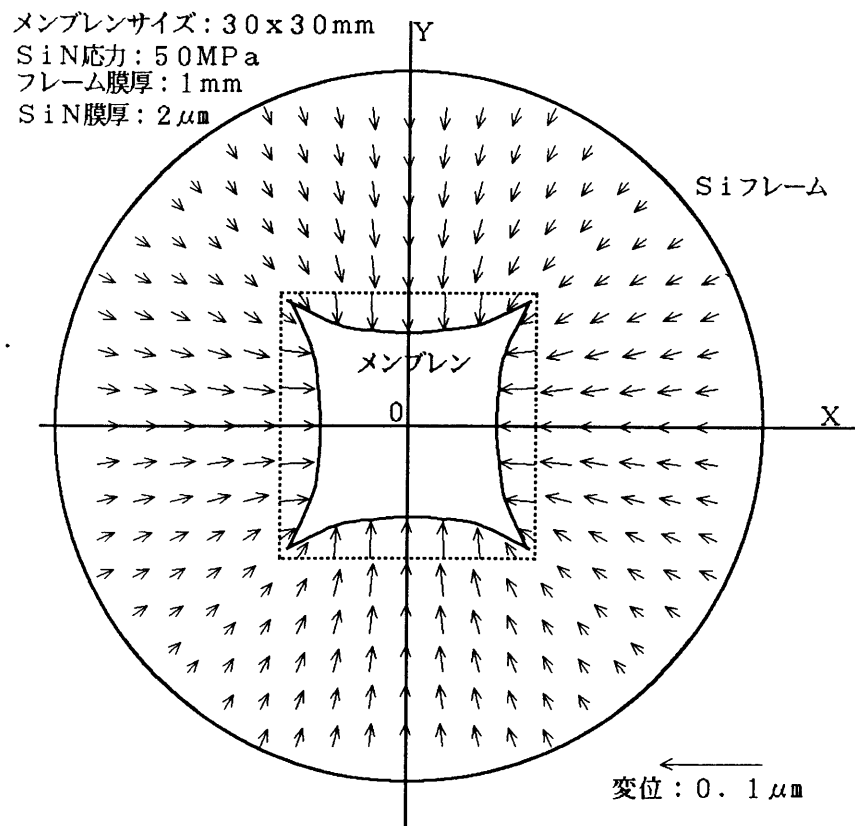


図 2-12 メンブレンの引っ張り応力によって生じる  
Si フレームの面内歪

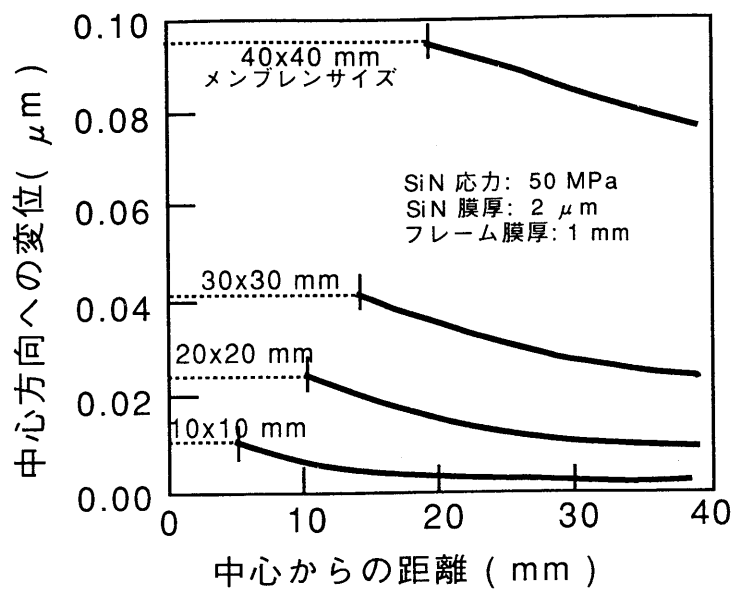


図 2 - 1 3 S i フレーム面内歪のメンブレンサイズ依存性

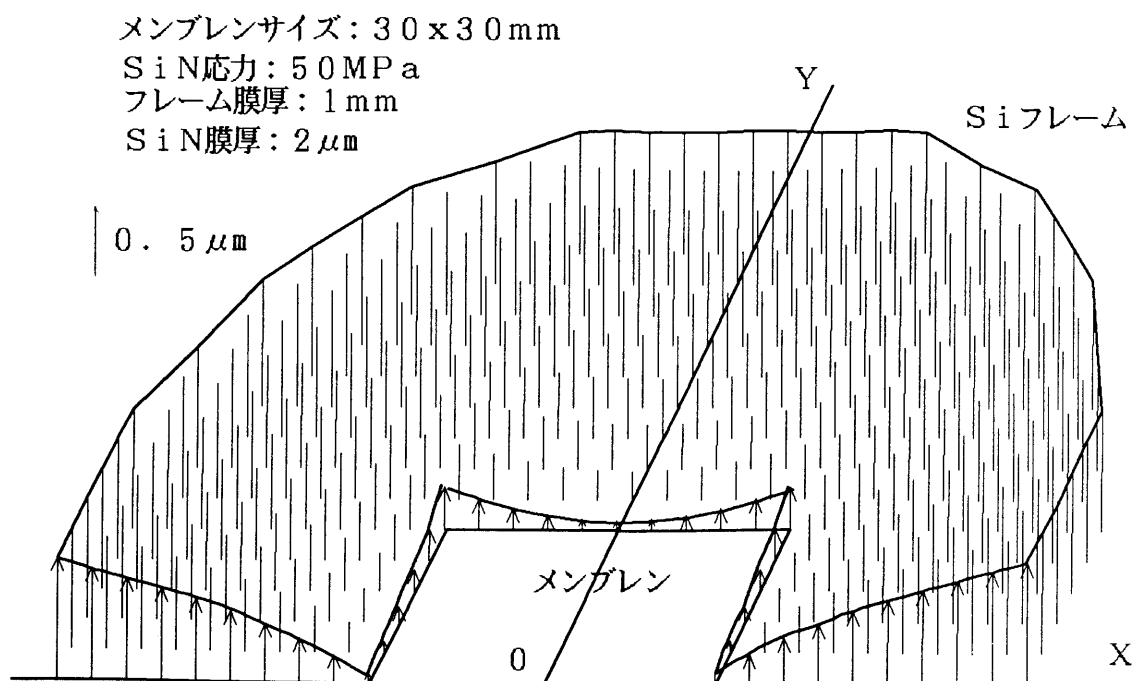


図 2 - 1 4 メンブレンの引っ張り応力によって生じる  
S i フレームの面外歪



次にSiフレームの面外歪について述べる。図2-1に示すように、メンブレンはSiフレームの表面を内側に引っ張っているのでフレームにはねじれのモーメントが働く。このモーメントによって発生する面外歪を計算すると、図2-14に示すように、フレームの外周が持ち上がる。メンブレンとの境界では、四角形の辺の中央部が低く、角の部分で持ち上がっている。

メンブレンの大きさを変えたときの面外歪の変化を図2-15に示した。ここでは、横軸が図2-14のX軸であり、縦軸がX軸上の変位量である。メンブレンが大きくなるに従って面外歪が大きくなる。これは、面内歪の場合と同様に、メンブレンが大きくなるに従ってSiフレームの剛性が小さくなるためと考えられる。

図2-1に示すように、Siフレームの両面には等しい応力のメンブレン膜が形成されているので回転モーメントは存在しない。しかし、このSiフレーム上に吸収体が形成されたり裏面のメンブレン膜が除去されると、フレームの各点で回転モーメントが発生し面外歪が生じる。図2-16はSiフレーム上に1.0  $\mu\text{m}$  厚の

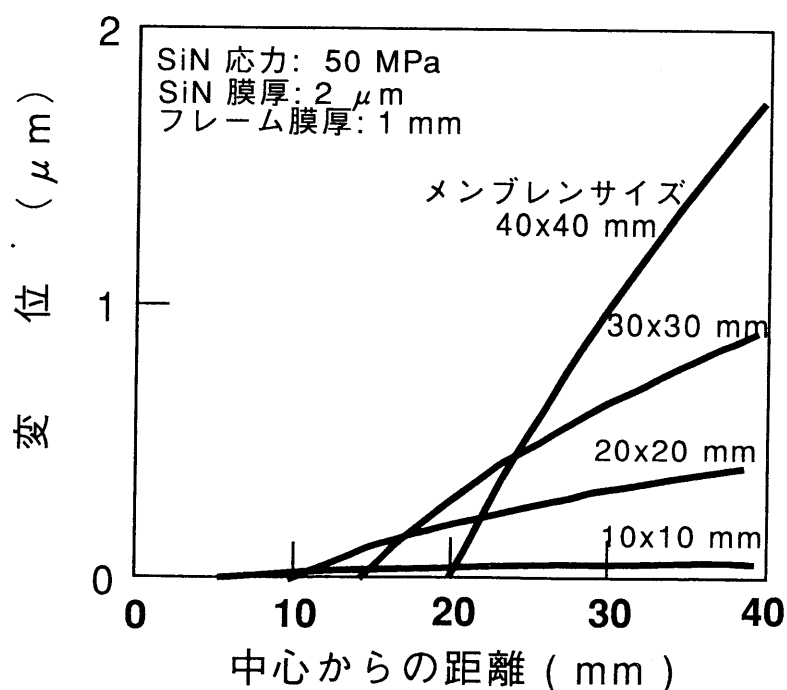


図2-15 Siフレーム面外歪のメンブレンサイズ依存性

Ta 吸収体が形成されている例で、Ta 応力が 0、10 MPa、30 MPa、50 MPa の場合の面外歪を示した。10 MPa の Ta 吸収体が形成されると、外周で約  $0.2\ \mu\text{m}$  だけ面外歪が大きくなる。メンブレンの応力を 50 MPa とし裏面のメンブレン膜が除去されることを想定すると、外周で約  $3\ \mu\text{m}$  の面外歪が発生する。

以上の結果から、Si フレームの面外歪を小さくするには、メンブレンの面積を小さくする、表裏に同じ性質のメンブレン膜を形成する、表面の吸収体は除去することが有効であるといえる。

Si フレームの面内および面外歪を小さくする方法としてメンブレン領域を小さくするのが有効であることを示したが、LSI のチップサイズは大きくなりつつありメンブレン領域を  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$  以下にすることは困難である。そこでメンブレン領域を小さくする以外の Si フレームの剛性を大きくする方法を検討した。

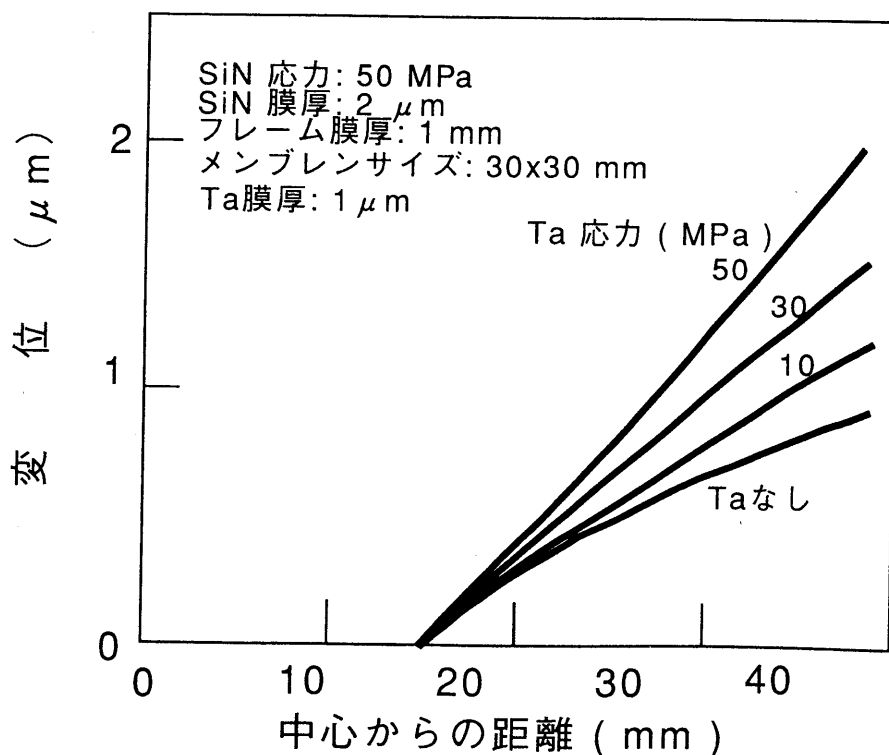


図 2 - 1 6 Si フレームの面外歪に及ぼすフレーム上の吸収体の影響

図 2 - 1 7 は S i フレームの膜厚をパラメータとしてメンブレンの応力と面内歪の関係を示した。面内歪はフレームの膜厚に反比例し、フレームの膜厚が増加するに従って減少する。2 mm 厚の S i フレームを用いた場合、メンブレンの応力が 5 0 MPa でも歪は 0 . 0 2  $\mu$  m 程度である。図 2 - 1 8 にはフレーム膜厚の効果を面外歪について示したが、面外歪はフレーム膜厚の 2 乗に反比例して減少している。これらの結果は、フレームの膜厚が増大することによって剛性が大きくなったためである。S i フレームの厚さをさらに増大させると歪は小さくなるが、バックエッチングの時間が長くなる。2 mm 厚のフレームをバックエッチングするには約 1 0 時間必要であり、これ以上長時間にすることはプロセス管理上種々の問題が生じるので得策でない。

S i フレームの剛性を大きくする方法として、フレーム直径を大きくする方法が考えられる。しかし S i フレームの直径を大きくすると、マスクをステッパに装着して転写基板とのギャップ調整を行うときマスクの端部が転写基板と接触する可能性が大きくなる。

結論として、厚い S i フレームを用いることにより S i フレームの面内および面外歪を小さくすることができる。このことはパターン形成後にバックエッチングを行っても高精度なマスクを作成できる可能性を示唆している。

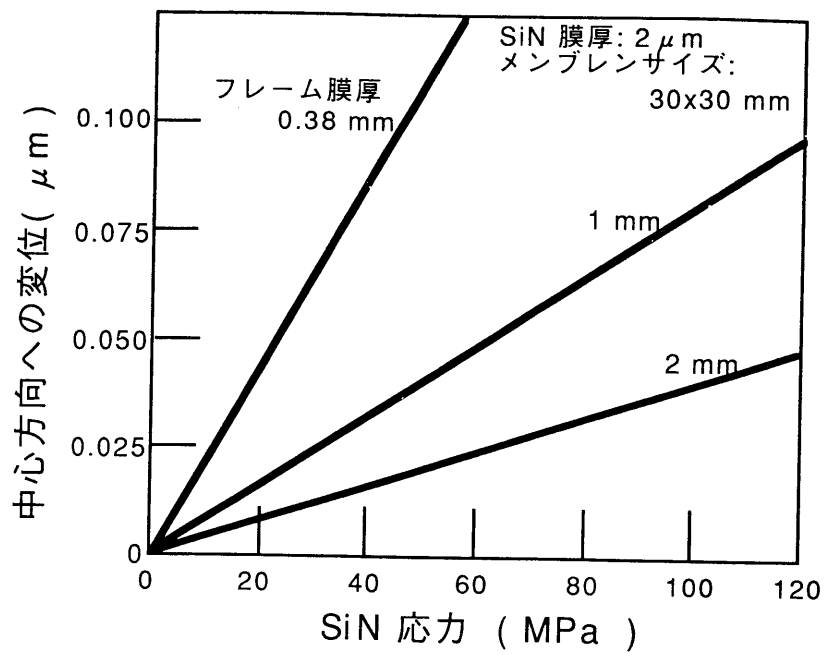


図 2 - 1 7 S i フレームの面内歪とフレームの厚さの関係

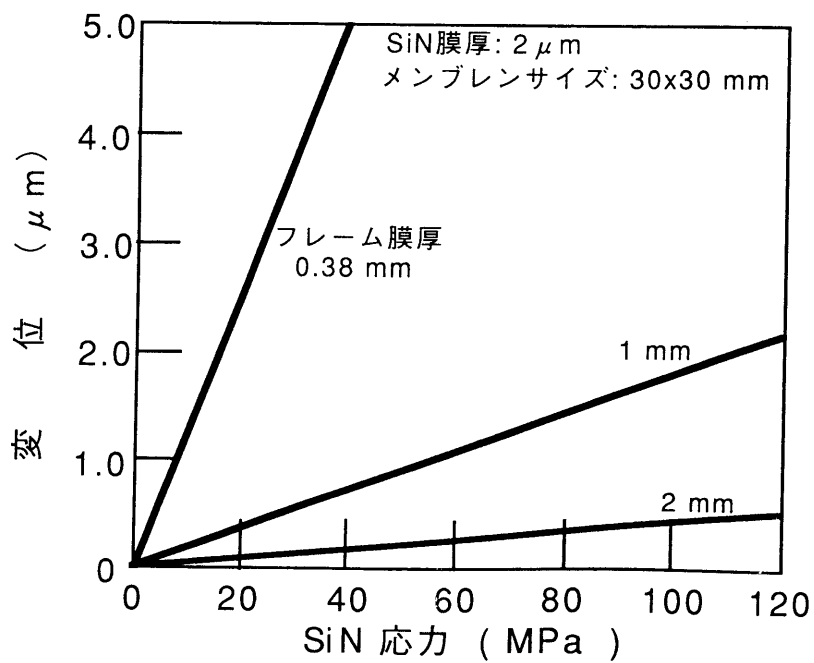


図 2 - 1 8 S i フレームの面外歪とフレームの厚さの関係

## 2. 4 まとめ

メンブレンおよび吸収体応力によるマスクの変形をコンピュータシミュレーションを用いて調べた。計算に用いた力の釣合の式には、薄膜の応力が熱応力に等しい作用をすることとして、熱応力の解析の式を適用した。計算の結果以下のことが明らかになった。

- (1) 吸収体応力によるメンブレンの歪はメンブレンのヤング率に依存し、ヤング率が高いほど小さい。
- (2) また、このメンブレン歪は吸収体のヤング率にも依存し、吸収体のヤング率が高いほど小さい。
- (3) メンブレン内に応力の不均一があると面内歪が生じる。歪を  $0.02\ \mu\text{m}$  以下にするには均一性を 1 % 以下にする必要がある。
- (4) 吸収体パターン領域周辺のメンブレン領域が小さいほど面内歪は小さい。また吸収体パターンが小さく分割されているほど面外歪は小さい。
- (5) メンブレンの応力によって生じる S i フレームの面内歪はメンブレン領域が小さいほど小さい。
- (6) S i フレームの面外歪を小さくするには、メンブレンの領域を小さくする、表裏に同じ性質のメンブレン膜を形成する、表面の吸収体は除去することが有効である。
- (7) 厚い S i フレームを用いることによりフレームの歪を小さくできる。

以上の結果から、高精度なマスクを製造するために重要なことは、ヤング率の大きいメンブレンと吸収体を厳密な応力制御のもとに形成する技術を開発することである。この技術が開発され厚い S i フレームを用いれば、パターン形成後にバックエッチングを行うプロセスでも高精度なマスクを作成できる。

## 第2章 参考文献

- 1) A. W. Yanof, D. J. Resnick, C. A. Jankoski and W. A. Johnson: Proc. SPIE 632 (1986) 118
- 2) A. W. Yanof, J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 3310
- 3) A. Kishimoto, S. Kuniyoshi, N. Saito, T. Soga, K. Mochiji and T. Kimura: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2203
- 4) S. Ohki and H. Yoshihara: J. Vac. Sci. Technol. B8 (1990) 446
- 5) Y. Vladimirsky, J. Maldonado, R. Fair, R. Acosta, O. Vladimirsky, H. Voelker, F. Cerrina, G. M. Wells, M. Hansen and R. Nachman: J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 1657
- 6) A. Chiba and K. Okada: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2610
- 7) A. Chiba and K. Okada: J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 3275
- 8) G. M. Wells, G. Chen, D. So, E. L. Brodsky, K. Kriesel, F. Cerrina and M. Karnezos: J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 2190
- 9) 竹内: "熱応力"、日新出版、東京、(1981)
- 10) P. Lenius, R. Engelstad, S. Palmer, E. Brodsky and F. Cerrina: J. Vac. Sci. Technol. B8 (1990) 1570
- 11) 成岡、丹羽、山田、白石: "構造力学Ⅲ－板の力学"、丸善、東京、(1983)

## 第3章 マスク材料の応力測定法

### 3. 1 序

高精度マスクを作成するためには、メンブレンと吸収体の内部応力を正確に制御することが重要であるが、このためには薄膜の応力を高精度に測定する技術が必要となる。X線マスク開発に向けた応力測定技術に関する研究報告はこれまでに数多くなされてきた。

Ku等<sup>1)</sup>はメンブレン上の吸収体応力を面外歪を測定することから評価した。前章で述べたように、メンブレンを十分大きくし特定の吸収体パターンを用いると、小さな応力でも大きな面外歪が発生する。Kuの報告によれば、この方法で5 MPaの応力まで測定可能となっている。Berry等<sup>2)</sup>は、メンブレンを振動させその減衰特性を測定して応力を評価している。そのほか、メンブレンの片側を加圧し、メンブレンの反りを測定して応力を求める方法<sup>3)</sup>等も用いられている。しかし、これらの方法ではメンブレンを作成した後でないと応力を評価できないという問題がある。

基板上に堆積した薄膜の応力測定に広く用いられている方法は、薄膜形成前の基板の反りを測定し、薄膜形成後に再び測定してその反りの変化量から応力を求める方法<sup>4)</sup>である。反りの測定には一般に光学的な方法が用いられている。Sinha等<sup>5)</sup>は反りの形状から曲率半径の分布を求め、これを用いて応力の分布を評価する方法を報告している。そのほか、薄膜の応力測定法にはX線回折を用いる方法<sup>4)</sup>あるいはラマン分光<sup>6)</sup>を用いる方法もある。しかし、これらの方法により100 MPa以上の応力を測定した報告は数多くあるが、高精度X線マスクの開発に必要な10 MPa以下の応力を評価した報告はほとんどない。

効率よく高精度なX線マスクを作成するには、メンブレンおよび吸収体をSiフレイムに堆積した時点でそれぞれの応力を知ることが重要である。このためには、Si基板上に堆積した薄膜の応力を簡便な方法で高感度に、非破壊および非接触で測定する技術が必要である。

本章では、最も簡便な方法である反り測定から応力を評価する方法について問題

点を分析し、高感度な反り測定の方法と応力評価法について述べる。しかし反り測定法はメンブレン膜のように基板の両側に同様の膜が形成されると用いることができない。そこでS i 基板の少数キャリアのライフタイムあるいは拡散長から応力を評価する新しい応力測定法を提案し、その基本検討の結果についても述べる。

### 3. 2 基板の反り測定による応力評価法

#### 3. 2. 1 従来技術の問題点

X線マスク材料、特に吸収体の応力は前章で述べたように10 MPa 以下に制御する必要がある。基板上に薄膜が形成されているとき、薄膜の応力（ $\sigma$ ）と反り（ $h$ ）の関係は、基板の曲率半径  $R$  をパラメータとして次式で表される<sup>7)</sup>。

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu) t_f R} \quad (3-1)$$

$$h = \frac{(2w)^2}{8} \frac{1}{R} \quad (3-2)$$

ここで  $E_s$  と  $\nu$  はそれぞれ基板のヤング率とポアッソン比、 $t_s$  と  $t_f$  は基板の厚さと薄膜の厚さ、 $w$  は基板の半径である。この式は円形の基板について広く用いられている式である。

図3-1は(3-1)、(3-2)式を用いて計算した応力と反りの関係を基板の厚さをパラメータとして表したグラフである。ここで  $w$  は38 mm、 $t_f$  は0.65  $\mu$ m、 $E_s$  と  $\nu$  には表2-1のS iの値を用いた。基板の厚さが厚くなるに従って反りは急速に小さくなる。S i フレームに2 mm厚の基板を用いた場合、10 MPaの応力の吸収体を堆積したときの反りは約0.02  $\mu$ mである。高精度マスクの作成にはメンブレンおよび吸収体の応力による歪を小さくするために厚いS i フレームを用いる必要があるが、このことが反りを小さくする結果を引き起こしている。

従来の反りの測定には、基板上にレーザ光を照射しその反射角から反りを求める



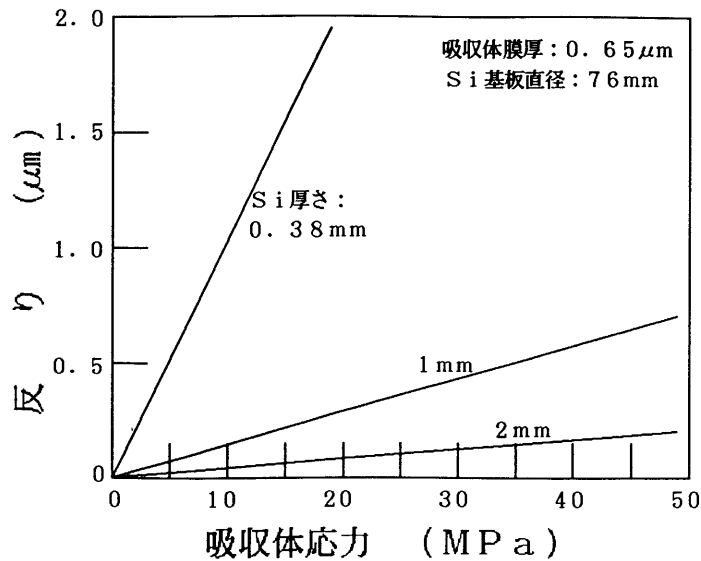


図 3 - 1 吸収体応力と基板の反りの関係

方法、あるいは反射光との干渉縞から求める方法が用いられている<sup>4)</sup>。図 3 - 2 はレーザ光の反射角から反りを求める方法の一例を示した。レーザ光を垂直方向から入射すると反りに応じて反射角が変化するので、一定の大きさの検出器を反射光路上に設置し入射光を適当な大きさにすると、反射角に対応して検出器に入射する反射光の量に変化する。レーザ光を基板面内で走査し、反射光の強度を測定すれば反りを見積もることができる。図 3 - 3 はこの測定原理に基づく市販の測定器を用いて Si 基板の反りを多数回測定したときの再現性を示したが、 $0.1 \mu\text{m}$  程度のばらつきを持っている。この原因にはレーザの走査速度、方向性、強度のばらつき等が考えられる。この種の装置は既に数多く市販されているが、仕様上も測定可能な反りは  $0.2 \mu\text{m}$  以上となっている。この精度では X 線マスク用メンブレンあるいは吸収体の応力を正確に評価することはできない。

この反り測定法にはもうひとつ問題がある。それは、吸収体の応力を測定するには吸収体堆積前の基板の反りを測定しなければならないが、メンブレン膜のような光学的に透明な薄膜が形成された基板の反りを正しく測定できないことである。光学的に透明な膜が基板上に形成されていると基板表面で反射した光と入射光とが干渉し、反射光の強度が透明膜の膜厚に依存して周期的に変化する。図 3 - 4 は Si N 膜が形成された Si 基板の He - Ne レーザ光の反射強度分布を示した。Si N

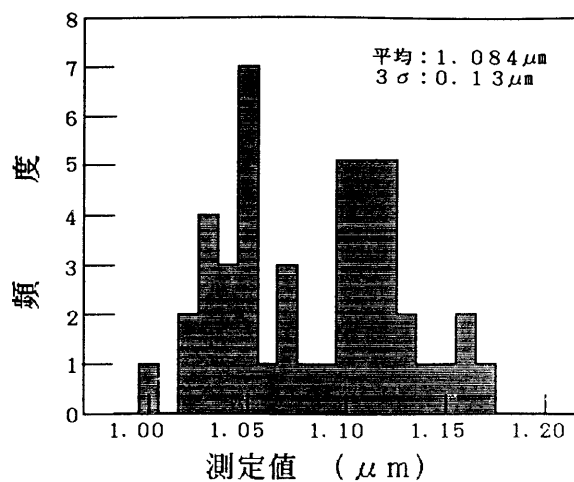
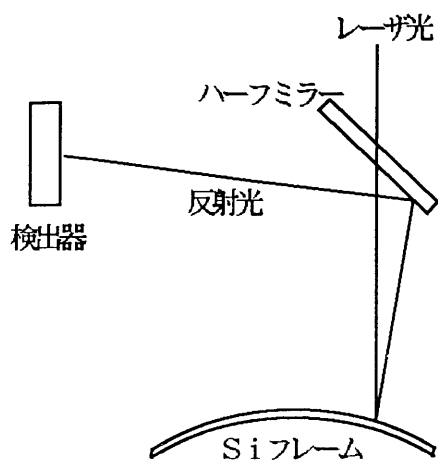


図 3 - 2 光学的な反り測定法の説明図

図 3 - 3 従来装置での反り測定の再現性の説明図

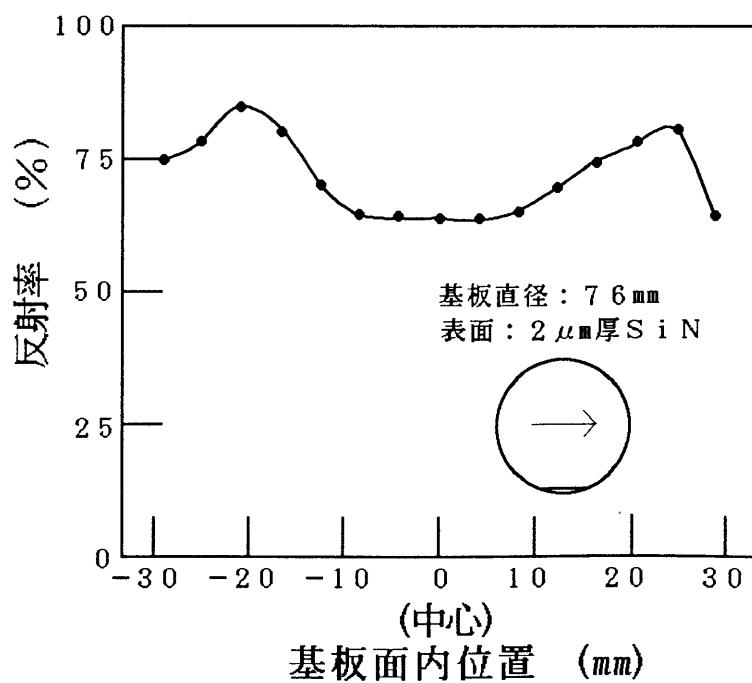


図 3 - 4 SiN 膜の付着した Si 基板の反射強度分布、  
 SiN 膜のない Si 基板の反射率を 100 % とする

膜を堆積することによって反射率は減少するが、その減少率は面内で20%～40%の分布を持っている。この反射率のばらつきは、SiN膜の膜厚ばらつき(±0.03 μm)に起因するものと考えられる。このようにわずかの膜厚変動によって反射光の強度が大きく変化するので、上記の方法で反りを測定すると反りの無い基板でも反りがあるように測定される。また、膜厚によっては反射強度が弱くなって測定できないことがある。以上のようにこの方法では透明膜が付着した基板の正確な反りを測定することができない。

### 3. 2. 2 新しい反り測定装置

反り測定を高精度化するためには、  
①基準面から基板までの距離を高精度に測定するセンサ、②基板面上でこのセンサを正確に走査するステージ、を備えた装置が必要である。

②の高精度ステージについては、最近X線ステッパの開発において移動時に摩擦のほとんどない空気静圧ネジが開発され<sup>8)</sup>、これを用いたステージは極めて安定した移動速度と優れた真直性を持っていることが報告されている<sup>9)</sup>。そこでこの空気静圧タイプの1軸ステージを導入することとした。

一方、①のセンサについては、基準面からの距離を高精度かつ高感度

に測定する方法として、ステッパ等で多用されている静電容量型変位計<sup>9)</sup>に着目した。この方法は、微小面積の電極に電圧を印加して対象物との間の静電容量を測定し、その容量から対象物との距離を見積る方法である。図3-5のように、この変位計をXYステージに取付けて基板上を走査すれば、非接触で基板の反りを測定で

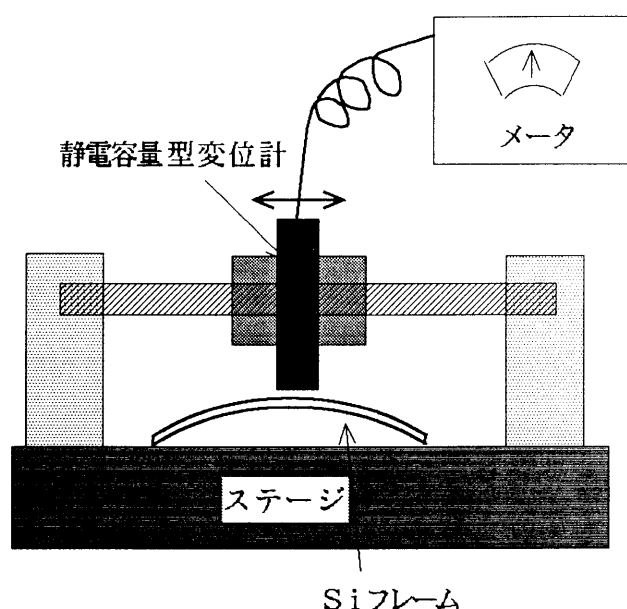


図3-5 静電容量型変位計  
を用いた反り測定装置

きる。対象物が導電性である場合、この変位計では $0.01\mu\text{m}$ のギャップ測定も可能であり<sup>9)</sup>変位計自体の感度、分解能は十分である。また、静電容量型変位計では、光学的なセンサのようにメンブレンの膜厚によって反射強度が変化するような現象はないので、いかなる膜厚でも安定して測定できる。

空気静圧タイプのステージに静電容量型変位計を組み合わせた図3-5のような装置を作成し、反り測定の実験を行った。

### 3. 2. 3 実験方法および結果

まず最初に同一のSi基板を多数回測定して反り測定の再現性を調べた。その結果、図3-6に示すような約 $0.03\mu\text{m}$ の再現精度が得られることが明かとなった。さらに安定したステージを用いれば $0.02\mu\text{m}$ 以下の測定も可能と思われる。

次に、絶縁物で覆われたSi基板の反り測定について2つの実験を行った。第1の実験は膜厚分布を持つ絶縁物で覆われているSi基板において、反りを正確に測定できるかどうかを確認する実験である。静電容量型変位計は原理的には導体間の

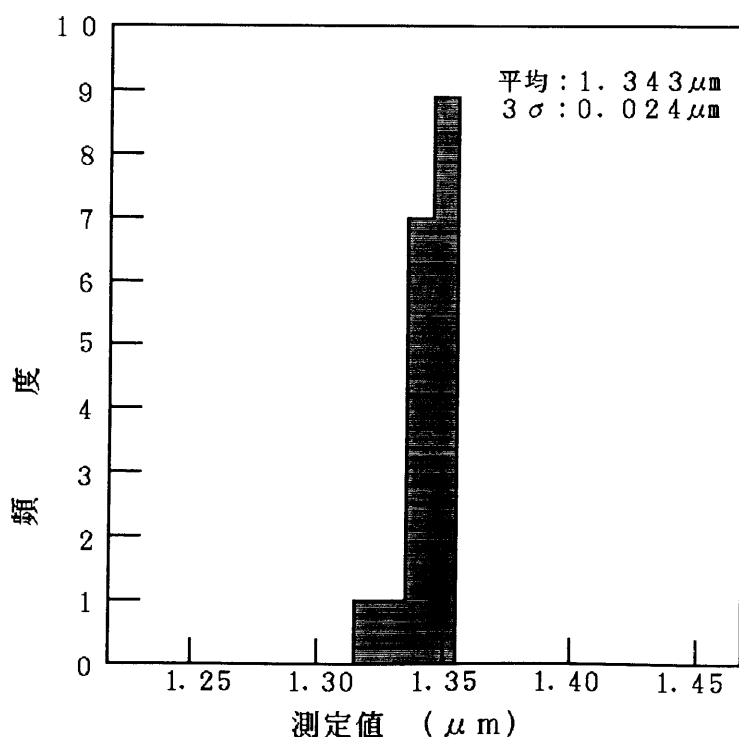


図3-6 静電容量型変位計と空気静圧ステージを用いた反り測定の再現性

容量を測定するので、表面が絶縁体で覆われていてもS i 基板表面の反りが測定できる可能性がある。第2の実験では基板の裏面の反りを測定して表面に堆積した膜の応力を求める方法を検討した。表面に薄膜を堆積したとき基板の裏面も表面と全く同じ量だけ反ると考えられる。裏面にもメンブレン膜は形成されているが、表面に吸収体を堆積しても、裏面のメンブレン膜に変化はないので、反りの変化は正確に評価できると考えた。

第1の実験では、S i 基板上に堆積されたS i N膜に段差を形成し、この段差部を測定することでS i N膜の膜厚変動の影響を調べた。図3-7はS i 基板上に堆積された $2\mu\text{m}$ 厚のS i N膜に深さ $0.3\mu\text{m}$ の溝を形成し、この表面の形状を静電容量型変位計を用いて測定した結果である。あらかじめ溝の段差を段差計で測定したところ $0.3\mu\text{m}$ であることが確認できた。もしS i 表面を測定しているならS i Nの段差は観察されないし、S i N表面を観察しているなら段差は $0.3\mu\text{m}$ となるはずである。図3-7では深さ $0.25\mu\text{m}$ の溝が明確に観察できることから、S i 基板上に絶縁膜があると、S i 表面でも絶縁膜表面でもなく、絶縁膜内の中間的な位置で反り測定がなされていると考えられる。

次に第2の実験、基板の裏面の反りを測定する方法を検討した。

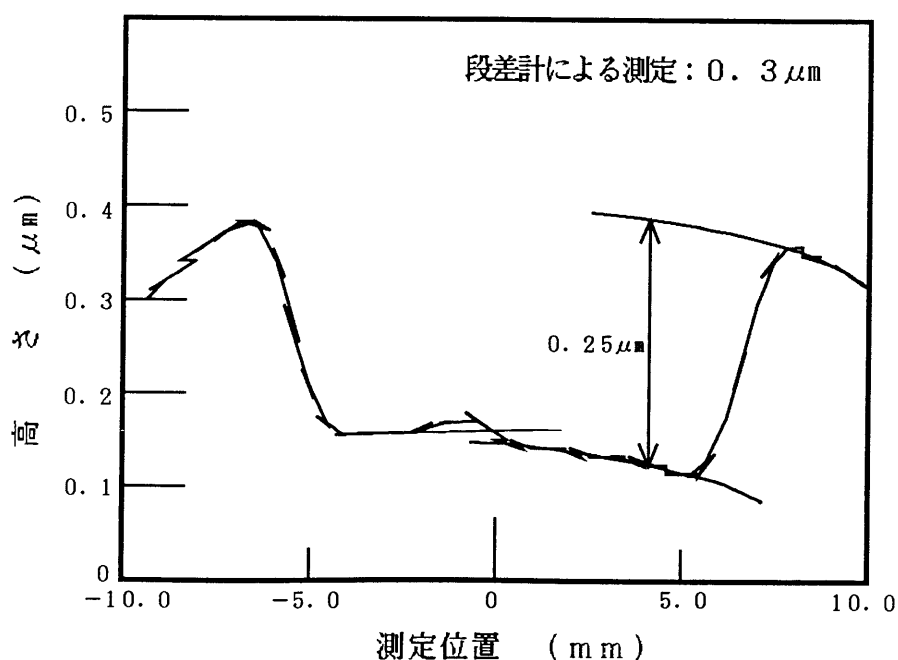


図3-7  $0.3\mu\text{m}$ の段差があるS i N表面を  
静電容量型変位計で測定したときの形状

ここでは薄膜を堆積したときに基板の表面で発生する反りと裏面で発生する反りを比較する検討を行った。正確な反り測定が可能なS i 基板に直接T a 吸収体を堆積し、堆積前後の表裏の反りを静電容量型変位計を用いて測定した。図3-8は吸収体を堆積したことによって生じた表面、および裏面の反りを示す。反りの方向は逆であるが、両者は非常に良い一致を示している。このことは裏面の反りを測定しても薄膜の応力を正確に評価できることを示唆している。

以上の結果から、静電容量型変位計を用いた反り測定ではメンブレンの膜厚分布が不明なとき反りの絶対量を求めることは困難である。しかし裏面から反りを測定することにより、表面の膜の応力を正確に評価できる。

次に測定された反りの変化から応力を求める検討を行った。

一般には、基板中心における反りを測定し、(3-1)と(3-2)式を用いて応力を評価する方法が用いられている。この場合、応力は基板全面での平均的な値となる。Sinha等<sup>6)</sup>の報告に従い、図3-8の反りの形状から曲率半径の分布を求め、

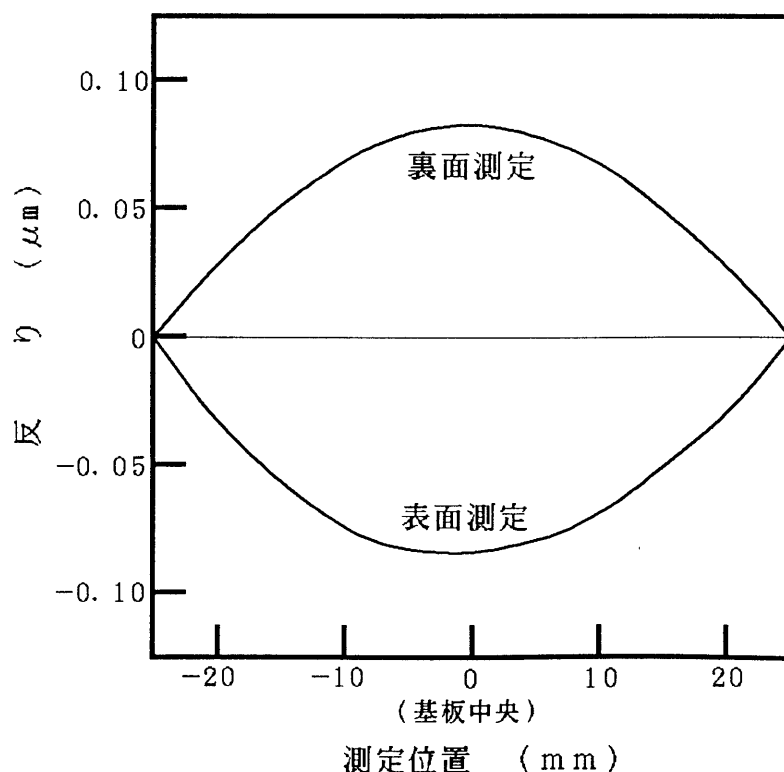


図3-8 吸収体をS i 基板表面に堆積したときの反りについて  
表面から測定した結果と裏面から測定した結果の比較

応力分布の評価を試みた。その結果、図3-9のように変化の激しい分布が得られた。同図では、表面の反り測定から得られた結果と裏面から得られた結果とは非常に良く一致しており、このカーブが応力分布に対応しているものと考えられる。

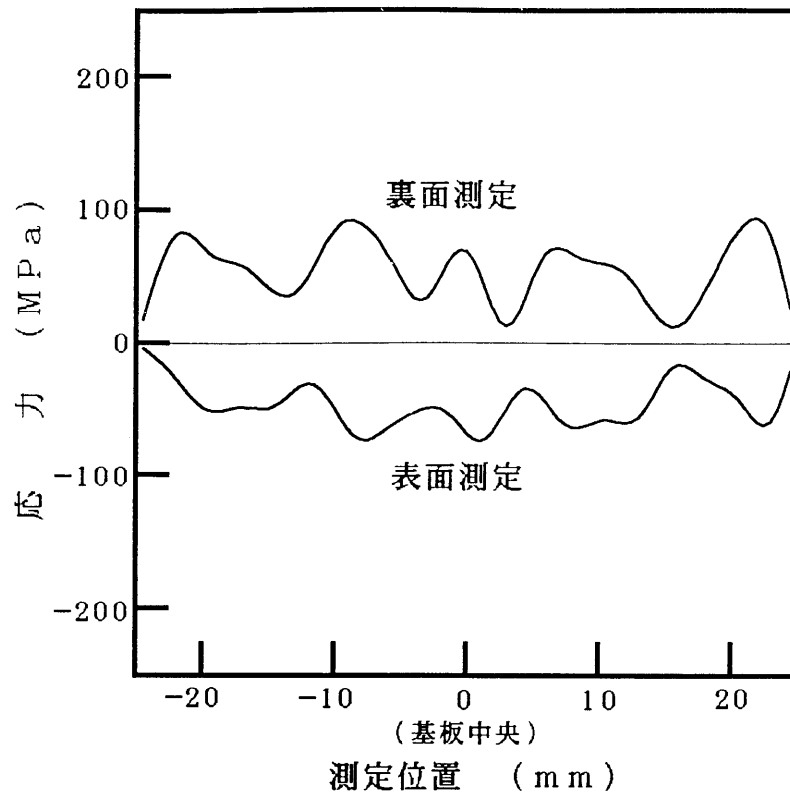


図3-9 反りの曲率半径の分布より求めた応力の分布

#### 3. 2. 4 考察

ここでは、静電容量型変位計を用いた反り測定でSi基板表面が絶縁物で覆われているときの測定値に対する考察と有限の半径を持つ円板に薄膜を堆積したときの反りの形状についての考察を行う。

##### (1) Si表面に付着した絶縁物の影響

表面が絶縁膜で覆われている場合、変位計の電極とSi基板との間の容量 $C$ は空

気層と絶縁物層の2層が直列になった構造となっている。この時全容量は次式で表される。

$$\frac{1}{C} = \frac{d_0}{\epsilon_0 S_0} + \frac{d_1}{\epsilon_1 S_1} \quad (3-2)$$

ここで  $d_0$ 、 $\epsilon_0$  および  $d_1$ 、 $\epsilon_1$  はそれぞれ空気層の距離、誘電率およびメンブレン膜の膜厚、誘電率である。変位計が完全な水平面上を走査すると仮定すると、 $d_1$  が一定であれば  $C$  を測定することで  $d_0$  の分布、すなわち反り、を求めることができる。しかし途中で図 3-10 のようにメンブレン膜の厚さが  $d_z$  だけ変化している場合、 $d_1$  が変化しないとして測定される見かけ上の反り  $d_m$  との関係は次式で表される。

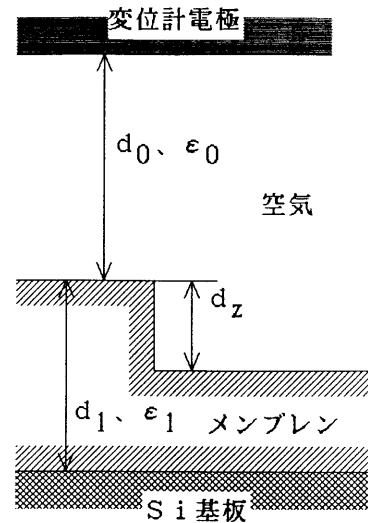


図 3-10 膜厚が変動するメンブレンが堆積された場合の測定

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \frac{d_0 + d_z}{\epsilon_0 S_0} + \frac{d_1 - d_z}{\epsilon_1 S_1} \\ &= \frac{d_0 + d_m}{\epsilon_0 S_0} + \frac{d_1}{\epsilon_1 S_1} \end{aligned}$$

その結果、次の関係が得られる。

$$d_m = \left(1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1}\right) d_z \quad (3-3)$$

図 3-7 において、 $0.3 \mu\text{m}$  の段差がある SiN 表面を測定したとき  $0.25 \mu\text{m}$  の段差しか観測されなかったのは、SiN の比誘電率が約 6 であることを考慮すると容易に理解できる。

メンブレン膜の誘電率  $\epsilon_1$  が十分大きいとき、測定される  $d_m$  は変位計とメンブレン膜表面との距離に等しい。例えば SiC の場合、比誘電率は 10 であり、膜厚ばらつきの 10% 程度の誤差しか生じない。

以上の結果から、Si 基板上に絶縁膜を堆積した試料の反りを測定する場合、絶縁物の比誘電率と膜厚分布が既知であれば正確な反りを求めることができる。しか



し、 $2\mu\text{m}$ 程度の厚さの透明膜の膜厚分布を求めるのは容易でないので、裏面測定から応力を評価する方が簡便であると考える。

### (3) 膜応力による円形基板の反り

反りの曲率半径の分布からどれだけ正確な応力分布が求められるかを調べるため、薄膜の応力による円板の反りを理論的に計算した。

厚い円板上に引っ張り応力を持つ十分に薄い膜を堆積したとき、図3-11のように円板には一定の曲げモーメントMが働く。

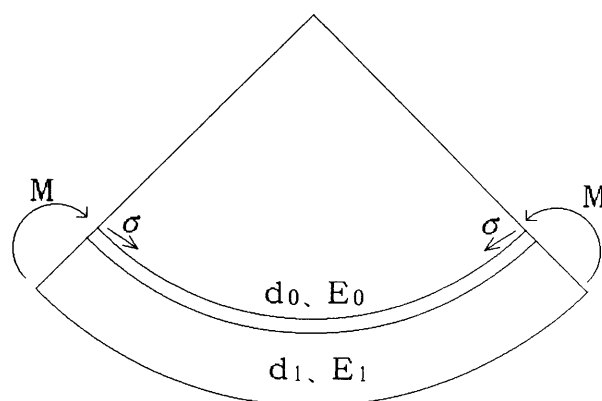


図3-11 膜応力による基板の反り

$$M = \sigma d_0 \frac{d_0 + d_1}{2} \quad (3-4)$$

基板表面全体で薄膜の応力は均一とすると、このモーメント以外基板に力は作用しない。基板が円板で中心軸に対象であることを考慮すると、変位wの方程式は円筒座標系を用いて次式で表される。

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) w = - \frac{M}{K(1+\nu)} \quad (3-5)$$

ここで  $K = E d_1^3 / 12(1-\nu^2)$  である。この式の解は次の2次式となる。

$$w = - \frac{M}{4K(1+\nu)} r^2 \quad (3-6)$$

図3-12には図3-8の反りから最小2乗近似を用いて得られた2次曲線を示した。測定された反りは2次曲線と非常に良い一致を示している。従って、今回開発した反り測定方法により正確な反り測定が行われていると考えられる。

2次式で表される曲線の曲率半径は中心部で最も小さく、中心から遠ざかるにつれて大きくなる。いま、(3-6)式を  $w = ar^2$  とすると、この曲線の曲率半径Rは次式で表される。

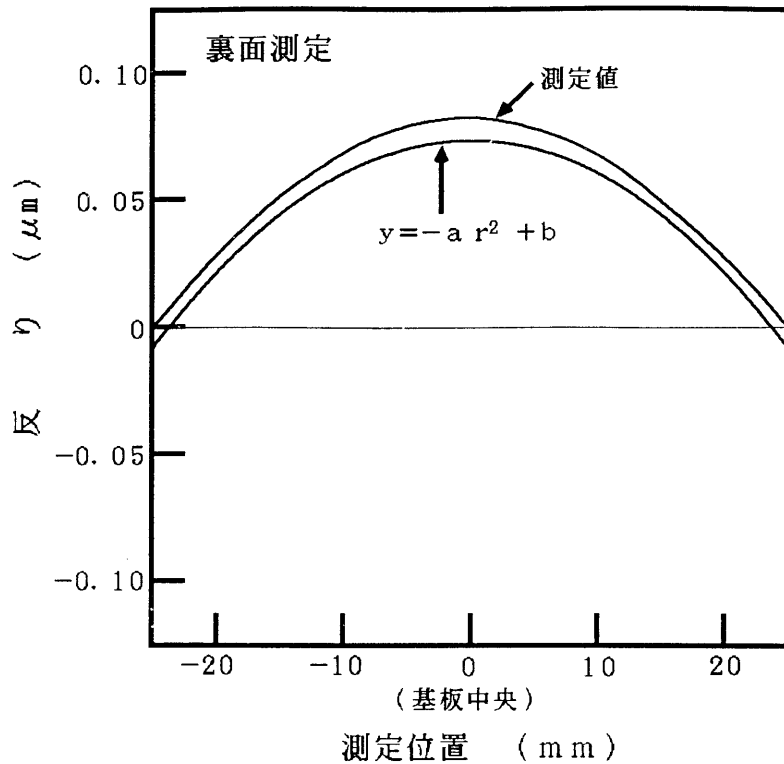


図 3 - 1 2 測定された反りと 2 次曲線の比較

$$R = \frac{(1+4a^2r^2)^{3/2}}{2a} \quad (3-7)$$

ここで、 $1 \gg 4a^2r^2$  であるので  $R$  を基板面内で一定とみなしても誤差は無視できる程度である。従って、図 3 - 9 に示した応力分布は、反りの測定さえ正確であれば正しい応力分布を表していると考えることができる。

### 3. 3 新しい応力測定法の検討

前節で述べたように、反りによる応力測定法では高精度なステージと静電容量型変位計を用いることにより 10 MPa (反りで 0.02 μm) まで測定できる見通しを得られたが、この方法では基板の両側に同じ膜が堆積している状態では測定できない。従ってメンブレン膜を堆積する場合は、実際のマスク作成に用いる基板と同

時にモニタ基板にも堆積し、このモニタ基板の片側のメンブレン膜を除去して応力を測定するという方法が用いられる。そこでマスク製造プロセスにインラインで導入可能な新しい応力測定方法を開発することにした。

### 3. 3. 1 新しい応力測定法

新しい測定方法を見いだすにあたって、PN接合に応力が加わると流れる電流が変化する現象に着目した。図3-13(a)に示すように、PN接合に応力が加えられると順方向電流も逆方向電流も増加する<sup>10, 11)</sup>。この電流増加は、応力が加えられることによってダイオードの空乏層内にG-Rセンタが導入されるためと考えられている。図3-13(b)はセンタの働きを示したものであるが、センタがキャリアを捕獲したり生成したりすることによりリーク電流が増大するものと考えられる。このことは、薄膜が堆積されたSi基板の少数キャリアのライフタイムを測定すれば応力が求められる可能性のあることを示唆している。またライフタイムの

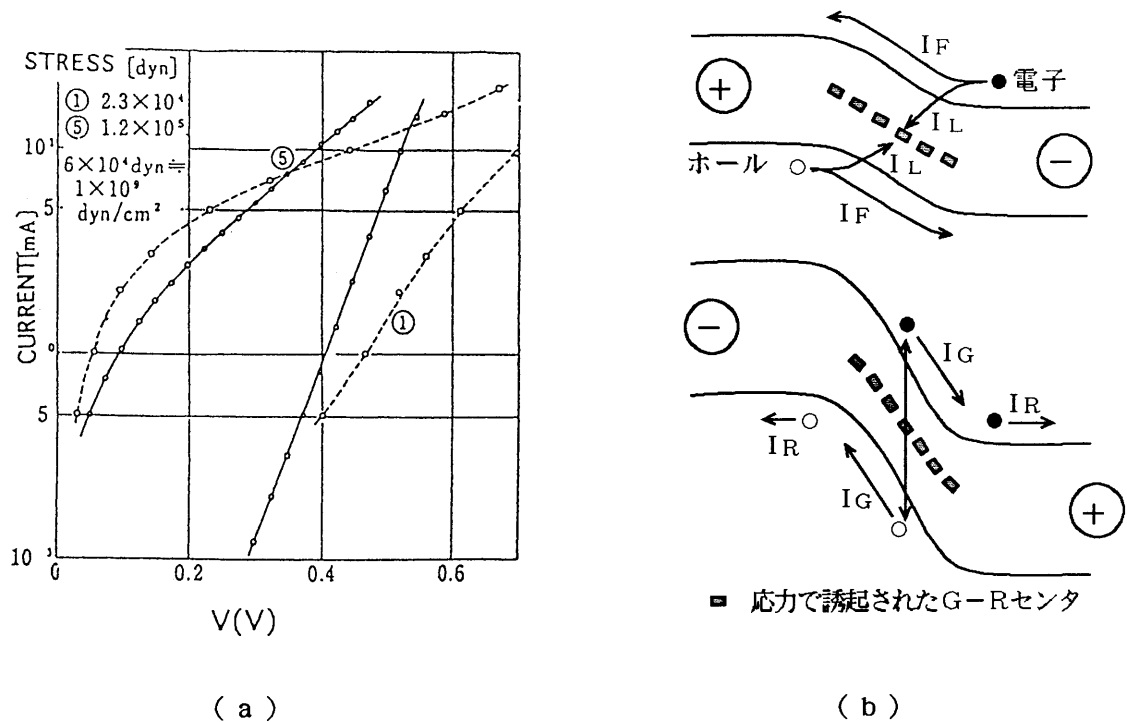


図3-13 応力が加わったPN接合

(a) 電流電圧特性、実線は順方向で破線は逆方向

(b) G-Rセンタの働きを説明するバンド構造

面内分布を測定すれば応力分布を求めることも可能と考えられる。

図3-14は本実験で用いた装置の略図で、レーザ光によりキャリアを励起し、反射マイクロ波の減衰特性からそのライフタイムを求める方法である<sup>12)、13)</sup>。この方法は、反射マイクロ波法と呼ばれ、非接触、非破壊の測定法であることから、既にSi、GaAsの評価に多用されている。ここでは、ガンダイオードの発振で得られた10GHzのマイクロ波をリッジ導波管でSi基板に導いた。Si基板はX-Y可動ステージ上に設置した。

Si基板に照射されたマイクロ波の減衰はそのキャリア濃度に依存する。Si基板は定常状態でも比抵抗に相当するキャリアを持っているが、レーザ光を照射するとさらにキャリアが増加する。定常状態でのマイクロ波の吸収を基準にし、レーザ光を照射したときのマイクロ波の減衰特性を測定すれば、レーザ光で励起されたキャリア濃度の時間変化を得ることができる。

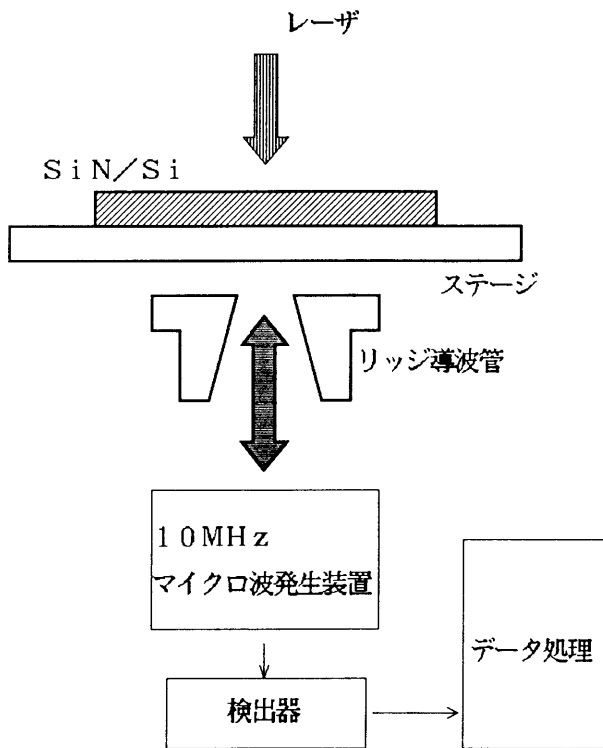


図3-14 反射マイクロ波法による  
測定装置の説明図

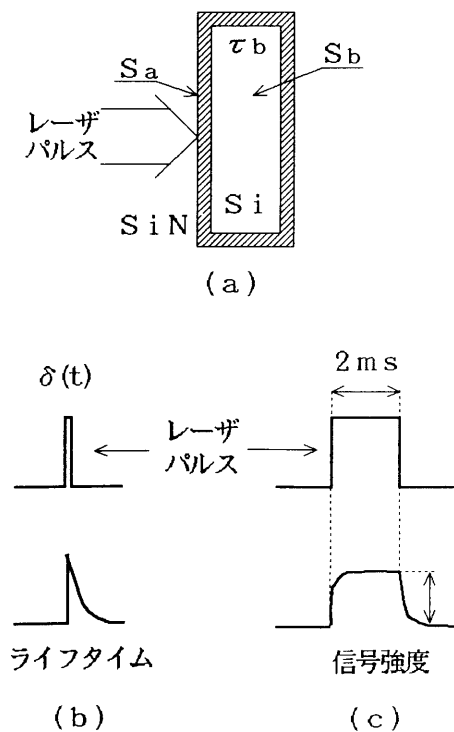


図3-15 測定原理説明図

(a) 測定試料

(b) 光導電減衰法の入出力信号

(c) 非接触LBIC法の入出力信号

このとき図3-15に示すように2種類の方法がある<sup>14)</sup>。1種類は光導電減衰法と呼ばれる方法で、パルス幅の短いレーザ光を用いて基板内部の少数キャリアライフタイム( $\tau_0$ )と再結合速度( $S$ )を測定する方法である。マイクロ波の減衰特性から $S$ と $\tau_0$ を精度良く分離するためには励起されたキャリアの拡散、再結合が生じていないという条件を満たす必要があり、このためには図3-15(b)のように非常に短いパルスのレーザを照射しなければならない。もう1種類の方法は光伝導度変調法と呼ばれる方法で、図3-15(c)に示すように、ライフタイムより十分に長いパルス幅のレーザを照射したときの伝導度(励起キャリアの拡散による電流)変化を測定する方法である。この方法は非接触LBIC(Laser beam Induced Conductivity/current)法とも呼ばれ、少数キャリアの拡散長( $L=\sqrt{D\tau}$ )に相当する情報が得られる。

本実験ではこの光導電減衰法、非接触LBIC法の両方を用いてSiNメンブレンの堆積されたSiフレームの応力測定を検討した。表3-1に用いたレーザ光とその侵入深さを示した。非接触LBICの測定では侵入深さの異なる3種類のレーザを準備したが、波長が650nm以下ではSiN膜での吸収が大きいため波長1060nmのレーザを主として用いた。Siフレームには一定の比抵抗のSi基板を用い、LP-CVDによりSiNを堆積した。

表3-1 測定に用いたレーザ

	非接触LBIC法			光導電減衰法	
光源	He-Ne	YAG		LD	
波長(nm)	633	532	1060	774	904
侵入深さ( $\mu\text{m}$ )	3	1.2	500	10	30
パルス幅	2ms			40ns	

### 3. 3. 2 実験結果と考察

厚さ  $2\ \mu\text{m}$ 、応力  $23\ \text{MPa}$  の SiN メンブレン付き Si フレームを用い、光導電減衰法によりライフタイムを測定した。表 3-2 は SiN の堆積された Si フレームと堆積されていないフレームの小数キャリアのライフタイムを比較したものである。 $774\ \text{nm}$  及び  $904\ \text{nm}$  のいずれの場合も、SiN 膜の堆積で  $40\sim 50\%$  小さくなっている。

一般にライフタイム  $\tau$  はバルクのライフタイム  $\tau_b$  と表面のライフタイム  $\tau_s$  の間に  $1/\tau = 1/\tau_b + 1/\tau_s$  の関係がある。今回の試料では、表裏両側に形成された SiN 膜の引っ張り応力により全体が均一に収縮しているので、応力によってセンタが発生するとすればフレーム内に均一に発生するものと考えられる。このことは SiN 堆積によって  $\tau_b$  が変化することを意味している。応力の無い状態でのバルクライフタイムを  $\tau_{b0}$ 、応力によって発生したセンタによって制限されるライフタイムを  $\tau_i$  とすると、バルクライフタイムは  $1/\tau_b = 1/\tau_{b0} + 1/\tau_i$  に従って小さくなると考えられる。ここで  $\tau_i$  は、応力によって発生するセンタの密度を  $N_i$ 、 $C_i$  を定数として  $1/\tau_i = C_i N_i$  で表すことができると考えられる。

表 3-2 では  $774\ \text{nm}$  の光を用いても  $904\ \text{nm}$  の光でもほぼ同程度のライフタイムの減少が観測されている。 $774\ \text{nm}$  の光は Si 内に約  $10\ \mu\text{m}$  侵入し  $904\ \text{nm}$  の光は約  $30\ \mu\text{m}$  侵入することを考慮すると、このライフタイムの減少は  $\tau_b$  が変化したことによると考えることができ、SiN 応力によって発生したセンタに起因して

表 3-2 SiN 膜の有無と Si フレームのライフタイムの関係  
( $\mu\text{s}$ )

	SiN なし	SiN 付き
LD 774	20.0	16.0
LD 904	22.0	14.0

いる可能性がある。このことは、S i 基板のライフタイムを測定することにより基板表面に堆積された薄膜の応力が測定できる可能性を示唆している。

図 3 - 1 6 は S i N を堆積した試料と堆積しない試料の L B I C 信号を比較したものである。S i N を堆積した試料 ( a ) では L B I C 信号強度が小さくなっているが、これは S i N の応力によるものと考えられる。また ( a ) では、基板の周囲で L B I C 信号強度が同心円状に変化しているが、これは L P - C V D で形成した膜の膜厚および屈折率分布と良く一致している。このことから ( a ) は S i N 膜の応力分布を表しているものと推測できる。

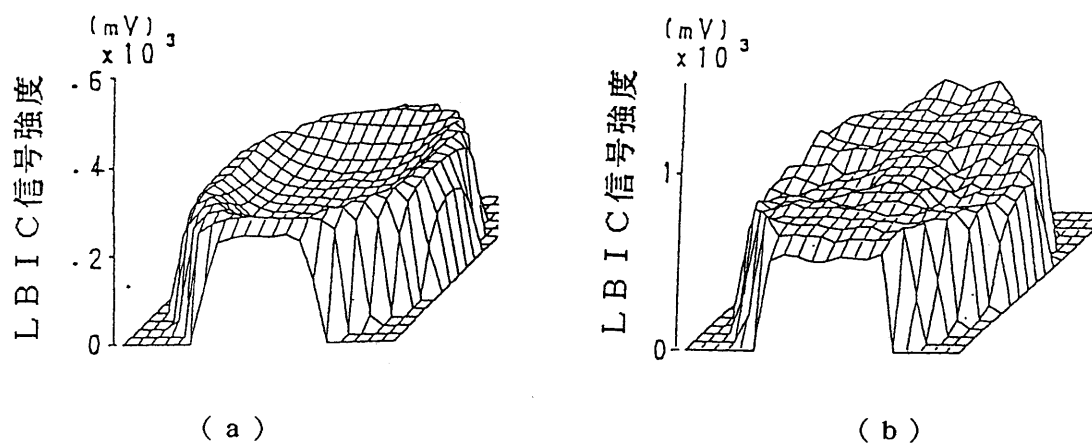


図 3 - 1 6 L B I C 信号強度のマップ

( a ) S i N / S i 基板

( b ) S i 基板

### 3. 4 ま と め

高精度なX線マスク製造に必要なメンブレンおよび吸収体の応力測定法について検討した。従来から広く用いられている反り測定法の問題点を分析し、装置改良を試みた。さらに新しい応力測定技術として、Si基板の少数キャリアのライフタイムから応力を評価する方法を検討した。その結果以下のことが明らかになった。

- (1) X線マスクの高精度化のために高い剛性のSiフレームを使用すると反りが小さくなり、従来の反り測定方法では測定できない。また光学的に反りを測定する方法ではメンブレン膜の膜厚ばらつきから誤差が生じる可能性がある。
- (2) 空気静圧タイプの高精度ステージを用い、静電容量型の変位計を使用すると再現精度 $0.03\mu\text{m}$ の高精度な反り測定が可能となることを確認した。さらにステージを高精度化すれば $0.02\mu\text{m}$ 以下の反り測定も可能となる見通しを得た。
- (3) Si基板の両側にSiN膜が堆積されている試料に対しては、Si基板の少数キャリアのライフタイムを測定することでSiN応力を測定できる可能性があることが明らかになった。



### 第3章 参考文献

- 1) Yac C. Ku, Henry I. Smith and Irving Plotnik: J. Vac. Sci. Technol. B6  
(1988) 2174
- 2) B. S. Berry, W. C. Pritchett and C. E. Uzoh: J. Vac. Sci. Technol. B7  
(1989) 1565
- 3) G. M. Welles, H. T. H. Chen, R. L. Engelstad and S. R. Palmer: Proc.  
SPIE 1465 (1991) 124
- 4) 金原、藤原: "薄膜", 裳華房 (昭和61年)
- 5) A. K. Sinha, H. J. Levinstein and T. M. Smith: J. Appl. Phys., 49 (1978)  
2423
- 6) 溝口、中島、井上、宮内、三石: 応用物理、55 (1986) 73
- 7) P. A. Flinn: Mat. Res. Symp. Proc., 130 (1989) 41
- 8) 金井、石原: 精密工学会誌 56 (1990) 2201
- 9) 石原、宇根、金井、鈴木、福田、小俣: 精密工学会誌 57 (1991) 459
- 10) W. Rindner and I. Braun: J. Appl. Phys. 34 (1963) 1958
- 11) T. Imai M. Uchida, H. Sato and A. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 4  
(1965) 102
- 12) A. Usami, N. Yamada, K. Matsuki, T. Takeuchi and T. Wada: Mat. Res.  
Symp. Proc. 146 (1989) 359
- 13) A. Usami, T. Nakai, H. Fujiwara, S. Ishigami, T. Wada, K. Matsuki and  
T. Takeuchi: Mat. Res. Symp. Proc. 262 (1992) 295
- 14) A. Usami, H. Fujiwara, N. Yamada, K. Matsuki T. Takeuchi and T. Wada:  
IEICE Electron. E75-C (1992) 595

## 第4章 ECRプラズマCVDを用いたSiCメンブレンの形成

### 4. 1 序

従来X線マスクのメンブレン材料には、製造方法の比較的容易なSi<sup>1)</sup>とSiN<sup>2)</sup>が主に用いられてきた。これらのメンブレンは既に安定した製造プロセスが構築されつつあり、LSIテストデバイス用のマスクも製作されてきた<sup>3)</sup>。これまでに開発された最も高精度なX線マスクにはSiNメンブレンが使用されている。しかし、より高精度化なX線マスクの製造は剛性の低いSiNやSiメンブレンでは困難であり、さらにヤング率の大きいメンブレン材料を開発する必要がある。

現在提案されている最もヤング率の大きいメンブレン材料はダイヤモンド<sup>4, 5)</sup>であるが、ダイヤモンド膜は多結晶膜であるため結晶粒に起因する表面あらさが大きい。メンブレンの表面あらさは吸収体パターンの形成時に問題となるばかりでなく、可視光透過率や吸収体の応力制御性にも影響を及ぼす<sup>6)</sup>。この表面あらさを改善するため、結晶粒の小さい膜の製造方法や膜堆積後に表面を平坦化する表面処理技術の開発が行われている<sup>7)</sup>が、現時点では0.1  $\mu\text{m}$ 以下にするのは難しい。

ダイヤモンドに次いでヤング率の大きい材料はSiCである。SiCメンブレンも数多く研究<sup>8, 9)</sup>され、一部では市販され始めているが、その大部分はLP-CVDにより1000℃以上の高温で堆積したSiCを用いている。このため多結晶膜となりダイヤモンドと同様に表面あらさの問題が生じている。そこで、膜堆積後にポリッシングやエッチバック処理(SiC表面に厚いレジストを塗布して平坦にした後、レジストとSiCが同速度の条件でエッチングする)を行って表面あらさを改善する方法が報告<sup>6)</sup>されている。しかしこれらの工程は複雑で容易でない。

著者らは、ダイヤモンド膜の開発にはまだ長期間の基礎研究が必要であると考え、SiCメンブレンの開発を行うこととした。本章では、表面あらさを生じないSiC膜の堆積技術とX線マスクメンブレンへの適用について述べる。

表面あらさを解決する方法として、著者らはアモルファス膜に着目した。SiNは非常に平坦性の優れた膜である<sup>10)</sup>が、この膜はアモルファスであって結晶粒に起

因する表面あらさがないことがその理由である。従って、もしアモルファスの S i C 膜が堆積できれば表面あらさの小さい S i C メンブレンができると考えた。アモルファスの S i C を得るためには低温で膜形成する必要があるが、L P - C V D を用いて低温で堆積すると未反応のガスが膜中に取り込まれ膜質が低下する。そこで本実験では E C R (電子サイクロトロン共鳴) プラズマ C V D を用いることとした。E C R プラズマ C V D は、容器内にソースガスを注入して低ガス圧に保ち、E C R 放電を起こして効率よくガスを分解し、生じた活性種を発散磁界を利用してウェハ表面に導き膜形成する方法<sup>11)</sup>である。この方法では堆積中に数十 e V のエネルギーのイオン衝撃受けるので低温でも高品質の S i N 膜が得られることが報告されている。この方法を用いてアモルファス S i C 膜を形成することを検討した。ここでは E C R プラズマ C V D による S i C 膜の形成特性とメンブレンとしての評価結果について述べる。

#### 4. 2 実験方法

本実験で使用した E C R プラズマ C V D 装置を図 4 - 1 に示す。マイクロ波 (2. 45GHz) を矩形導波管により放電室に導くとともに、放電室周囲に配置したマグネットコイルにより E C R 条件を満たす磁界 ( $8.75 \times 10^{-2}$  T) を発生させ E C R 放電を起こす。E C R 放電は通常の R F 放電より 1 桁以上低い圧力で持続し、高い効率でガスを分解してプラズマを発生する。このプラズマを発散磁界を利用して試料室に導いて膜形成を行う。

本装置は X 線マスクメンブレン用に製作した装置で、メンブレンで問題となるパーティクル対策に特に重点をおいた。試料表面にパーティクルが付着するのを極力抑制するために試料を下向きにして堆積する方式、いわゆるフェイスダウン方式、を採用した。このため放電室は試料室の下に位置し、プラズマは下から上に引き出される構造となっている。また、放電室内壁に付着した膜の剥離を抑えるため、放電室の内面およびシャッタを S i C セラミックで覆うとともにこれらを加熱できる構造とした。

基板加熱には試料後部に設置された加熱ヒータを用い、基板温度を室温 ~ 800

℃の範囲で制御した。

使用したガスは $\text{SiH}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_4$ でそれぞれマスフローコントローラにより流量を制御した。

試料は、直径76mm、厚さ1mm、面方位{100}のSiウエハを用いた。SiCの膜厚測定にはエリプソメータと表面段差測定器を用いた。エリプソメータによる膜厚と屈折率測定では、測定誤差を小さくするため、膜厚が100nm以下の試料に限定した。100nm以上の厚い膜の場合は、膜の一部をエッチングして表面段差測定器で段差を測定して膜厚を求めた。

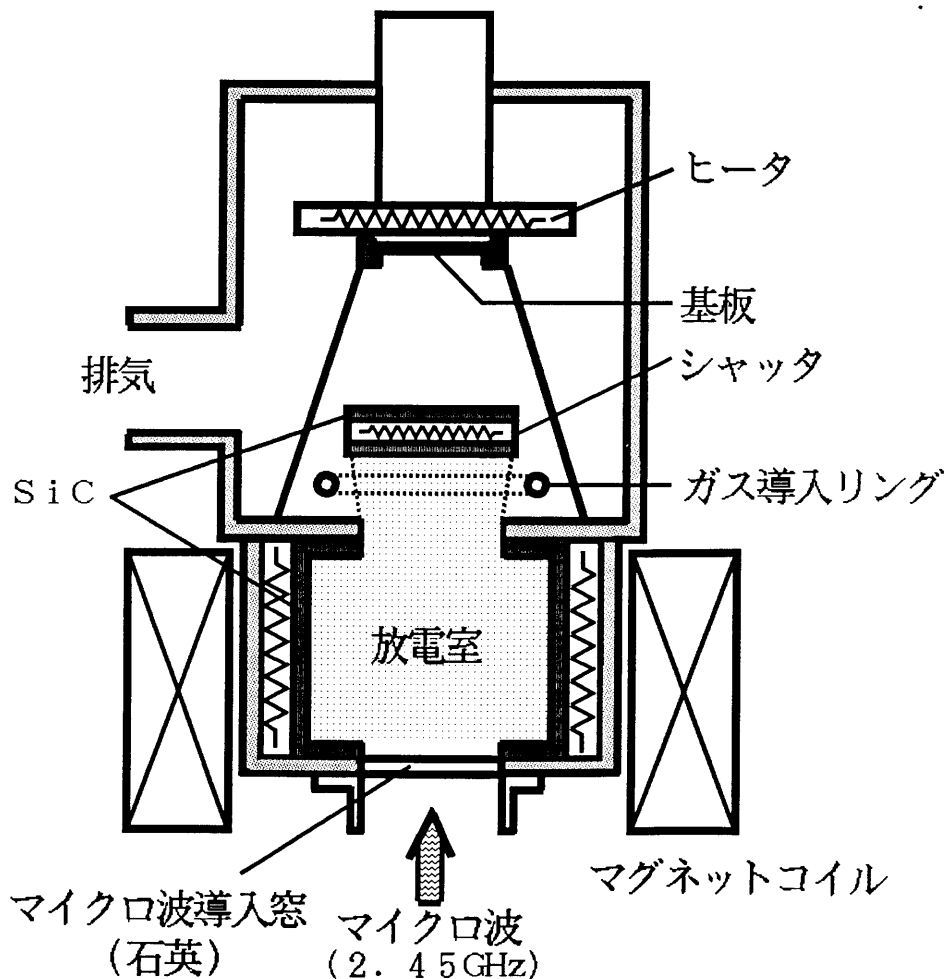


図4-1 実験に用いたECRプラズマCVD装置の概略図

SiC膜の組成と結合状態の評価には、赤外吸収分析を用いた。膜の表面観察には走査型電子顕微鏡（SEM）および光干渉型あらさ測定器（商品名WYKO）を用いた。また、膜応力の測定には反り測定器を用いた。

#### 4. 3 実験結果

メンブレン製作に必要な特性として、堆積速度が大きい、膜の内部応力が制御可能、可視光透過率が高い、および水素などの不純物を含んでいないことが挙げられる。これらと堆積条件との関係について調べた。

##### 4. 3. 1 堆積速度

ECRプラズマCVDでは、堆積速度は基板温度に大きく依存する。図4-2に示すように、堆積速度は、室温付近では70 nm/min以上の値が得られているが、基板温度が高くなると減少し、800℃では約40 nm/minとなる。

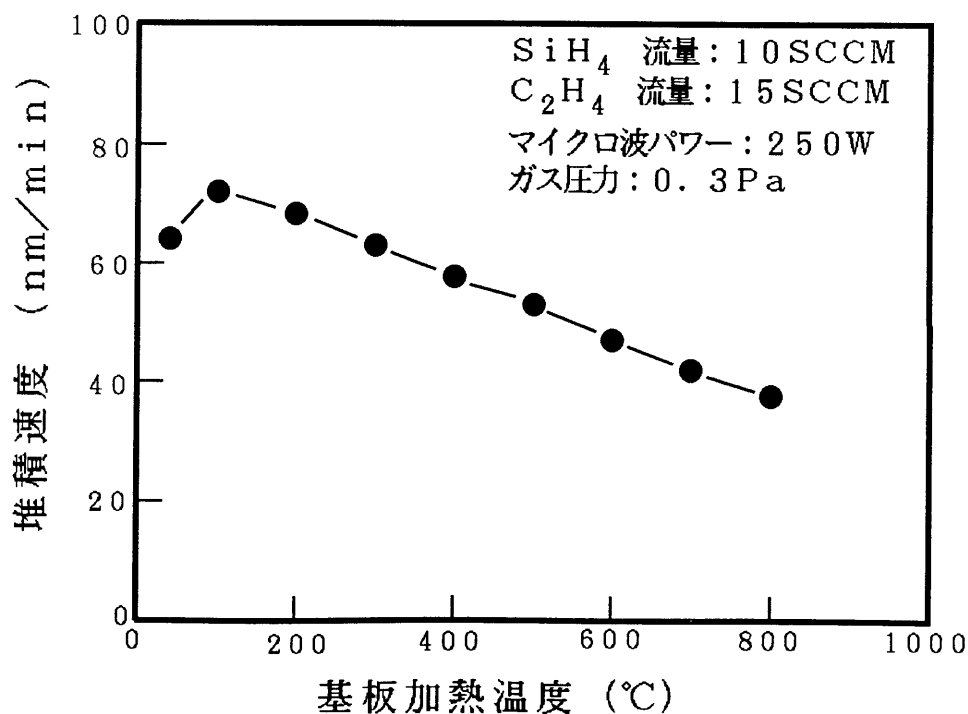


図4-2 基板加熱温度と堆積速度の関係

堆積速度は、図4-3に示すように、マイクロ波パワーの増加に従い大きくなる。後述するように、本装置では多数回堆積を繰り返すと徐々に堆積速度が変化する傾向がある。そこでひとつのグラフは連続して取得したデータで作成し、堆積条件と堆積速度の関係をできる限り正確に把握するようにした。図4-3と図4-2で同一条件でも堆積速度が異なっているのはこの原因によるものである。

堆積速度はガス圧力にも依存するが、基板温度やマイクロ波パワーと比較すると依存性は小さい。一方、堆積速度はガス流量にはほとんど依存しない。

SiCをX線マスク用メンブレンに適用するためには、1  $\mu\text{m}$ 以上の厚さに形成する必要がある。枚葉処理方式のECRプラズマCVDでは堆積時間が短いことが重要であるが、図4-2から明らかなように30分以下の時間で堆積できる。

つぎに赤外吸収分析を用いて膜中のSi-H、C-H結合について調べた。図4-4に種々の基板温度で堆積したSiC膜の赤外吸収スペクトルを示す。室温付近で堆積した膜にはSi-Cによる吸収( $760\text{ cm}^{-1}$ )の他に、C-Hによる吸収<sup>12)</sup>( $1000\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ )およびSi-Hによる吸収( $2000\sim2100\text{ cm}^{-1}$ )が観察される。基板温度が高くなるとSi-Cのピークは大きくなり、Si-HとC-Hのピークは小さくなる。600℃以上ではSi-Hと

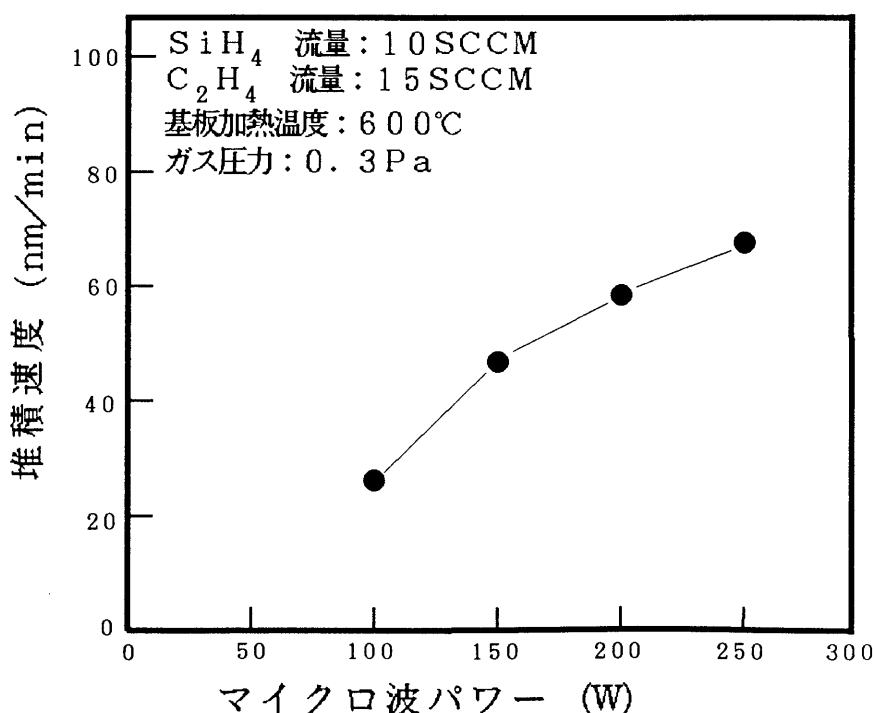


図4-3 マイクロ波パワーと堆積速度の関係

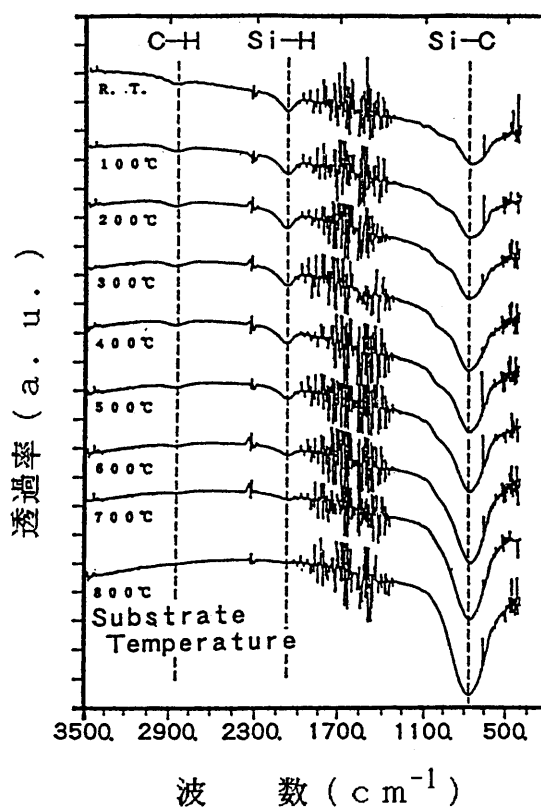


図4-4 種々の基板温度で作成したSiC膜の赤外吸収特性

C-Hのピークは無視できるほど小さい。この結果から、基板温度を高くするほど良質のSiC膜が得られることが明らかになった。基板温度以外の堆積条件を変化させても赤外吸収スペクトルへの大きな影響は観察されなかった。

以上の結果から、本方法では基板温度を600℃以上に設定することにより水素をほとんど含まない膜形成ができることが明らかになった。熱CVDで同様な膜を堆積するには、堆積温度を1000～1100℃にする必要がある<sup>13)</sup>。本方法ではECRプラズマ中で効率良くソースガスが分解され、かつ堆積時にイオン衝撃を受けている<sup>11)</sup>ため、低い温度で良質の膜が得られるものと考えられる。

#### 4. 3. 2 内部応力

パターン位置精度の優れたX線マスクを得るには、メンブレンの内部応力を高精度に制御することが必要である。本ECRプラズマCVDでは、内部応力は主と

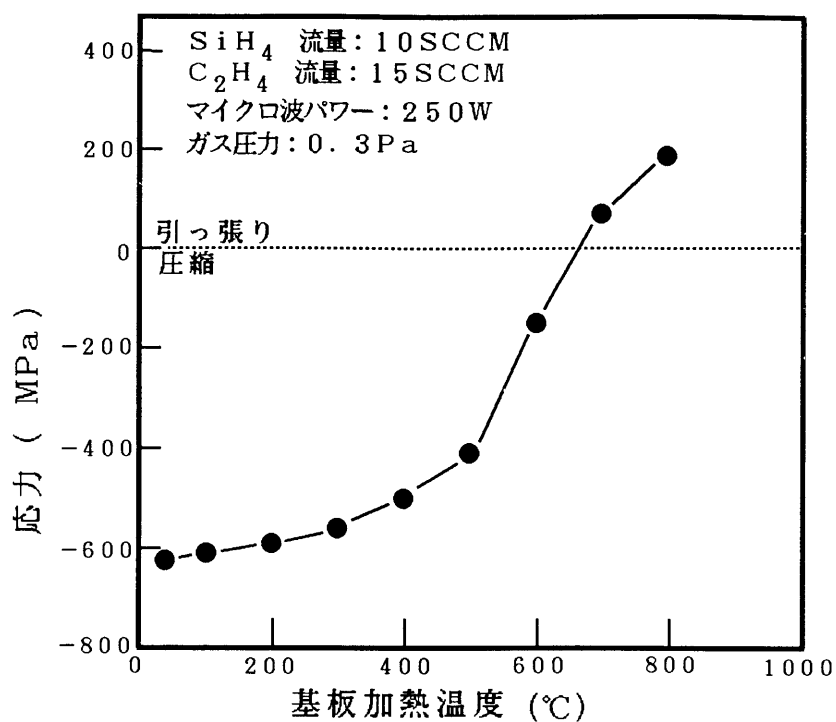


図 4 - 5 内部応力の基板温度依存性

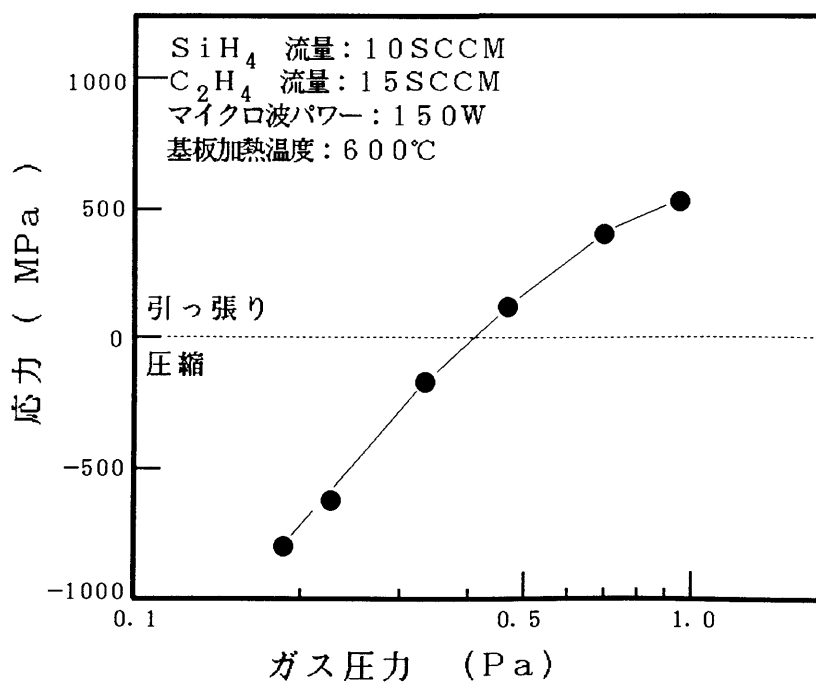


図 4 - 6 内部応力のガス圧力依存性



して基板温度とガス圧力に依存する。図4-5に内部応力の基板温度依存性を示した。室温付近では強い圧縮応力であるが、500℃以上になると急速に引っ張り方向に移行し、700℃付近で応力フリーの膜が得られる。SiCの熱膨張係数を $4.7 \times 10^{-6}$ 、Siの熱膨張係数を $2.6 \times 10^{-6}$ とすると、単純に計算して100℃あたり100 MPaの熱応力が発生する。図4-5で応力と基板温度とはリニアな関係でないが、基板温度に対する応力の平均的な増加率は100℃あたり約100 MPaであり、熱応力が重要な要因のひとつであると考えられる。

図4-6に応力のガス圧力依存性を示したが、ガス圧力の増加に伴って圧縮応力から引っ張り応力に変化している。この傾向は高融点金属のスパッタで報告されているものと良く一致している。高融点金属のスパッタでは、低ガス圧領域で圧縮応力になる原因としてイオン衝撃効果が影響を及ぼしていると考えられている<sup>14)</sup>が、本ECRプラズマCVDでも堆積中にイオン衝撃を受けており同様の原因によるものと考えられる。

また膜応力は、マイクロ波パワーが大きくなるほど、またSiH<sub>4</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のガス流量が大きくなるほど圧縮側に変化するが、その変化量は基板温度依存性やガス圧力依存性と比較するとはるかに小さい。

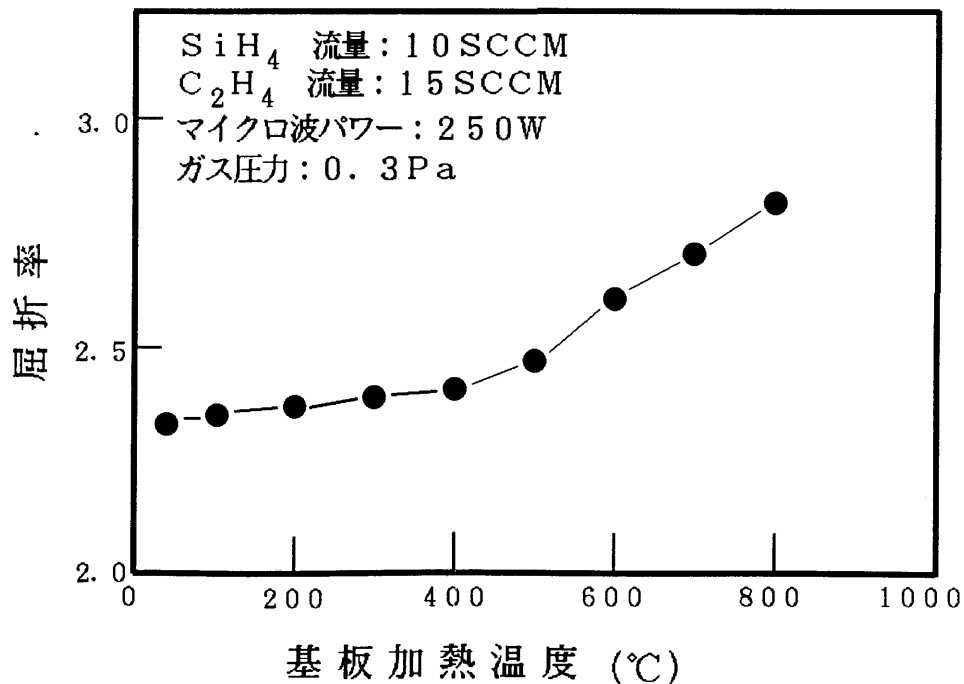


図4-7 屈折率の基板温度依存性

X線マスクメンブレンに用いるためには約 50 MPaの引っ張り応力を持つ SiC 膜が必要であるが、本 ECR プラズマ CVD では、基板温度あるいはガス圧力を制御することによりこのような低引っ張り応力の膜を再現性良く堆積できる。

#### 4. 3. 3 屈折率と可視光透過率

高精度なアライメントを実現するためには可視光透過率の大きいメンブレンが必要である。ここでは、実験を効率的に進めるために、まず可視光透過率と関係の深い屈折率の特性を調べ、堆積条件の範囲を限定してから可視光透過率を調べた。図 4-7 に示すように、屈折率は基板温度を高くすると徐々に増大する。基板温度 600℃ 付近でバルク値（約 2.6）と同じ屈折率を持った SiC 膜が堆積できる。

図 4-8 には  $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  ガス流量比と屈折率の関係を示したが、ガス流量比を大きくすると屈折率も大きくなる。屈折率はガス圧力を高くしても大きくなるが、その依存性は基板温度やガス流量比依存性と比べて非常に小さい。またマイクロ波パワーにはほとんど依存しない。

屈折率は膜の組成（Si/C）に密接に関係しているという報告<sup>15)</sup>があるので、ガス流量比と膜の組成の関係を調べた（図 4-9）。Si/C 組成比はガス流量比が増加するにつれて大きくなっている。図 4-8 の屈折率のガス流量比依存性と図

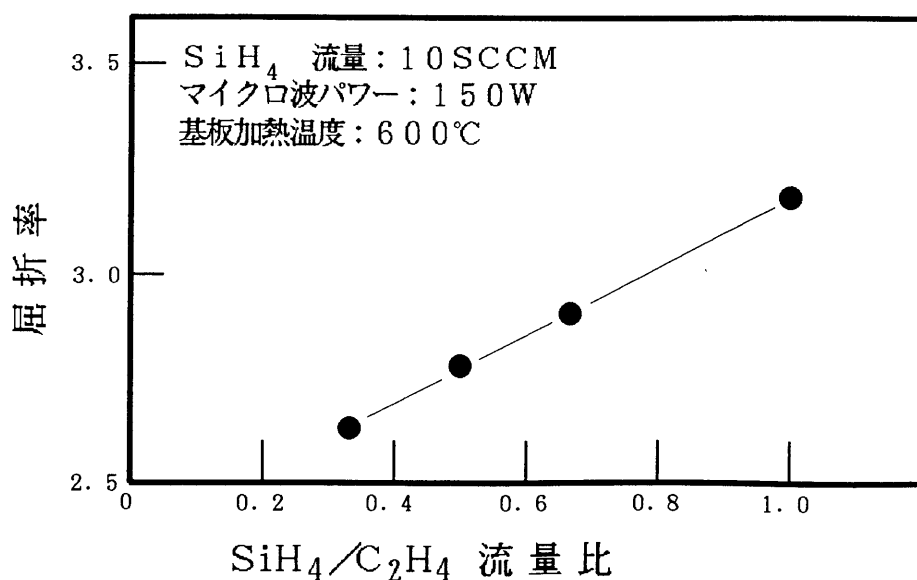


図 4-8 屈折率のガス流量比（ $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ ）依存性

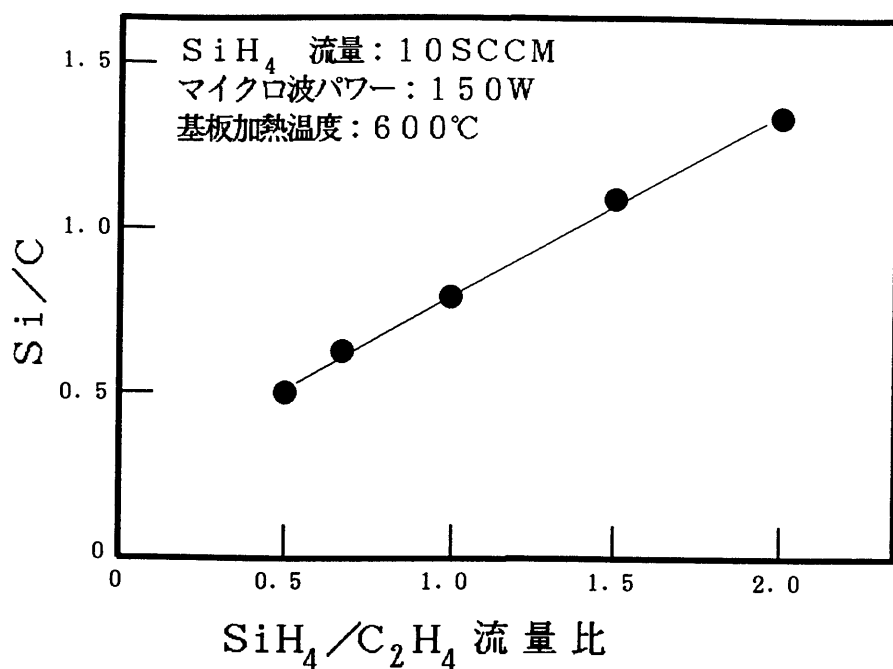


図 4 - 9 膜組成比 (S i / C) のガス流量比 (S i H<sub>4</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 依存性

4 - 9 の組成のガス流量比依存性は良く一致していることから、図 4 - 8 の屈折率の変化はガス流量比が変わることによって膜の S i / C 組成比が変化したためと推察できる。

図 4 - 1 0 に 1 μm 厚の S i C メンブレンを堆積したときの可視光透過率を示す。基板温度が 6 0 0 °C と 8 0 0 °C で堆積した S i C について示したが、6 0 0 °C の方が可視光透過率が高い。このことは、6 0 0 °C 付近で堆積した S i C 膜の屈折率がバルク値に近いことに起因していると考えられる。6 0 0 °C で堆積したメンブレンは波長 6 3 0 nm 付近の光 (H e - N e レーザ) に対して 5 0 % 程度の透過率を持っている。この透過率は L P - C V D で堆積した S i C メンブレン<sup>13)</sup> とほぼ等しい値であり、X 線マスクメンブレンとして問題ない。

#### 4. 3. 4 平坦性

図 4 - 1 1 には本方法で堆積した S i C 膜と L P - C V D で堆積した市販の S i C 膜の表面の S E M 写真を示した。(b) の L P - C V D で堆積した S i C 膜には約 0. 1 μm の凹凸が観察されるが、(a) の本方法で堆積した S i C 膜には凹凸は

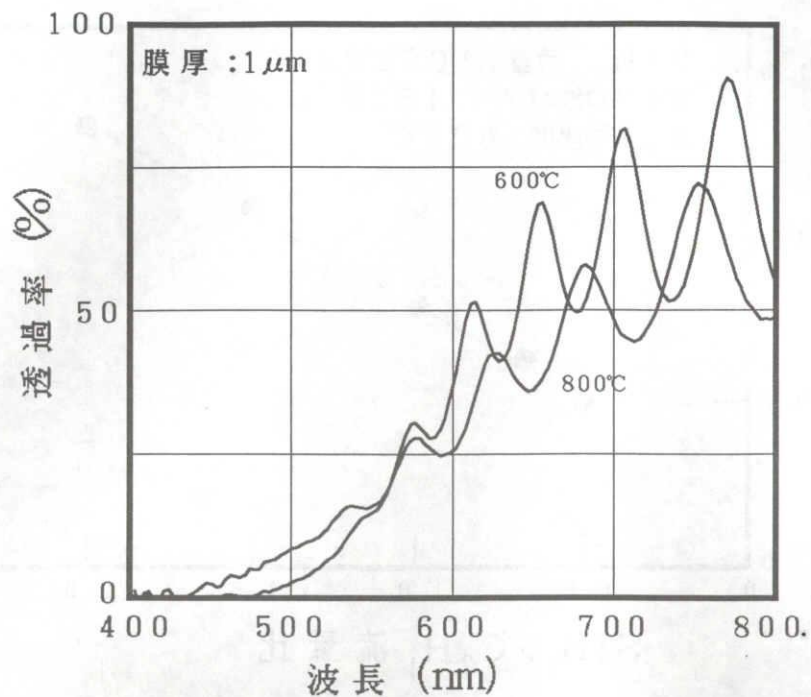


図4-10 600°Cと800°Cで堆積したSiCの可視光透過率

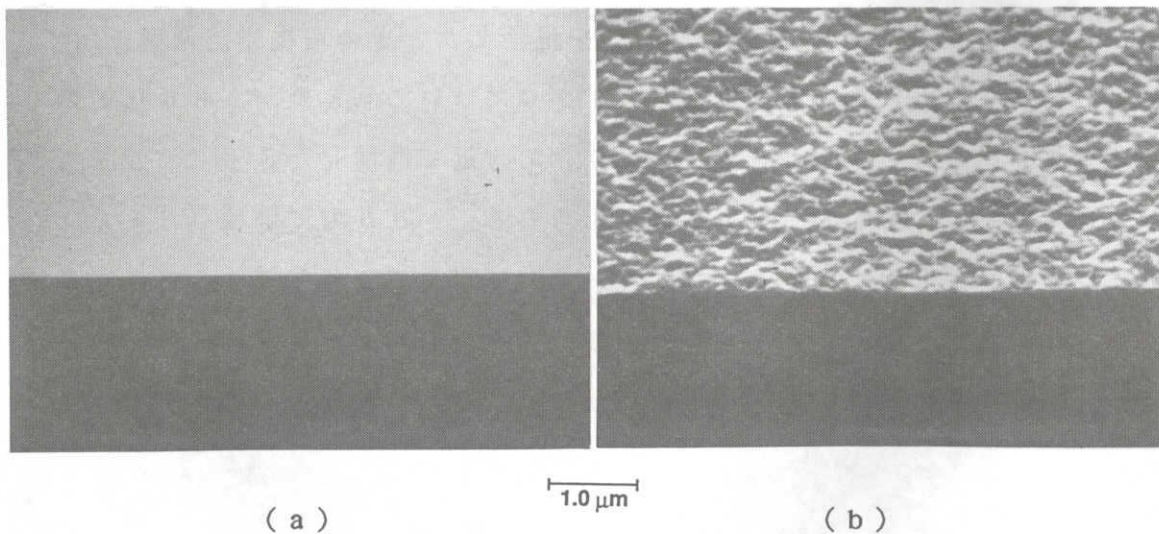


図4-11 SiC膜表面のSEM写真

(a) ECRプラズマCVDで堆積したSiC膜

(b) LP-CVDで堆積したSiC膜

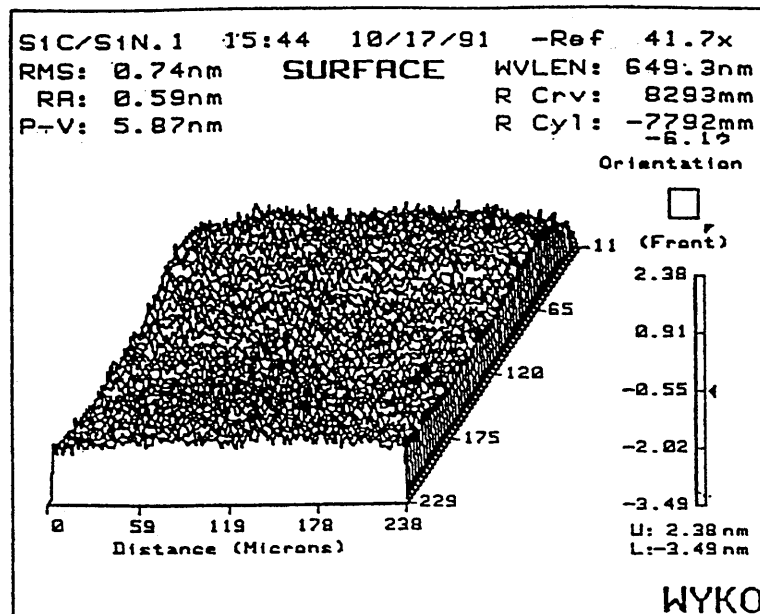


図 4 - 1 2 E C R プラズマ C V D で形成した S i C 膜の  
表面あらし

観察されない。図 4 - 1 2 には本方法で堆積した S i C 膜の表面を光干渉型あらし測定器で測定した結果を示した。表面あらし (0.74 nm (RMS)) は鏡面仕上げした S i ウエハとほぼ同等の値である。今回実験を行ったいずれの条件で堆積した S i C 膜についても図 4 - 1 2 と同じ結果が得られた。これは今回の実験で得られた S i C 膜がすべてアモルファスかアモルファスに近い小さな結晶粒で構成された膜であるためと考えられる。

また、膜厚の均一性は直径 56 mm の範囲内で 4 % 以内であることが確認された。

#### 4. 4 基板温度の効果に対する考察

E C R プラズマ C V D を用いた S i C 膜の堆積では、基板温度が重要な役割を果たしていることが明らかになった。そこで、膜形成に及ぼす基板温度の効果について考察を行う。

図4-13は図4-2に示した堆積速度の基板温度依存性をアレニウスの関係に従って再プロットしたものである。図4-13において特徴的なことは400℃付近を境にカーブの傾きが変化しており、この温度前後で堆積のメカニズムが変化したように見えることである。また、図4-5の内部応力の基板温度依存性と図4-7の屈折率の基板温度依存性のいずれも400℃付近でカーブの傾きが変化している。そこで、図4-4の赤外吸収スペクトルで特に顕著な吸収を示す $760\text{ cm}^{-1}$ のSi-C、 $2000\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ のSi-H、および $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ のC-Hピークに着目し、各ピークの高さと基板温度の関係をアレニウスプロットで示したところ、図4-14のようになった。ここでも各直線の勾配が400℃付近で変化している。このことは400℃付近を境に堆積メカニズムが変化したことを示唆している。

基板温度の上昇にともない堆積速度が減少する原因のひとつとして、基板温度が高いほど膜中に取り込まれる未反応ガスが少なくなっていることが考えられる。このことはSi-HおよびC-H結合が基板温度とともに減少していることから推測できる。未反応ガスが取り込まれなくなる理由として、高温ほど分子の付着確率が低下する、あるいはHラジカルによるエッチング作用が大きくなり不安定な結合がエッチングされること等が考えられる。熱CVDではガスは純粋な熱エネルギーで

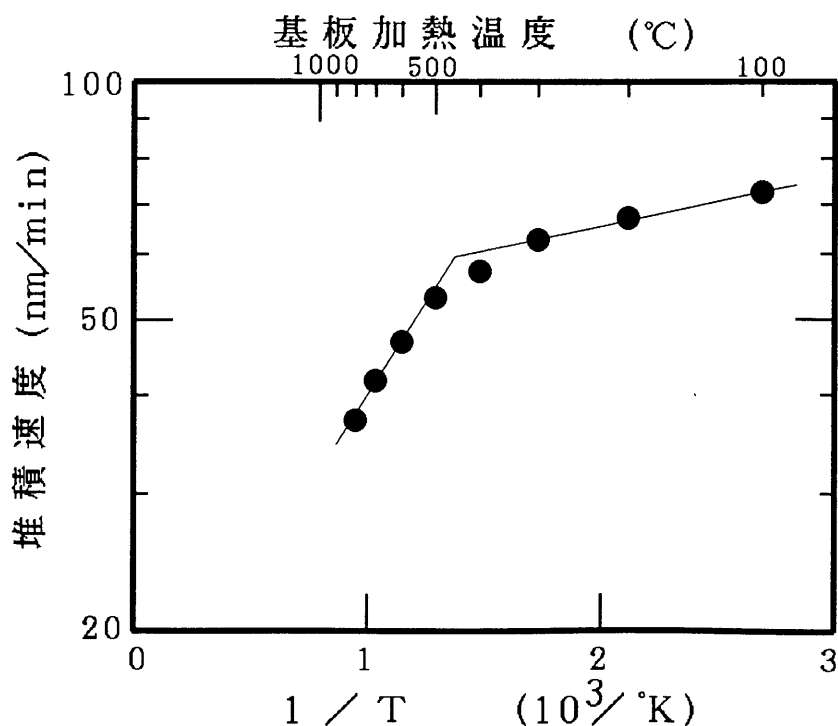


図4-13 堆積速度のアレニウスプロット

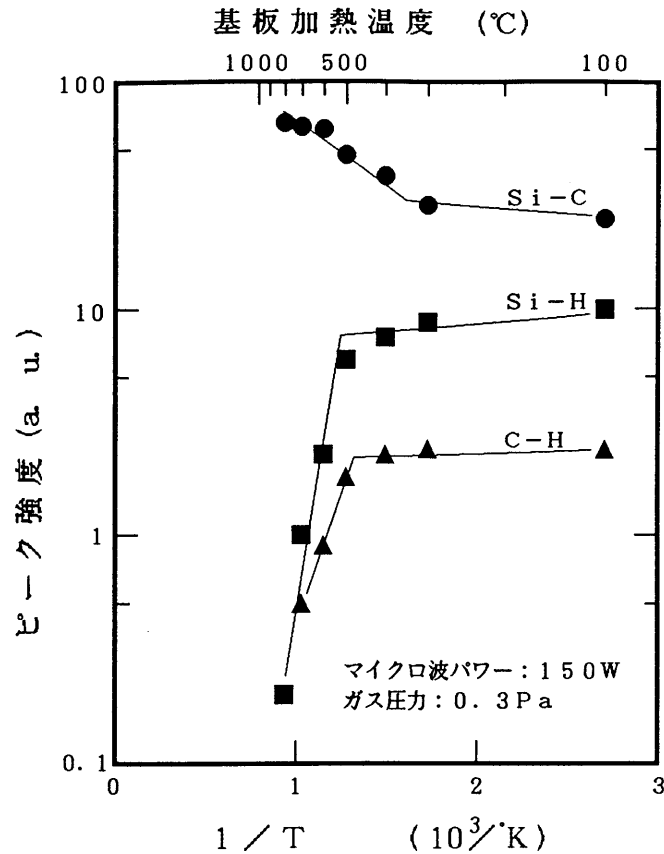


図4-14 Si-C、Si-H、C-Hの赤外吸収ピーク強度  
のアレニウスプロット

分解、結合するのに対し、今回用いたECRプラズマCVDではガスの分解はプラズマ中で行われ、基板のみが加熱され、膜堆積時にイオン衝撃を受けている点が変わっている。このため反応メカニズムは非常に複雑であると考えられる。

#### 4. 5 X線マスクメンブレンとしての特性

SiCメンブレンの形成は、Siフレイムの裏面にも表面と同じSiC膜を堆積した後反応性イオンエッチングでウインドウを形成し、KOH液でバックエッチングする、という工程で行った。工程途中におけるメンブレン破壊はなく、40mm×40mm以上の大きさのメンブレンも再現性良く形成できた。またメンブレン内にピンホールをはじめとする欠陥は観察されなかった。これは装置に施した発塵対策

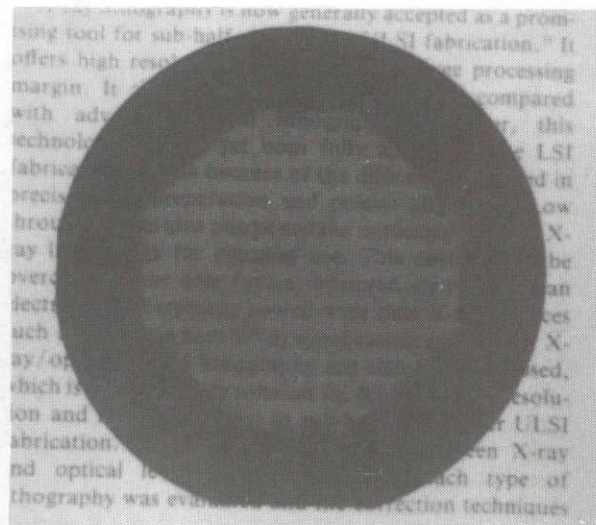


図 4 - 1 5 S i C メンブレン

の結果と考えられる。1  $\mu\text{m}$  厚の S i C メンブレンを堆積した S i フレームの写真を図 4 - 1 5 に示したが、メンブレンを通して文字が読めるほど透明であることがわかる。

この S i C メンブレンの X 線透過率を測定した結果を図 4 - 1 6 に示したが、従来の S i N メンブレンにほぼ等しい透過率を持っている。また、S i C の理論的な X 線透過率（同図破線）に非常に近いものであり、組成、密度がほぼバルク値と等しい S i C 膜であることがわかる。

さらに、基板温度 6 0 0  $^{\circ}\text{C}$  以上で堆積した S i C 膜は、2 MJ/cm<sup>2</sup> の X 線を照射しても可視光透過率の変化は全く観察されず、X 線耐性も十分高いことが確かめられた。

このメンブレンの均一性を評価するために、図 4 - 1 7 ( a ) に示すように、メンブレン上に 2 mm 間隔で 0. 6 5  $\mu\text{m}$  厚 T a の十字マークを堆積し、光波干渉型位置測定器（N I K O N 3 I）を用いてバックエッチング前後のマークの変位を測定した。これによりバックエッチング中に発生したメンブレンの歪を知ることができる。測定の結果、図 4 - 1 7 ( b ) に示すような歪が発生していることが明らかとなった。

この歪は T a の応力を -20 MPa（圧縮）から 125 MPa（引っ張り）の範囲で変化させても変わらず、図 6 - 1 7 ( b ) とほぼ同様の結果が得られた。このことから、



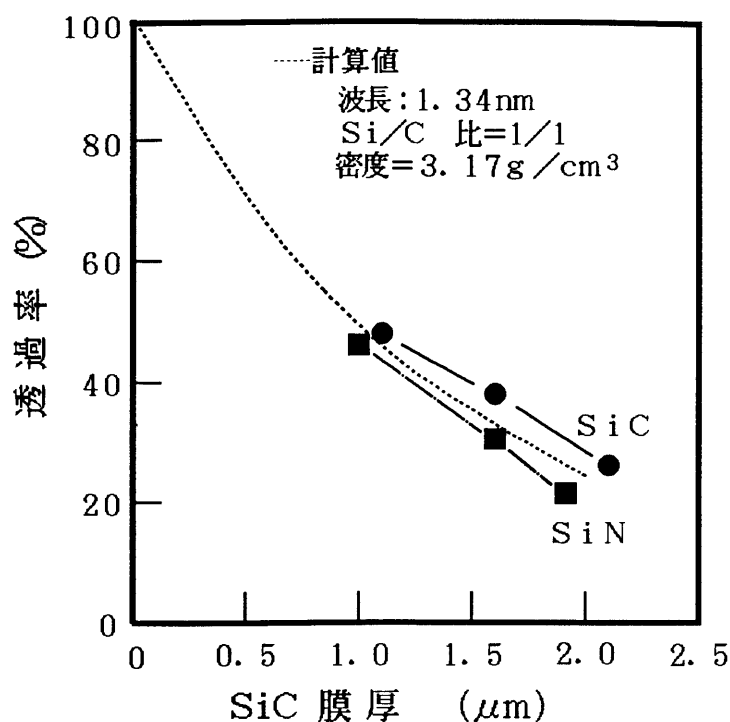


図 4 - 1 6 SiC メンブレンの X 線透過率

図 4 - 1 7 ( b ) の変形は SiC メンブレンに原因があるものと考えられる。なお、SiN メンブレンで同様の実験を行うと、メンブレン周囲に配置された 1 mm 幅の Ta パターンの応力でメンブレンの歪が変化することが報告されている<sup>16)</sup>。今回 Ta の応力に依存しなかったのは、SiC のヤング率が SiN より大きいことによるものと考えられる。

図 4 - 1 7 ( b ) の変形の原因を調べるため、メンブレン領域の応力の分布を反りの曲率半径の分布から求めた。図 4 - 1 7 ( b ) の A - B 方向の応力分布を図 4 - 1 8 に示した。両図を比較すると、引っ張り応力が強くなっている場所に向かって変位が発生していることがわかる。このことから、図 4 - 1 7 ( b ) の歪は応力のばらつきにより発生したものと考えられる。

この均一性を改善する検討を重ねた結果、ばらつきの発生原因は ECR プラズマ CVD 装置にあることが明らかになった。図 4 - 1 において放電室にマイクロ波導波管が接続された部分（マイクロ波導入窓）ではプラズマが集中し SiC が堆積されるが、この SiC がマイクロ波を吸収するので放電室内のプラズマが不均一になる。このため、放電室を清掃した直後は均一性の良い膜が得られるが、堆積を数回

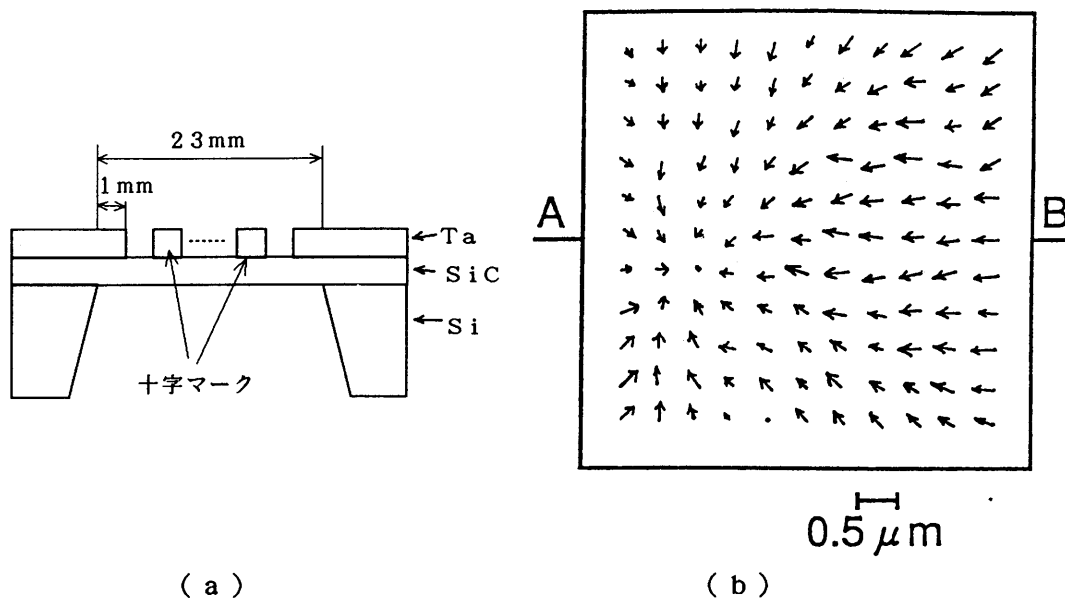


図 4 - 1 7 S i C 膜 の 位 置 歪

( a ) は 実 験 試 料 の 説 明 図、 ( b ) は 測 定 結 果

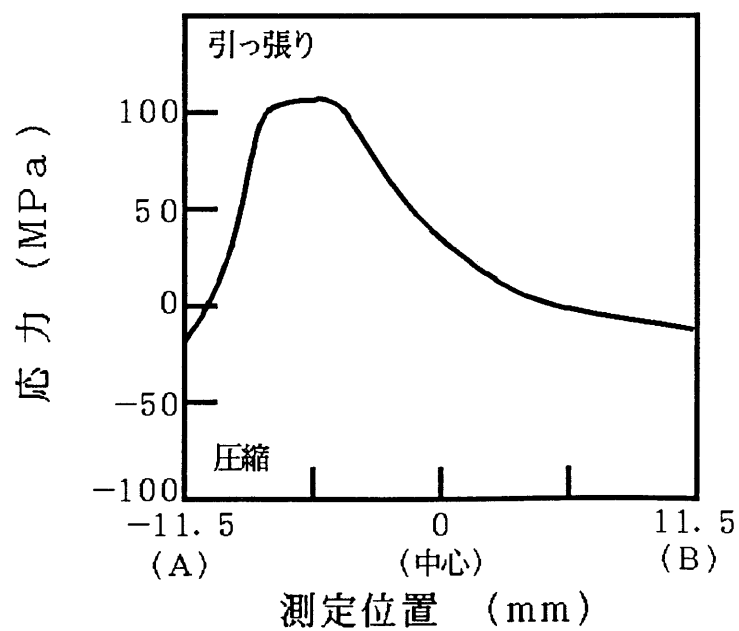


図 4 - 1 8 S i C メ ン ブ レ ン の 応 力 分 布

繰り返すと堆積速度が変化し面内分布も不均一になる。これは本方法でS i Cメンブレンを作成するときの最も大きな問題である。

最近、マイクロ波導入窓の部分に改良を加え、この部分にS i Cが堆積しないE C RプラズマC V D装置が開発された<sup>17)</sup>。この装置で堆積されるS i C膜は膜厚均一性が非常に良いことが報告されている。この装置を用いることにより応力の均一性も改善され、高精度なS i Cメンブレンが得られるものと考えられる。

#### 4. 6 まとめ

剛性の大きいメンブレンとしてS i Cに着目し、低温で高品質の膜が堆積できるE C R プラズマC V D法を用いたS i C膜堆積の基本検討を行った。その結果以下の堆積特性とメンブレンとしての性質が明らかになり、本方法で堆積したS i C膜が高精度X線マスクのメンブレンに適用できる見通しを得た。

- (1) 堆積速度は基板温度に依存し高温ほど小さくなるが、高温ほど未反応ガスや水素の取り込み量が小さい。800℃の基板温度においても約40nm/minが得られ、メンブレン堆積用装置としては十分な速度をもっている。
- (2) 堆積速度と堆積された膜の赤外吸収スペクトルを詳細に調べると、基板温度が400℃を境に膜の堆積メカニズムが変化している。
- (3) 内部応力は基板温度とガス圧力に依存する。これらを制御することにより要求された応力の膜を再現性良く堆積できる。
- (4) 屈折率は基板温度とガス流量に依存する。ガス流量を制御することにより応力、堆積温度に影響を与えることなく屈折率を変化させることができる。
- (5) 屈折率がバルクに近い1μm厚のS i C膜を用いることにより633nmの光で約50%の可視光透過率を得ることができる。
- (6) 堆積されるS i C膜の表面あらさは0.74(RMS)で下地のS i面と同等である。これは本S i Cがアモルファスであり結晶粒に起因する表面凹凸がないことに起因する。
- (7) X線透過率は理論計算とほぼ一致しS i N膜と同程度である。またX線耐性も十分に高い。
- (8) 膜応力にばらつきがあり、これが原因となって生じるメンブレンの歪が大きい。このばらつきはE C R プラズマC V D装置の放電室のマイクロ波導入窓に付着したS i C膜に起因する。これを解決するためにはマイクロ波導入窓にS i Cが付着しない構造に装置を改良する必要がある。

#### 第 4 章 参考文献

- 1) R. Viswanathan, R. E. Acosta, D. Seeger, H. Voelker, A. Wilson, I. Babich, J. Maldonado, J. Warlaumont, O. Vladimirsky, F. Hohn, D. Crockatt and R. Fair: J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 2196
- 2) H. Yoshihara: Microelectronic Engineering 17 (1992) 123
- 3) K. Deguchi, K. Miyoshi, H. Ban, H. Kyuragi, S. Konaka and T. Matsuda: J. Vac. Sci. Technol. B10 (1992) 3145
- 4) H. Windischmann and G. F. Epps: J. Appl. Phys. 68 (1990) 5665
- 5) K. Marumoto, H. Yabe, Y. Matsui, H. Yamashita and N. Kikuchi: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 4205
- 6) K. Yamashiro, M. Sugawara, H. Nagasawa and Y. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3078
- 7) H. Windischmann, G. F. Epps, Y. Cong and R. W. Collins: J. Appl. Phys. 69 (1991) 791
- 8) H. Luthje, M. Harms, B. Matthiessen and A. Bruns: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2342
- 9) M. Yamada, K. Kondo, M. Nakaishi, J. Kudou and K. Sugishima: J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2231
- 10) M. Oda and H. Yoshihara: Mat. Res. Symp. Proc. (in printing)
- 11) S. Matsuo and M. Kiuchi: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L210
- 12) Y. Catherine and G. Turban: Thin Solid Films 70 (1980) 101
- 13) M. Yamada, M. Nakaishi, J. Kudou, T. Eshita and Y. Furumura: Microelectronic Engineering 9 (1989) 135
- 14) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 576
- 15) J. Sotiropoulos and G. Weiser: J. Non-Crystalline Solids 92 (1987) 95
- 16) S. Ohki and H. Yoshihara: J. Vac. Sci. Technol. B8 (1990) 446
- 17) 西村、小野、松尾：第 40 回応用物理学関係連合講演会、29p-ZE-5、(1993) p. 528

## 第5章 RFスパッタ法による吸収体の形成

### 5. 1 序

吸収体材料としてX線マスク研究開始当初から用いられているのはAu<sup>1)</sup>であり、現在でもヨーロッパ<sup>2)</sup>、アメリカ<sup>3)</sup>ではAu吸収体の開発が進められている。Auはメッキ法により容易に低応力のパターンを形成できるのがその理由であるが、第2章で述べたようにヤング率が小さいために他の吸収体W、Taと比較して小さい応力で大きな歪を発生させる。またメッキ法には、欠陥を発生し易いこと、膜厚がパターン幅に依存すること<sup>4)</sup>、0.2  $\mu\text{m}$ 以下のパターンを形成するのは困難であること、などの問題がある。メッキ以外のパターン形成法として、基板全面に膜を堆積した後ドライエッチングでエッチングする方法が広く用いられている。ドライエッチングは微細加工性に優れ、欠陥対策もLSIプロセスの中で既に確立されてきた技術であるが、Auに対してはエッチング速度が小さくパターン形成するのは難しい。

これまでにドライエッチングが可能な吸収体材料としてTa<sup>5), 6)</sup>とW<sup>7), 8)</sup>が報告されてきた。Ta吸収体を用いたX線マスクではLSIテストデバイス用のマスクが報告<sup>9), 10)</sup>されている。Wも日本とヨーロッパで研究開発が進められている。いずれも別々の機関で研究が進められているため、マスクの高精度化にどちらが有利であるかについて同一装置を用いて比較された報告はない。

本章では、ドライエッチングが可能でX線吸収率の大きい材料について、RFスパッタで堆積する方法と堆積した膜の性質について述べる。高精度マスクの実現には吸収体の応力を極力小さくすることが必要であるが、応力制御に最も適した材料がTaであることを明らかにする。さらに、これまで詳しく議論されていないTa膜のX線マスク吸収体としての諸特性についても述べる。

## 5. 2 実験方法

### 5. 2. 1 膜堆積装置

膜堆積方法としては、一般に、蒸着、R Fスパッタ、マグネトロンスパッタ、イオンビームスパッタ等がある。X線マスクの吸収体には応力および膜厚の均一性が重要であるが、これらの堆積方法の中で最も均一性の良い膜を形成できるのはR Fスパッタである。そこでここでは堆積方法としてR Fスパッタを選んだ。

本実験に用いたR Fスパッタ装置を図5-1に示す。枚葉式のロードロック方式で、基板はロード／アンロード室に一枚ずつセットされる。発塵による欠陥発生を防ぐためにフェイスダウン方式を取り、基板は表面を下向きにセットされ、下向きのままスパッタ室まで搬送されてスパッタされ、再びロードロック室に搬送される。スパッタ時のR Fパワーは800Wで、プラズマを安定化させるためにプラズマ電位に相当するD Cバイアスを基板および基板ホルダに印加した。このD Cバイアス

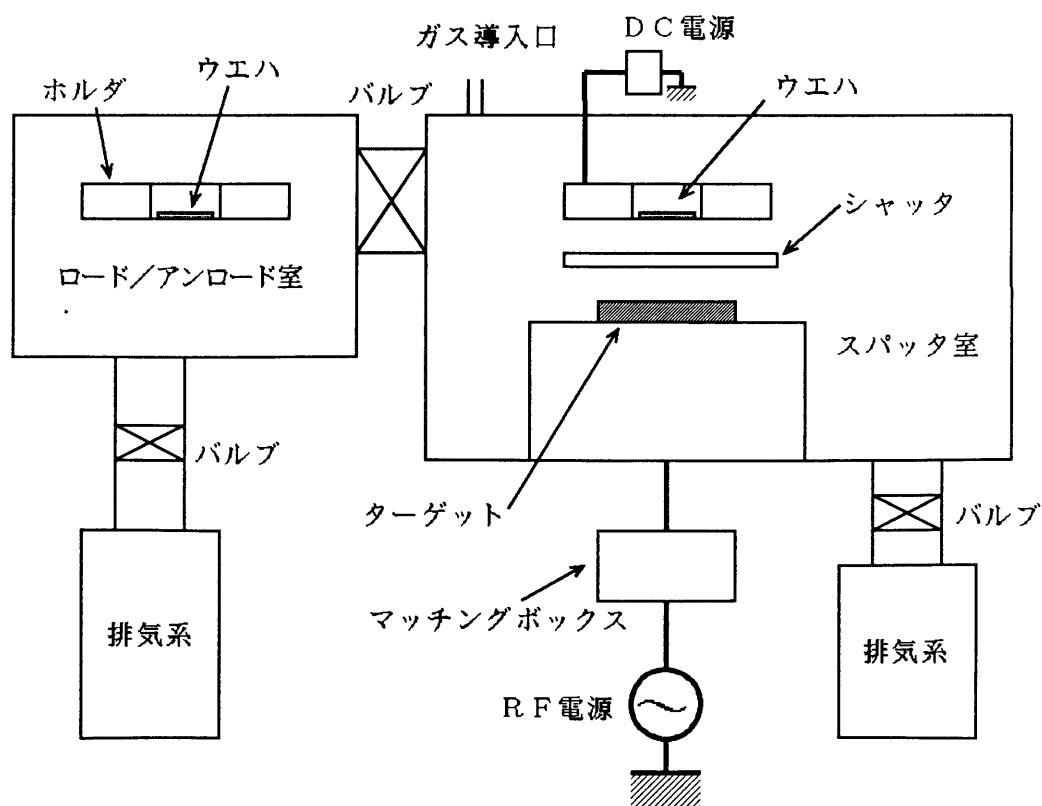


図5-1 本実験に用いたR Fスパッタ装置の説明図

により応力制御が容易になることが報告されている<sup>11)</sup>。堆積速度は約40 nm/minであった。基板加熱は行わなかった。

## 5. 2. 2 吸収体材料と試料

材料のX線吸収率は原子番号と相関があるので、Auに近いX線吸収率を持つ材料はAuに近い原子番号の材料から選ぶことができる。Auより原子番号の大きい金属は、不安定もしくはドライエッチングが困難である。Auより原子番号の小さい材料は、原子番号の大きい順に、Pt、Ir、Os、Re、W、Taとなるが、Pt、IrとOsは貴金属系でドライエッチングが困難である。そこでここでは、Re、W、Taの3種の材料について堆積特性の検討を行った。

基板には直径76 mm、厚さ1 mmのSi基板上にSiN膜をLP-CVDにより2  $\mu$  m厚に形成したものをを用いた。

応力は膜堆積前後の反りを測定し評価した。膜中に取り込まれた不純物濃度の測定には蛍光X線分析を用いた。またTa膜の構造はX線回折を用いて調べた。

## 5. 3 実験結果と考察

### 5. 3. 1 スパッタガス種の影響

まず、膜形成に及ぼすスパッタガス種の影響を調べた。ここでは吸収体材料にTaを用い、スパッタガスとしてはXeとArを検討した。

スパッタで堆積された薄膜の応力はガス圧力に依存する。図5-2にはスパッタガスとしてXeとArを用いたときのTa膜の応力とガス圧力の関係を示した。Xeガスを用いた場合、圧力が低いときには圧縮応力の膜が得られ、圧力が高くなるとともに引っ張り側に移行し、さらに圧力が高くなると再び応力が低下する。Arの場合も同様に低ガス圧の時には圧縮応力で、ガス圧とともに引っ張り方向に移行する。さらに高圧では再び引っ張り応力が減少するものと予想できる。



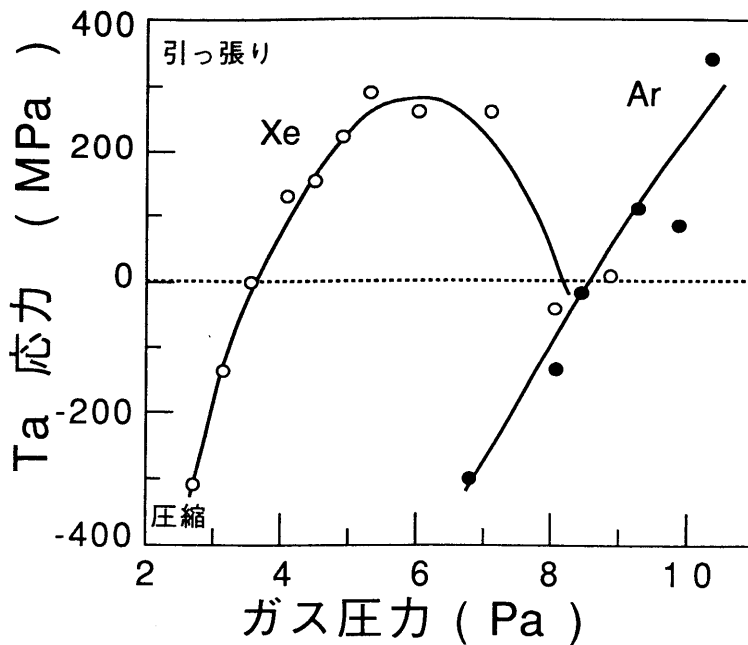


図5-2 ArとXeでスパッタしたTa膜の  
応力とガス圧力の関係

圧力が低いときに圧縮応力となる原因として以下のように考えられている<sup>12, 13)</sup>。膜成長過程でイオン衝撃により結晶内部に空孔や格子間原子が形成され膜の体積増加が生じる。また、加速されたイオンや原子が自ら膜中に不純物として捕獲されたり、膜表面の原子を内部にたたき込む、いわゆるpeening効果により体積増加をもたらす。これらの体積増加が圧縮応力の原因になる。特にスパッタではpeening効果の影響が大きいと考えられている。圧力が高くなると応力が引っ張り側に移行する現象についてもこれまでに報告<sup>13, 14)</sup>はなされているが、原因は明確でない。

図5-2において圧縮応力から引っ張り応力に移行するときの応力フリーとなる圧力を見ると、XeよりArの方が高い。Thornton等<sup>12)</sup>は、マグネトロンスパッタにおいて、この応力フリーになる圧力はスパッタガスの質量に対するターゲット材料の質量の比が大きいほど高いことを報告している。図5-2の結果は彼らの結果と良く一致している。

図5-3には蛍光X線分析を用いて測定されたTa膜中のスパッタガス濃度を示した。ArはTa膜中に1.0～1.5at%取り込まれており、圧力が高くなるに従

って減少する傾向がある。一方Xeは測定限度 ( $10^{-2}\text{at\%}$ ) 以下の濃度しか取り込まれていなかった。Thornton等<sup>12)</sup>はスパッタガスが膜中に取り込まれる濃度についてもスパッタガスの質量に対するターゲット材料の質量の比が大きいほど高いという結果を報告しており、図5-3の結果も彼らの結果と一致している。

吸収体材料としては不純物の少ない方が高密度、構造的な安定性の面で優れていると考え、本実験ではXeをスパッタガスとして用いることとした。

ところでXeの場合、図5-2に見られるように、応力フリーの膜が得られる圧力は3.5 Pa付近と8.5 Pa付近の2ヶ所ある。ところがTa膜の密度を測定すると、3.5 Pa付近で堆積したTa膜はほぼバルク値 ( $16.6 \text{ g/cm}^3$ ) に等しいが、8.5 Pa付近のTa膜の密度はバルク値より10%低い結果が得られた。これは、高圧力で膜堆積すると結晶粒間の結びつきが弱くなることと相関があるものと考えられる。密度の低下は吸収係数の低下に結びつくので、ここでは低圧力側 (3.5 Pa) を用いることとした。

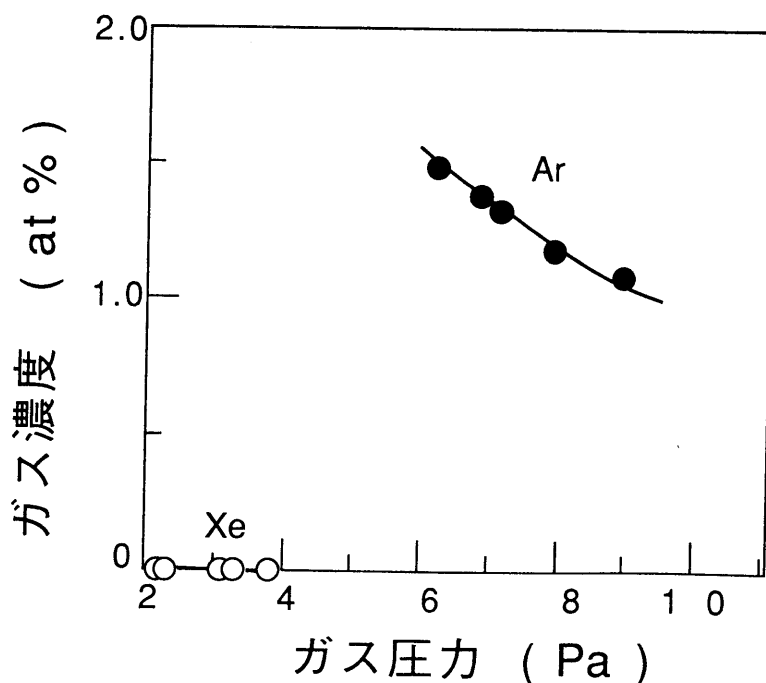


図5-3 Ta膜中に捕獲されたスパッタガスの濃度とガス圧力の関係

### 5. 3. 2 吸収体材料

図5-4にはHenke等<sup>15)</sup>の結果から計算したTa、W、ReおよびAuのX線吸収率を示した。X線リソグラフィで用いられる波長0.7~1.5nmの範囲のX線に対して、吸収係数はAu、Re、W、Taの順に小さくなるが、ただか2倍程度の差である。コントラスト（吸収体を透過した後のX線強度に対する透過する前のX線強度の比）を計算すると、波長0.8nmのX線の場合、最も吸収係数の小さいTaでも0.65 $\mu$ mの厚さでコントラスト7が得られる。従って吸収係数の面から特に問題となる材料はない。

RFスパッタでこれらの材料を0.65 $\mu$ m堆積したときのガス圧と応力の関係を図5-5に示した。いずれの材料も低ガス圧では圧縮応力であり、ガス圧が高くなるとともに引っ張り応力側に移行している。Reの場合、3.5Pa以上では堆積した膜が自然に剥離し測定できなかった。3種類の材料について応力フリーの膜

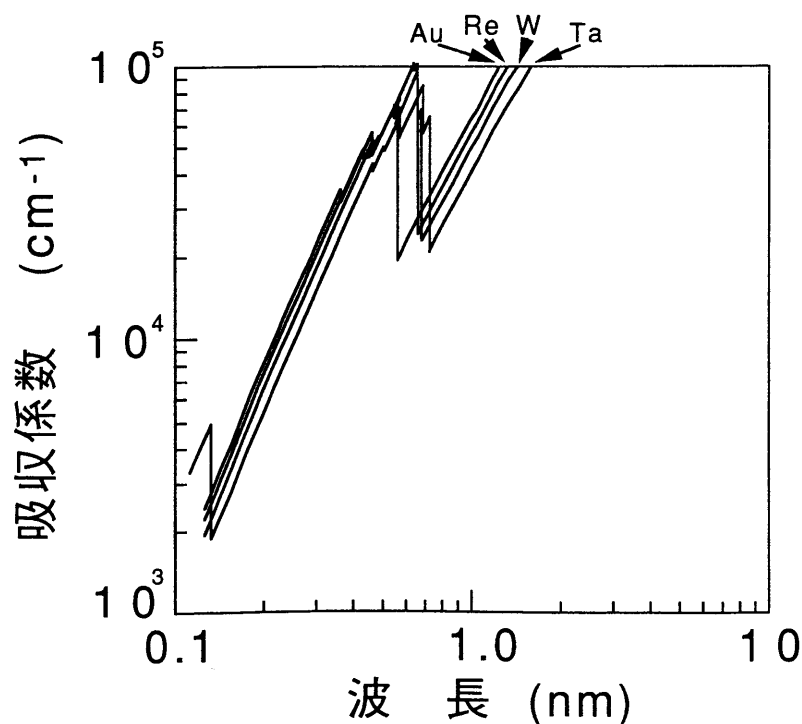


図5-4 Re、W、TaのX線吸収率

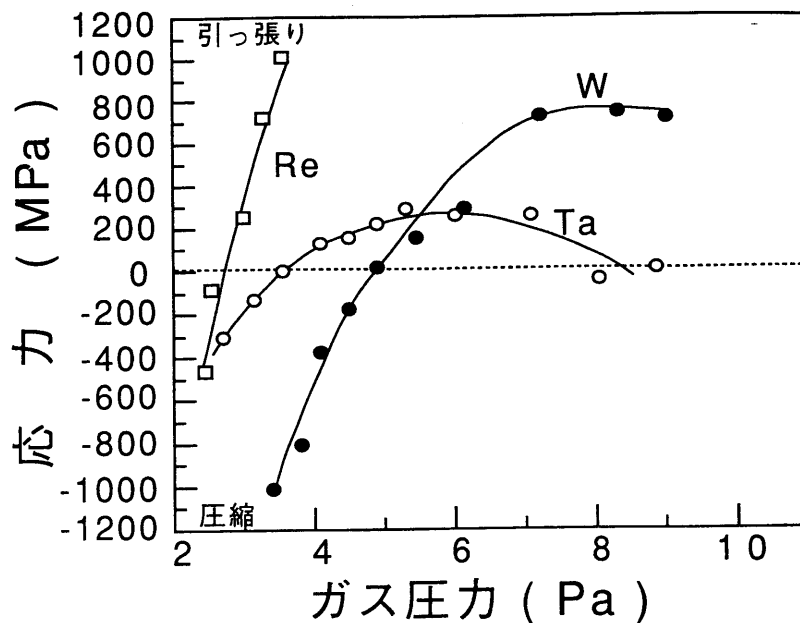


図 5 - 5 R e、W、T a の応力とガス圧力の関係

が得られる圧力付近のカーブの傾きを比較すると、T a 膜のカーブの勾配が最もゆるやかで、R e が最も急峻である。このことは同じ応力制御性を持つ装置でこれらの膜を堆積したとき、T a が最も再現性良く低応力の膜を堆積できることを意味している。従って高精度 X 線マスクの吸収体としては T a が最も適している。

### 5. 3. 3 T a 膜の特性

#### (1) 応力と膜構造

X e を用い 3. 5 P a の圧力で R F スパッタした T a 膜の特性をさらに詳細に調べた。図 5 - 6 には膜厚と応力の関係を示したが、T a 膜の応力は膜厚方向に均一ではなく、堆積開始直後は強い圧縮応力を持ち、堆積が進むに従って小さくなっている。この現象を明らかにするために、図 5 - 6 の関係を膜が持っている力と膜厚の関係に再プロットした結果を図 5 - 7 の白丸で示した。0. 2  $\mu$  m より厚い膜では膜が持つ力は膜厚に比例して増加しているが、0. 2  $\mu$  m より薄い膜の力は膜厚

とリニアな関係から大きくはずれている。

一般に薄膜が持つ力 ( $F$ ) は次式で示される。

$$F = F_1 + F_2 \quad (5-1)$$

ここで  $F_1$  は薄膜と基板の界面もしくは界面付近に生じる力であり、 $F_2$  は薄膜の内部に生じる力である。 $F_1$  は本質的に膜厚には依存しない力であり、 $F_2$  は膜厚に比例して大きくなる。図5-7の結果からTa膜は大きな  $F_1$  を持っていると考えられる。この  $F_1$  の発生理由として、基板が結晶構造を持つ場合、基板とTa膜の間の結晶の構造の不一致が考えられるが、SiNはアモルファスであるためこの理由は適合しない。そこでTa膜の構造が堆積開始初期と0.2  $\mu\text{m}$ 厚以降とで異なっているのではないかと考え、X線回折法を用いてTa膜の構造を調べた。

表5-1はX線回折のピークとその相対強度を0.05  $\mu\text{m}$ 厚と0.8  $\mu\text{m}$ 厚のTaについて示した。両方のTaとも $\beta$ -Taに対応する強いピークを持っている。0.8  $\mu\text{m}$ のTa膜は0.05  $\mu\text{m}$ のTa膜より(002)面の配向性が強い。ま

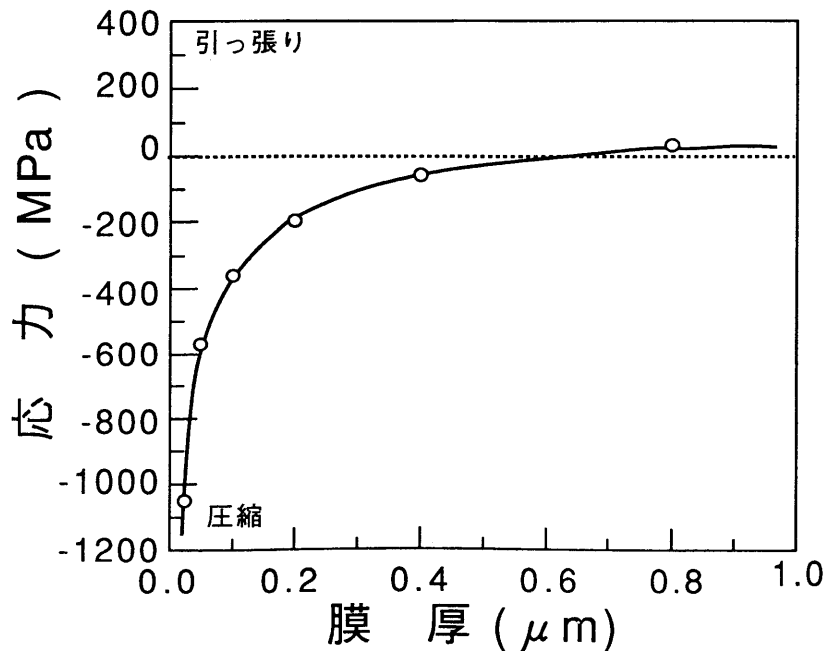


図5-6 Ta膜の膜厚と応力の関係

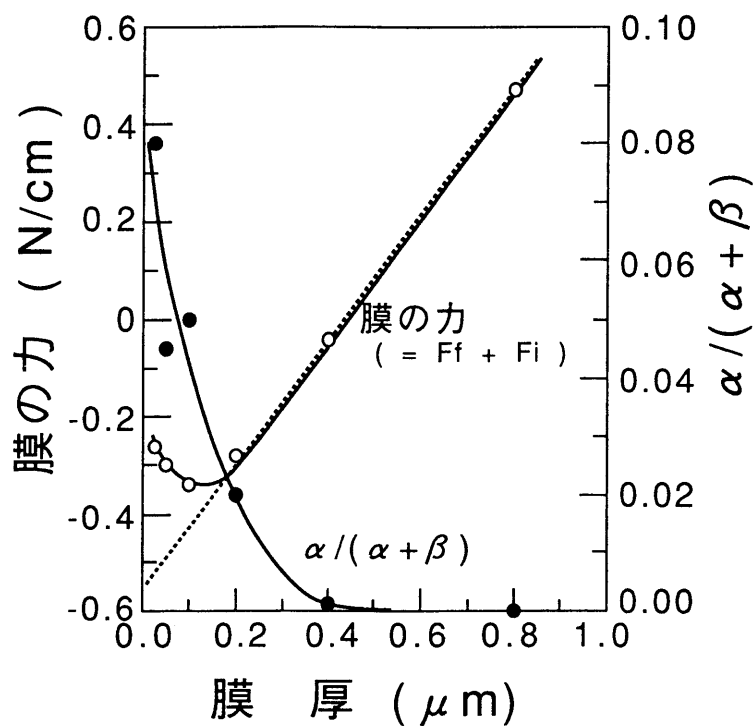


図 5 - 7 T a 膜の力と膜厚の関係

表 5 - 1 T a 膜の X 線回折のピーク強度 (%)

ピーク	膜厚 (μm)	
	0.05	0.8
$\beta$ -Ta (002)	70.0	99.8
$\beta$ -Ta (311)	21.0	-
$\beta$ -Ta (410)	3.0	0.05
$\alpha$ -Ta (110)	4.7	0.03
$\alpha$ -Ta (321)	1.4	0.12

た、0.05 μm 厚の膜には  $\alpha$ -T a のピークが観察されるが、0.8 μm 厚の膜ではこのピークは無視できるほど小さい。さらに詳細に膜厚と X 線回折の関係を調べ、全ピーク強度に対する  $\alpha$ -T a のピーク強度の割合を図 5 - 7 の黒丸で示した。 $\alpha$ -T a の割合は T a 膜厚とともに減少し、0.4 μm より厚い膜では無視できる程度になっている。このことから、 $F_i$  の原因は膜堆積開始当初に堆積される  $\alpha$ -T

a を含んだ膜であると考えることができる。これにより図 5 - 6 の膜の持つ力と膜厚の関係を説明できる。

## (2) ヤング率

ヤング率を単独で求めるのは容易ではない。ここでは T a 膜を堆積した基板を加熱して熱応力を発生させ、これを測定することによりヤング率と熱膨張係数を推測することを試みた。

T a の堆積された基板を加熱すると応力は図 5 - 8 白丸のように圧縮応力方向に大きくなる。これは T a と基板の熱膨張係数の差によるものと考えられる。基板は S i 表面に S i N を堆積したものであるが、S i の厚さ 1 mm に比し S i N の厚さは  $2\mu\text{m}$  と小さいので基板の剛性は S i で近似できる。S i と T a のバイメタルが構成されていると仮定し、加熱したときの反りを求めた。このとき T a の膜厚は S i 基板に比べて十分小さく、バイメタルの形状は長方形であると仮定すると、反り (d) は次式で表される<sup>16)</sup>。

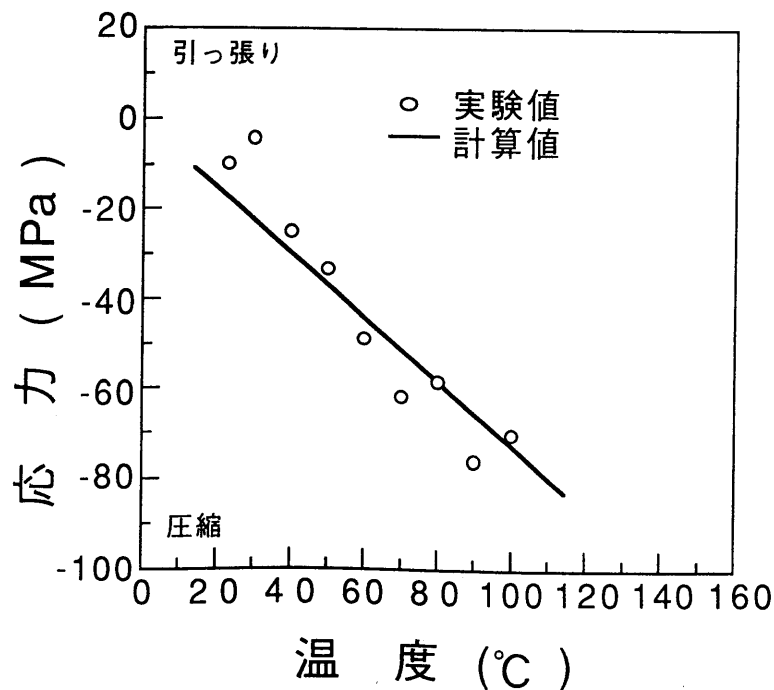


図 5 - 8 T a 膜を加熱したとき生じる熱応力

$$d = \frac{w^2(a_1 - a_2)T}{h_2} \frac{1}{1 + \frac{h_2 E_2}{3h_1 E_1}} \quad (5 - 2)$$

ここで  $a_1$ 、 $h_1$  と  $E_1$  はそれぞれ T a 膜の熱膨張係数、膜厚とヤング率であり、 $a_2$ 、 $h_2$  と  $E_2$  は基板の熱膨張係数、膜厚とヤング率である。また  $w$  と  $T$  は基板の長さと温度である。T a と S i のヤング率と熱膨張係数にバルク値を代入して反りを計算し、(3 - 1)、(3 - 2) 式を使って応力に変換した結果を図 5 - 8 の実線で示した。計算結果は実験値と良い一致を示している。このことは本実験で得られた T a 膜のヤング率と熱膨張係数はバルク T a の値にほぼ等しいことを示唆している。

### (3) 熱安定性

T a 膜の熱安定性を調べるため、熱処理を行って応力の変化を測定した。応力の異なる 3 種類の T a 膜、310 MPa、5 MPa、-250 MPa、を形成し、200℃、60 分の熱処理を行ったのち、さらに 400℃、60 分の熱処理を行った。なお、T a 膜の酸化、窒化を避けるために熱処理は真空中で実施した。図 5 - 9 は熱処理温度と応力の関係を示したが、応力の初期値に関わらず 400℃の熱処理後も応力の変化は観察されない。熱処理ごとに X 線回折を用いて膜の構造も調べたが変化は観察されなかった。Iimura 等<sup>11)</sup> は同様な実験を行い T a の応力が 200℃、60 分で変化したことを報告している。本実験の結果は彼らの結果と大きく異なっている。この原因は、本実験で得られた T a が強く配向し、高純度、高密度であり、既に安定な状態になっているためと考えられる。



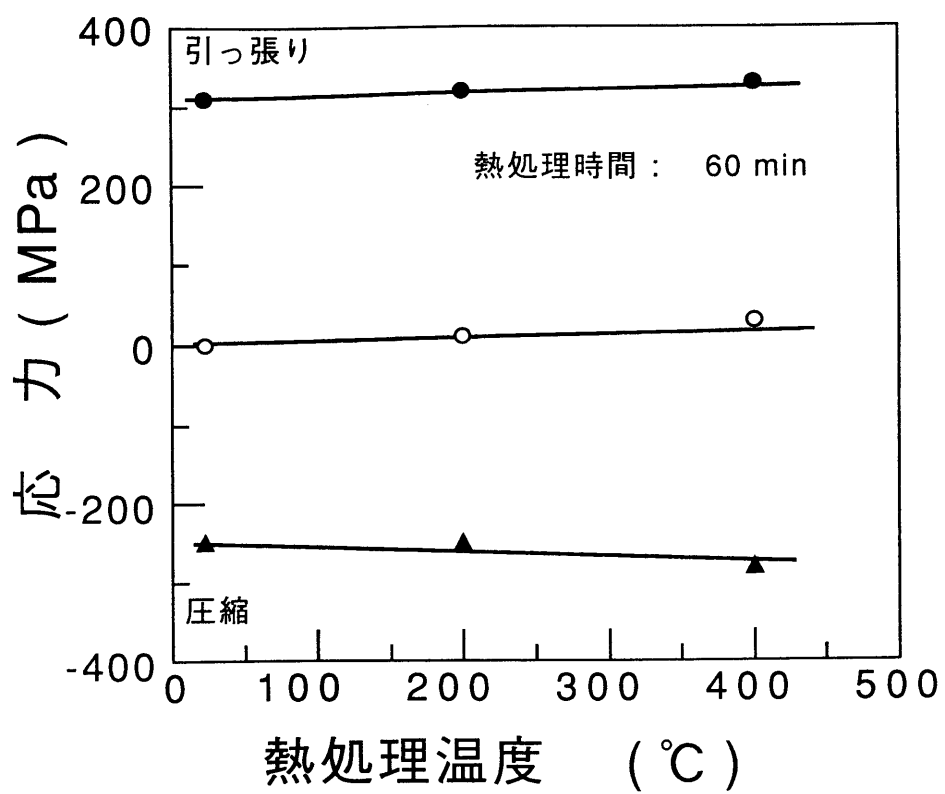


図5-9 種々の初期応力を持つTa膜を加熱したときの  
応力の安定性

#### 5. 4 まとめ

低応力の吸収体をRFスパッタで堆積する方法と膜の性質を調べた。吸収体にはドライエッチングが可能でX線吸収率の大きいRe、W、Taを取り上げた。その結果、Taが最も優れた応力制御性と吸収体としての特性を持つことが判明した。以下に結果の要約を列記する。

- (1) XeとArをスパッタガスに用いたときのTa膜の応力と膜中に取り込まれるガスの量を測定した。その結果、Xeの方がTa膜に取り込まれる量が少なく、高純度な膜を形成できることが明らかになった。
- (2) Re、W、Taのいずれも、応力はガス圧に大きく依存する。しかし、応力フリーの膜が得られる圧力付近での依存性はTaが最も小さいことから、Taの応力制御が最も容易である。
- (3) Ta膜の応力は膜厚に依存し、膜厚が薄いほど圧縮応力が大きい。膜をX線回折で調べた結果、膜の大部分は $\beta$ -Taであるが膜堆積初期には $\alpha$ -Taが含まれているのがわかった。これが応力の膜厚依存性の原因と考えられる。
- (4) Taが堆積された基板を加熱し、発生する熱応力を調べてヤング率と熱膨張係数を見積もった。その結果バルクTaと同程度であった。
- (5) このTa膜を真空中で熱処理し応力の変化を調べた。その結果400℃、60分の熱処理にも安定であることが確認できた。

## 第5章 参考文献

- 1) J. S. Greeneich: IEEE trans. Electron Devices ED-22 (1975) 434
- 2) B. Kebabi and C. K. Malek: J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 154
- 3) S. L. Chin and R. E. Acosta: J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 3297
- 4) 吉原：電子材料、第24巻、6号、工業調査会発行（1985）p.59
- 5) M. Sekimoto, A. Ozawa, T. Ohkubo and H. Yoshihara: Extended Abstracts  
16th International Conference on Solid State Devices and Materials  
(Business Center for Academic Societies, Japan, 1984) p.23
- 6) M. Yamada, K. Kondo, M. Nakaishi, J. Kudo and K. Sugishima: J.  
Electrochem. Soc. 137 (1990) 2231
- 7) H. Luthje, M. Harms, B. Matthiessen and A. Bruns: Jpn. J. Appl. Phys.  
28 (1989) 2342
- 8) S. Sugihara, M. Itoh and Y. Gomei: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 4200
- 9) K. Deguchi, K. Miyoshi, H. Ban, H. Kyuragi, S. Konaka and T. Matsuda: J.  
Vac. Sci. Technol. B10 (1992) 3145
- 10) H. Kyuragi, S. Konaka, T. Kobayashi, K. Deguchi, E. Yamamoto, S. Ohki  
and Y. Yamamoto: 1992 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical  
Papers (1992), p.26
- 11) Y. Iimura, H. Miyashita and H. Sano: J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989)  
1680
- 12) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 203
- 13) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 576
- 14) M. Itoh, M. Hori and S. Nadahara: J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 149
- 15) B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro and B. K.  
Fujikawa: Atomic Data and Nuclear Data Tables 27 (1982) 1
- 16) 渋谷、本間、斎藤：“現代材料力学”、朝川書店、昭和61年出版、p.94

## 第6章 Ta 吸収体のドライエッチング

### 6. 1 序

本章ではTa 吸収体の高精度なドライエッチング方法について述べる。

ドライエッチングは、エッチングガスを放電プラズマの中で分解して活性種を生成し、この活性種と被エッチング材を反応させてエッチングを行う方法である。エッチングマスクはこの活性種に対して反応速度の小さい材料で被エッチング材上に形成される。このエッチングマスクに忠実にエッチングすることを高精度なエッチングという。もし等方運動をしている活性種で被エッチング材がエッチングされるなら、深さ方向と同時にパターンの側壁方向にも活性種が入射しエッチングが進行するので、エッチングマスクの下もエッチングされる現象、いわゆるアンダーカット、が生じる。また、エッチング中にマスクもエッチングされると、期待した幅を持つパターンを得ることができない。高精度エッチングにはアンダーカットを低減することとマスクに対する選択比（マスクのエッチング速度に対する被エッチング材のエッチング速度の比）を大きくすることが必要である。

これまでに報告されている高精度なドライエッチング方法には、反応性イオンエッチングとECRイオン流エッチングがある。反応性イオンエッチング<sup>1, 2, 3)</sup>は約20年前に開発され広く用いられている方法で、被エッチング基板をRFが印加される電極上に設置し、対向する接地電極との間で放電を起こしてエッチングする方法である。RF電極表面に形成されるイオンシースに数百ボルトのセルフバイアスが発生し、これにより加速されたイオンが基板表面に垂直に衝突する。このイオン衝撃を利用して深さ方向のエッチングを選択的に進行させて高精度なエッチングを行う。一方、ECRイオン流エッチング<sup>4, 5)</sup>は最近開発された新しい方法で、ECRプラズマCVDと基本的には同じ構成である。この方法では、ECR放電によって生じた低温プラズマの中でエッチングガスを分解し、活性種を含んだプラズマを発散磁界を利用して基板表面に導いてエッチングを行う。この方法でも、プラズマ流中の電位勾配と基板表面のセルフバイアスで加速されたイオンの衝撃を利用する

ことで高精度なエッチングが達成できる。この方法の特徴は低ガス圧、高いイオン化効率及びイオンのエネルギーが制御可能なことである。

本章では、まず反応性イオンエッチングを用いて行ったアンダーカット低減のための基礎的検討結果と、Ta膜エッチングの検討結果について述べる。Taの反応性イオンエッチングでは、 $0.2\ \mu\text{m}$ 幅までのパターン形成は可能であるが、エッチングマスクに対する選択比が小さいためにそれ以下の微細パターンの形成は難しいことが明らかになる。次にECRイオン流エッチング法を用いたTa膜のエッチングについて述べる。この方法ではエッチングマスクに対する選択比が大きく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下のパターンでも高精度にエッチングできることが明らかになる。また、微細パターンのエッチングで特徴的なアンダーカットとマイクロローディング効果について詳細に考察する。

## 6. 2 アンダーカット低減の基礎検討

反応性イオンエッチングあるいはECRイオン流エッチングのいずれの場合も、イオンは基板表面に垂直な方向から入射すると考えられる。このため被エッチング材がイオンとしか反応しないときは基本的にはアンダーカットは生じない。しかし、Taと同じ高融点金属の一種であるMo<sup>6,7)</sup>はイオンの効果が非常に小さい円筒型プラズマエッチング装置で容易にエッチングされ、大きなアンダーカットが生じることが報告されている。Ta<sup>8)</sup>についても、円筒型プラズマエッチングでエッチングされるという報告がある。この報告ではパターン形状は明かにされていないが、Taも電氣的に中性の活性種でエッチングできることが示されており、横方向から入射した活性種によってアンダーカットが生じることが推察できる。そこでアンダーカットを防止する方法を探る検討を行った。

本検討はAl膜を用いて行った。AlはClと激しく反応するためClガスでエッチングすると大きなアンダーカットが発生する。これを防止する方法が明らかになれば他の材料にも適用できると考えた。

### 6. 2. 1 実験方法

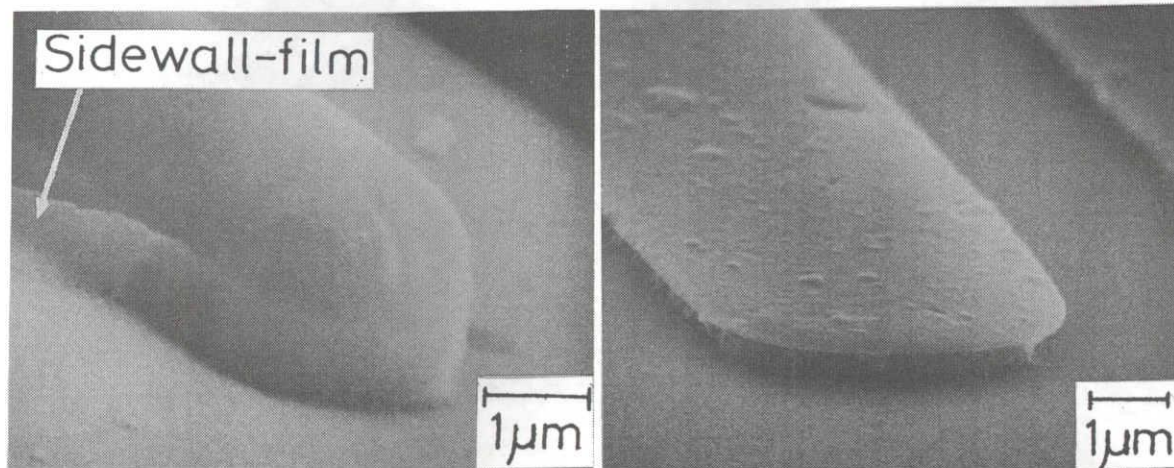
本実験は平行平板電極構造の反応性イオンエッチングで行った。エッチングガスには  $\text{CCl}_4$  を用いた。圧力  $33\text{ Pa}$ 、流量  $75\text{ SCCM}$  とし、 $\text{Al}$  のエッチング速度が  $0.17\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  の条件を用いた。

$\text{Al}$  膜は蒸着法により室温で形成した。下地材料には、 $\text{Si}(100)$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{PSG}$  (Phospho-Silicate Glass)、および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (サファイヤ) を用いた。 $\text{Si}(100)$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は直径  $76\text{ mm}$  の基板を使用した。 $\text{SiO}_2$  は  $\text{Si}$  基板を熱酸化し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{PSG}$  は  $\text{Si}$  基板上に  $\text{CVD}$  により形成した。エッチングマスクにはホトレジスト ( $\text{AZ}-1350\text{ J}$ )、 $\text{SiO}_2$ 、および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を用いた。ホトレジストは  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  厚に塗布し、紫外線露光法でパターン形成した。 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  はイオンビームスパッタ法を用いて  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  の厚さに室温で形成した。

エッチングパターンおよびマスクパターンの観察には走査型電子顕微鏡 ( $\text{SEM}$ ) を用いた。エッチング速度は触針式表面段差計でエッチング深さを測定して求めた。

## 6. 2. 2 実験結果

まず下地材料が  $\text{Si}$  の  $\text{Al}$  膜を用い、エッチングマスク材を変えたときのアンダーカットへの影響を調べた。ここでは、下地材料の影響がないように  $\text{Al}$  膜のエッチングが丁度終了し下地が見え始めた時点 (以下ジャストエッチングと呼ぶ) でエッチングを停止した。図 6-1 (a) はホトレジストマスク、(b) は  $\text{SiO}_2$  マスクを用いた場合の  $\text{Al}$  パターンを示した。(a) はレジストパターンに忠実にエッチングが進行しておりアンダーカットは観察されないが、(b) には大きなアンダーカットが観察される。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  をマスクに用いた場合も (b) と同様のアンダーカットが観察された。ここで注意すべき点は、(a) のパターンの側壁に非常に薄い膜が付着していることである。この膜をサイドウォールフィルムと呼ぶことにする。このサイドウォールフィルムは厚さ数十  $\text{nm}$  以下で、エッチング開始からジャストエッチングまでのどの時点でエッチングを停止しても観測された。また、 $\text{Al}$  のエッチング後  $\text{O}_2$  プラズマ処理でレジストを除去するとサイドウォールフィルムも除去された。しかし (b) のように  $\text{SiO}_2$  マスクや  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マスクのエッチングパ



(a)

(b)

図 6 - 1 ジャストエッチング後の Al パターン

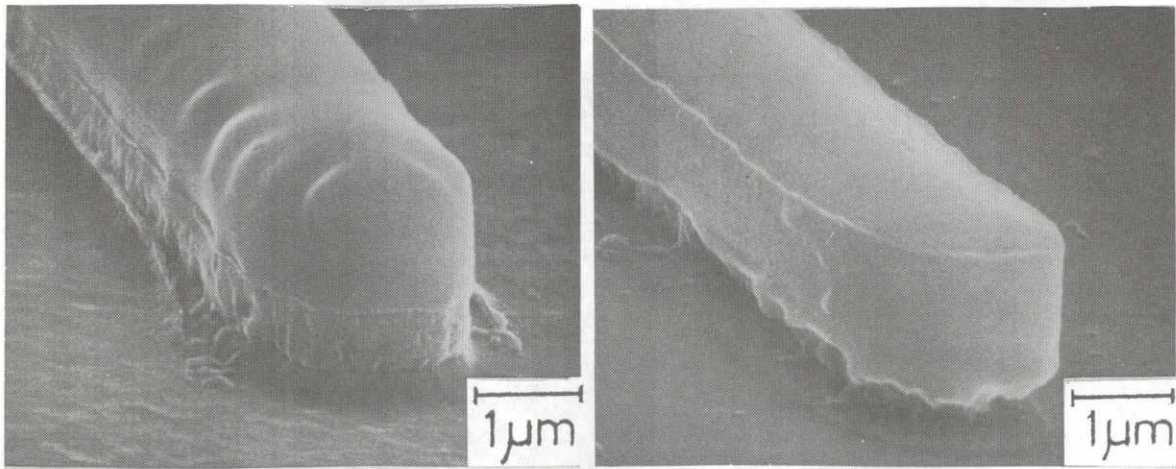
(a) はレジストマスク、(b) は  $\text{SiO}_2$  マスク

ターンではサイドウォールフィルムは観察されなかった。

次にホトレジストをエッチングマスクに用い、下地材料を変えて Al のアンダーカットを調べた。この実験ではエッチング時間はジャストエッチングより 50 % 長く（以後オーバーエッチングと呼ぶ、ここではオーバーエッチング時間は 2 分）行った。図 6 - 2 (a) は下地が Si の Al パターンであるが、アンダーカットは全く発生せずサイドウォールフィルム状のものが観察される。しかし (b) の下地が  $\text{SiO}_2$  の場合にはアンダーカットが発生し、サイドウォールフィルム状のものは観察されない。下地材料が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の場合は (a) の Si の場合と同様にアンダーカットは観察されず、PSG と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合は (b) の  $\text{SiO}_2$  と同様のアンダーカットが観察された。

エッチングマスク、下地材料とアンダーカットの有無の関係を表 6 - 1 にまとめた。

以上述べたように下地が  $\text{SiO}_2$ 、PSG および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合はオーバーエッチングの間にアンダーカットが出現する。そこで下地が PSG、マスクがホトレジストの試料を用いてオーバーエッチング時間とアンダーカットの関係を調べた。この



(a)

(b)

図 6 - 2 50%オーバエッチングしたレジストマスクのAlパターン

(a) は下地材料がSi、(b) は下地材料がSiO<sub>2</sub>

表 6 - 1 エッチングマスク材料、下地材料とアンダーカットの関係

○はアンダーカット無し、×はアンダーカット出現

エッチングマスク	下地材料	アンダーカット	
		ジヤストエッチング	オーバ-エッチング
ホトレジスト	Si (100)	○	○
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	○	○
	SiO <sub>2</sub>	○	×
	PSG	○	×
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	×
SiO <sub>2</sub>	Si (100)	×	×
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si (100)	×	—



とき A 1 パターンは  $2\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  とし、周囲のエッチングされる領域（一辺が  $L\text{mm}$  の正方形）を変えて実験した。実験の結果、図 6 - 3 に示すように、アンダーカットは一定のオーバーエッチング時間まで出現しないで、一旦出現すると急速に大きくなることがわかった。また、アンダーカットが出現するまでのオーバーエッチング時間は周囲の下地が露出する面積に依存し、この面積が大きいほど短い。

パターン密度に関するもうひとつの実験として、基板全体のエッチング面積率とアンダーカットの関係を調べた。この実験は下地が PSG でマスクがホトレジストの試料を用い、オーバーエッチング時間を一定にして行った。結果を図 6 - 4 に示す。ここでエッチング面積率は A 1 のエッチングされる面積を基板全体の面積で割った値である。エッチング面積率が 60 % 以下ではアンダーカットは出現しないが、60 % を越えると急速に大きくなっている。エッチング面積率が 90 % 以上、すなわち大部分の A 1 がエッチングされるパターンではアンダーカットは非常に大きい。図 6 - 4 はオーバーエッチングが 2 分の結果であるが、オーバーエッチングを長くするとさらに小さなエッチング面積率でアンダーカットが出現する。

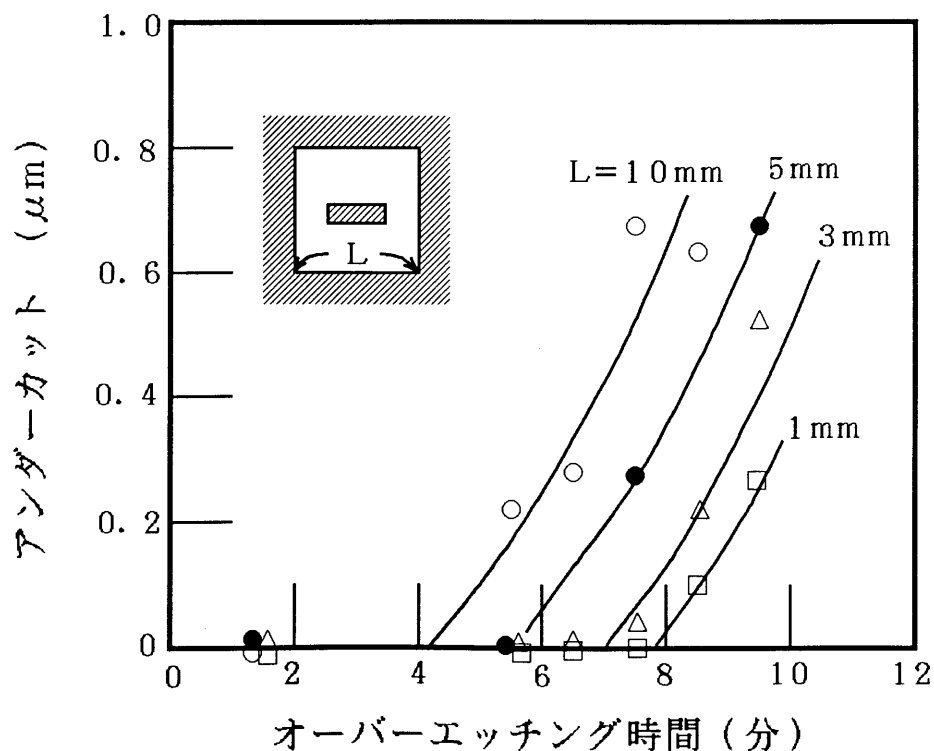


図 6 - 3 パターン周囲のエッチング面積をパラメータとしたアンダーカットとオーバーエッチング時間との関係

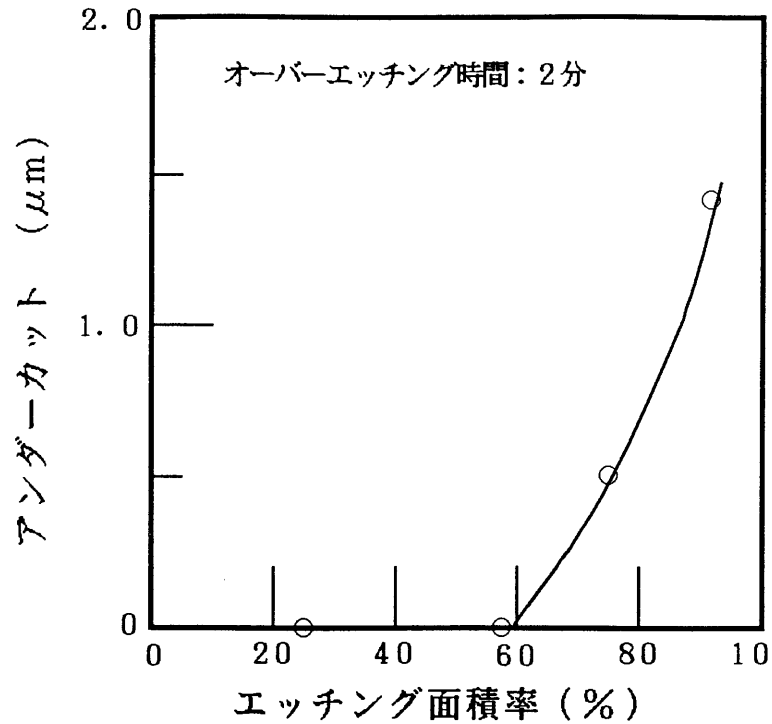


図 6 - 4 基板全体のエッチング面積率とアンダーカットの関係

### 6. 2. 3 考察

表 6 - 1 において、アンダーカットが生じないのはホトレジストマスクの場合だけである。このことから、A 1 のエッチングは基本的には大きなアンダーカットが生じるものであり、ホトレジストの場合が例外で何らかの要因でアンダーカットが阻止されたと考えることができる。

ここでひとつの興味ある実験結果は、アンダーカットが観察されない A 1 パターンでは常にサイドウォールフィルムが観察され、アンダーカットが生じたパターンではサイドウォールフィルムは観察されないことである。

そこで「A 1 のエッチング中にパターン側壁に生成されたサイドウォールフィルムがアンダーカットを防止している」という仮説をたてた。この仮説を用いるとアンダーカットのないパターンにはサイドウォールフィルムが観察され、アンダーカットが生じたパターンではサイドウォールフィルムが観察されない現象は容易に説明できる。

このサイドウォールフィルムはホトレジストマスクの場合のみ観察され、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ マスクでは観察されない。従ってこのフィルムの生成にはホトレジストマスクが必要と考えられる。ホトレジストマスクのときのみアンダーカットの生じない条件があるのは、サイドウォールフィルムがホトレジストマスクの場合しか生じないことで説明できる。また、このフィルムは $\text{O}_2$ プラズマ処理で除去できることから、その成分はホトレジストの成分に類似していると考えられる。それゆえこのフィルムはホトレジストがエッチングされ放出された $\text{CH}_x$ が再び重合してパターン側壁に付着したと推測できる。

表6-1の下地材料依存性を見ると、アンダーカットが生じる材料はいずれも構成元素にOを含んでいる。一方、アンダーカットの生じない下地材料はOを含んでいない。オーバーエッチング時には下地材料もエッチングされるが、そのとき下地材料がOを含んでいると活性なOが放出される。このOは $\text{O}_2$ プラズマ処理と同様な働きをすると考えられるので、このためにサイドウォールフィルムが除去されるとすると下地材料のアンダーカットに及ぼす影響も説明できる。また、オーバーエッチングが開始されてからサイドウォールフィルムが除去されるまでには一定の時間が必要で、この時間は下地からのOの放出量が多いほど、すなわちパターン周囲に下地が露出している面積が多いほど短いと考えられる。さらに基板全体からのOの放出量はエッチング面積率に依存するので、エッチング面積率が大きいほど短いオーバーエッチングでアンダーカットが開始されることになる。図6-3と図6-4はこのように矛盾なく説明することができる。

今回のA1のアンダーカットに関する実験結果はすべて、ホトレジストマスクのエッチングが原因となってA1のエッチング中にパターン側壁にサイドウォールフィルムが生成され、これがアンダーカットを防止しているという仮設で説明できる。

#### 6. 2. 4 アンダーカットの低減法

A1のエッチングでは、ホトレジストから放出された $\text{CH}_x$ が再重合したと考えられるフィルムによってパターン側壁が保護されアンダーカットが防止される。

この考えをさらに進めると、エッチングガス中にエッチング速度の小さい膜を生成するガスを混合し、パターン側壁に被膜を形成して保護すればアンダーカットを

防止できることになる<sup>9,10)</sup>。このときこの被膜はパターン側壁ばかりでなく基板表面全面に付着するが、図6-5に示すように、パターン側壁以外の部分はイオン衝撃を受けるので速やかに除去され、エッチングの妨げにならない。

以後サイドウォールフィルムを側壁保護膜と呼ぶことにする。

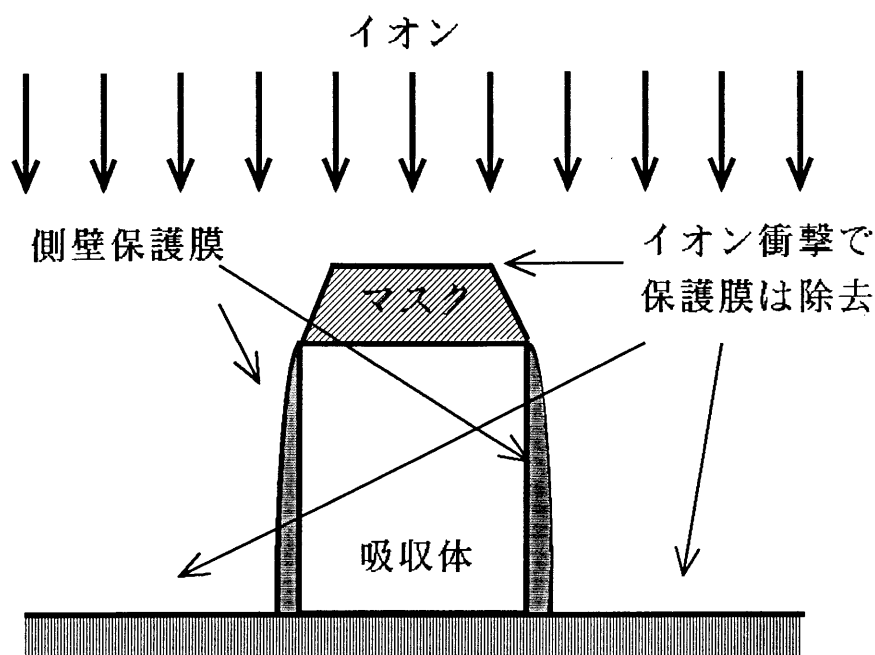


図6-5 側壁保護膜を用いたアンダーカット防止法の説明図

### 6. 3 Ta 吸収体の反応性イオンエッチング

#### 6. 3. 1 実験方法

エッチングガスは次のように選択した。

一般にドライエッチングは、活性種と被エッチング材が反応して生じた反応生成物が被エッチング材の表面から揮発して除去されることでエッチングが進行する。反応生成物が被エッチング材の表面から速やかに揮発するには、反応生成物の飽和蒸気圧が反応容器内の圧力に比べ十分に高い必要がある<sup>11)</sup>。Ta の化合物で比較的飽和蒸気圧の高いものは、TaF<sub>5</sub> (沸点、229.5℃)、TaCl<sub>5</sub> (沸点、2

42℃)であることから、エッチングガスにはフッ素または塩素を含んだガスを用いる必要がある。

Ta膜のエッチングで塩素系のガスを用いると、マスク近傍より下地付近でアンダーカットが大きい（逆テーパのパターン）形状になることが報告されている<sup>13)</sup>。これを避けるために側壁に保護膜を形成する等の検討がなされてきたが、十分な解決策が得られていない。

一方、 $C_xF_y$ の組成のフッ素系ガスは $SiO_2$ のエッチングガスとして用いられており<sup>2)</sup>、エッチングマスクに対する選択性に乏しいことが予想される。このフッ素系ガスの中で、 $CBrF_3$ は $SiO_2$ をマスクにして $Si$ の微細パターンをエッチングするのに適したガスであることがMatsuo等によって報告されている<sup>13)</sup>。

そこでここでは $CBrF_3$ を用いることとした。

実験に用いた反応性イオンエッチング装置を図6-6に示した。平行平板電極を持つ通常の反応性イオンエッチング装置で、エッチング試料を設置する側の電極は水冷され、表面は熔融石英で覆われている。RF(13.56MHz)はエッチング試料側の電極に印加した。エッチングガスには $CBrF_3$ と $Ar+CH_4$ 混合ガスを用

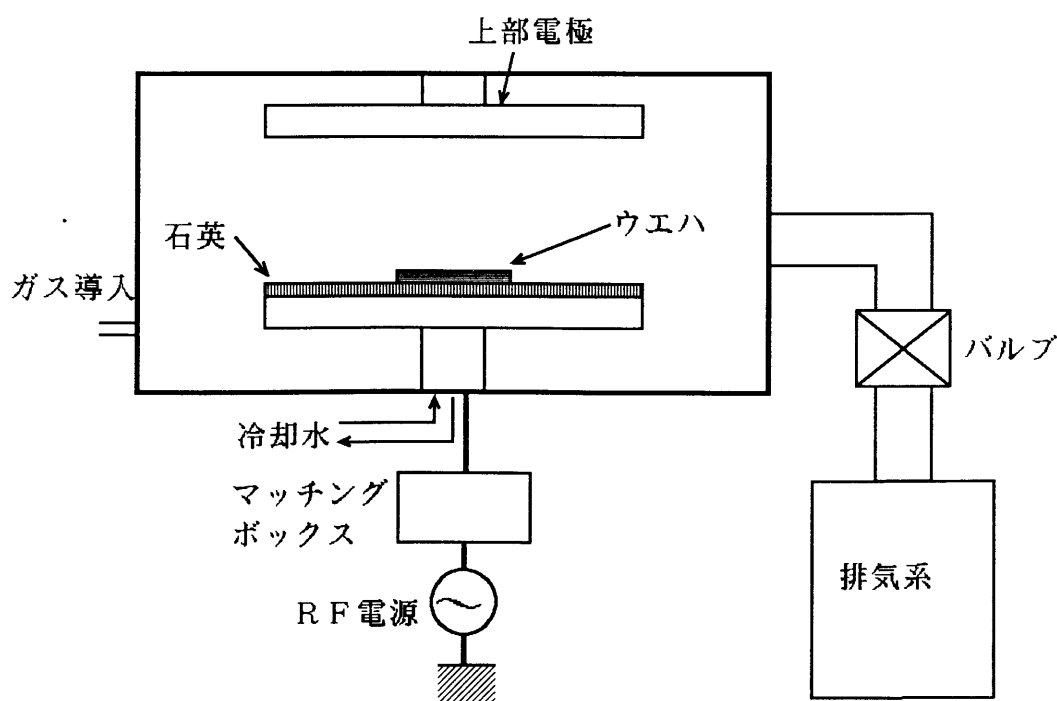


図6-6 反応性イオンエッチングの説明図

い、それぞれの流量をマスフローコントローラで制御した。

Ta 吸収体は、転写時に要求されるコントラストを満たすように、通常  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  の厚さに形成される。この Ta 上に直接レジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクに Ta をエッチングするのが最も簡単な工程である。しかし一般に金属膜のエッチングに用いられるハロゲンガスはレジストもエッチングする。そこで、ここではエッチングマスクとして  $\text{SiO}_2$  を用いることとした。 $\text{SiO}_2$  は化学的に安定であることから、Al、Mo 等の金属膜をエッチングする条件ではエッチング速度が小さいことが報告されている<sup>11)</sup>。また、 $\text{SiO}_2$  はレジストをマスクに高精度にエッチングできる技術が確立されている。

Ta エッチング検討用の試料は次のように準備した。下地には LP-CVD で形成した SiN 膜を用いた。直径  $76 \text{ mm}$ 、厚さ  $1 \text{ mm}$  の Si 基板に LP-CVD を用いて  $2 \mu\text{m}$  厚に SiN 膜を堆積した。その上に RF スパッタにより Ta 膜を  $0.65 \mu\text{m}$  厚に堆積し、続いて ECR プラズマ CVD によりエッチングマスクとなる  $\text{SiO}_2$  膜を堆積した。さらにその上に  $\phi$ -MAC レジストを塗布し、電子線描画法によりレジストパターンを形成し、 $\text{CF}_4$  と  $\text{CH}_2\text{F}_2$  混合ガスを用いた反応性イオンエッチングによりレジストパターンをマスクに  $\text{SiO}_2$  膜をエッチングした。

### 6. 3. 2 実験結果と考察

まず最初に  $\text{CBrF}_3$  ガス単独でのエッチング特性を調べた。

図 6-7 は、RF 電力  $100 \text{ W}$ 、 $\text{CBrF}_3$  流量  $20 \text{ SCCM}$  におけるエッチング速度とガス圧力の関係を示した。 $4 \text{ Pa}$  以下の圧力では Ta のエッチング速度は小さく  $\text{SiO}_2$  と SiN に対するエッチング選択比も小さい。しかし、 $4 \text{ Pa}$  から  $6 \text{ Pa}$  の範囲ではエッチング速度は圧力の増加と共に急速に増大し、 $6 \text{ Pa}$  以上で一定値に近づく。一方  $\text{SiO}_2$  と SiN のエッチング速度はガス圧が増加するに従って徐々に減少している。このため、高い選択比を得るには  $6 \text{ Pa}$  以上の圧力でエッチングする必要がある。ガス圧を高くするとガス分子間の衝突確率が高くなるので、イオンのエネルギーは減少し中性の活性種が増加する。図 6-7 において、高圧力になるとエッチングにイオン衝撃が必要な  $\text{SiO}_2$  や SiN のエッチング速度が減少し Ta のエッチング速度が急激に大きくなる現象はこの理由によると考えられる。

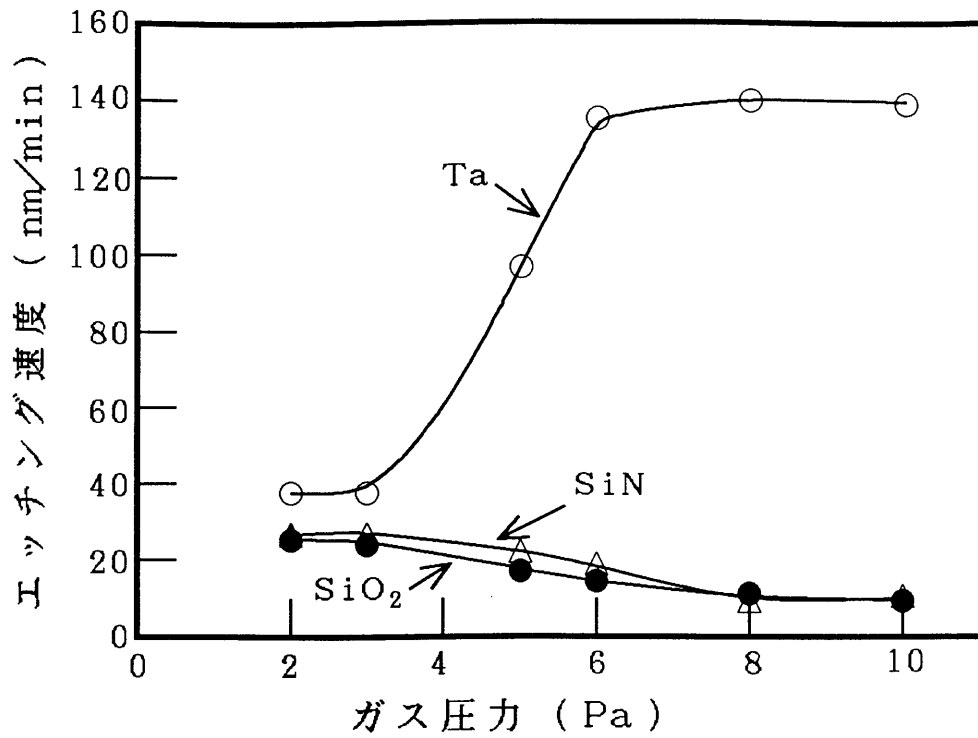


図6-7 Ta、SiO<sub>2</sub>、SiNのエッチング速度とガス圧力の関係

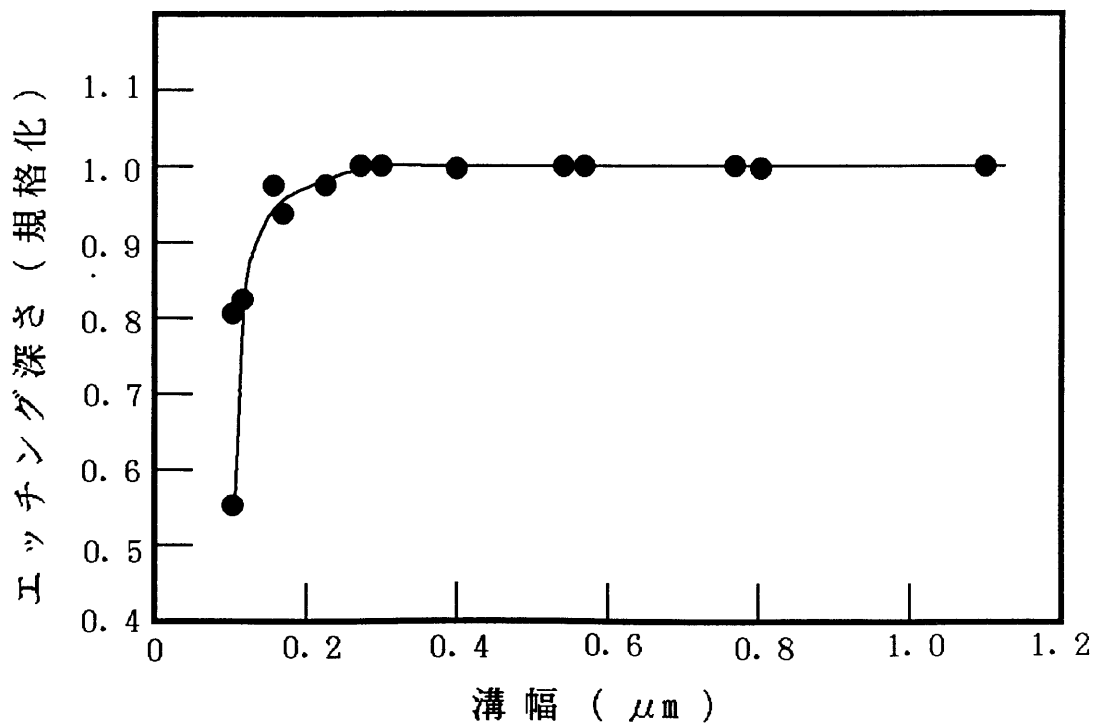


図6-8 反応性イオンエッチングのマイクロローディング効果

ところで、S i 等<sup>14, 15)</sup>のサブミクロンパターンのドライエッチングではエッチング速度がパターン幅に依存する現象、いわゆるマイクロローディング効果、が生じることが知られている。Taの反応性イオンエッチングにおいても、図6-8に示すように、溝幅が $0.20\mu\text{m}$ 付近より小さくなると急速にエッチング速度が低下する。 $0.1\mu\text{m}$ を含む種々の幅のパターンをエッチングするときは、大きなパターンだけのエッチングより1.5倍長くエッチングする必要がある。このため微細パターンを含むエッチングでは、エッチングマスクや下地材料に対する選択比は図6-7から計算される値の $2/3$ に低下する。またオーバーエッチング時間がパターンに依存し不均一になるのでアンダーカットについても十分な検討が必要である。

そこでパターン形状を調べた。図6-9はRF電力150W、 $\text{CBrF}_3$ 流量25SCCM、圧力12Paでエッチングしたときの $1\mu\text{m}$ ピッチのラインアンドスペースパターンを示した。(a)はエッチング途中、(b)はジャストエッチングのTaパターンの断面である。アンダーカットはエッチング途中の段階から観察されエッチング時間とともに増大していることから、この条件では方向性を持たない中性の活性種の寄与があることが推察できる。

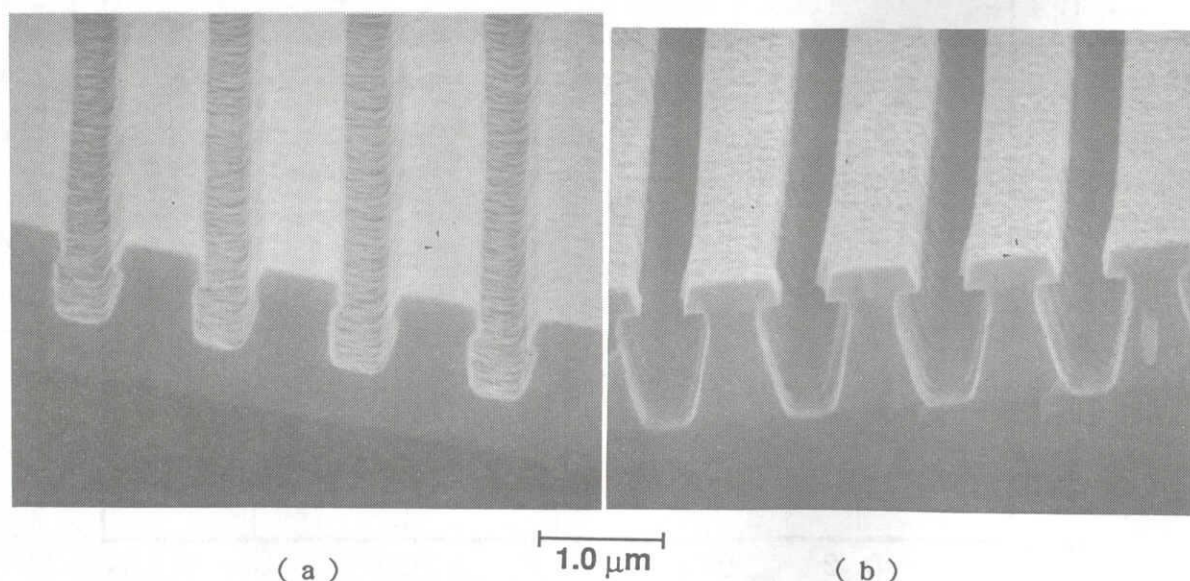


図6-9  $\text{CBrF}_3$ ガスを用いたTaの反応性イオンエッチングにおけるアンダーカット

(a)はエッチング途中、(b)はジャストエッチング



以上の結果から  $\text{CBrF}_3$  ガスだけでは高精度なエッチングができないことが明らかになった。そこで側壁に保護膜を付着させることでアンダーカットを防止する方法を検討した。

当初  $\text{CBrF}_3$  に  $\text{CH}_4$  を添加した。しかしわずかの  $\text{CH}_4$  の添加でエッチングが進行しなくなり、安定したエッチングができなかった。そこで  $\text{CBrF}_3$  に  $\text{Ar}$  (98%) +  $\text{CH}_4$  (2%) の混合ガスを添加することとした。 $\text{CH}_4$  を  $\text{Ar}$  に混合したガスを用いることで  $\text{CH}_4$  の微小量が容易に制御できる。

図6-10は  $\text{CBrF}_3$  流量30 SCCMに  $\text{Ar}$  +  $\text{CH}_4$  混合ガスを3 SCCM添加したガスを用い、圧力10 Pa、RF電力150 WでエッチングしたときのTaパターンを示した。(a)は0.2  $\mu\text{m}$  幅の溝パターン、(b)は0.5  $\mu\text{m}$  幅のパターンである。いずれのパターンもアンダーカットはなく矩形断面をしている。注意深く観察するとパターン側壁にアンダーカットを防止する保護膜が形成されているのが観察できる。 $\text{CH}_4$  +  $\text{Ar}$  の流量を10 SCCMに増加するとパターン側壁の膜はさらに厚くなり、パターンはテーパを持つようになる。従って3 SCCM程度の添加が適切であるが、一方で  $\text{CH}_4$  +  $\text{Ar}$  を添加すると選択比が低下する問題が生じた。図6-11は  $\text{CH}_4$  +  $\text{Ar}$  流量とTa、 $\text{SiO}_2$  のエッチング速度の関係を示した。 $\text{CH}_4$  +  $\text{Ar}$  ガ

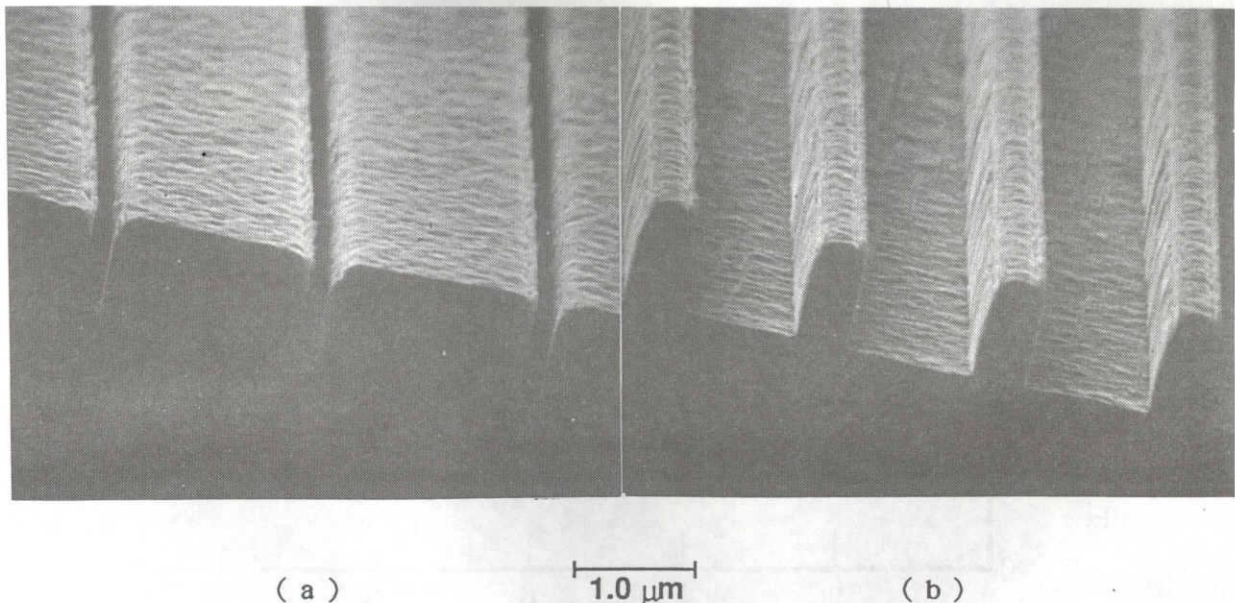


図6-10  $\text{CBrF}_3$  +  $\text{Ar}$  +  $\text{CH}_4$  ガスを用いて形成したTaパターン  
(a)は0.2  $\mu\text{m}$  幅の溝パターン、(b)は0.5  $\mu\text{m}$  パターン

スの流量を大きくするとTaのエッチング速度は減少し、SiO<sub>2</sub>のエッチング速度は増加する。選択比でみると、CH<sub>4</sub>+Ar流量が3SCCMのとき約4、10SCCMでは2.5となる。

以上の結果をまとめると次のようになる。CBrF<sub>3</sub>にCH<sub>4</sub>+Arガスを添加するとアンダーカットが非常に小さい高精度なエッチングが達成できる。しかし選択比が小さくなる。

0.2μm以下の微細なパターンにこのガスを適用すると、マイクロローディング効果でTaのエッチング速度が小さくなるので選択比はさらに低下する。その結果マスクの幅が減少し精度は低下する。従ってこのガスでは0.2μm以下のパターン形成は困難であると考えられる。

Ar以外のガスでCH<sub>4</sub>を希釈することも考えられるが、Arより軽い不活性ガスは基板表面のセルフバイアス電圧をさらに増加させイオン衝撃の影響を大きくするし、重い不活性ガスはCH<sub>4</sub>との質量比が大きくなりすぎて流量の制御が困難になる可能性がある。CH<sub>4</sub>以外の重合ガスについても、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>の組成のガスを用いる限り同様な結果になると推測される。

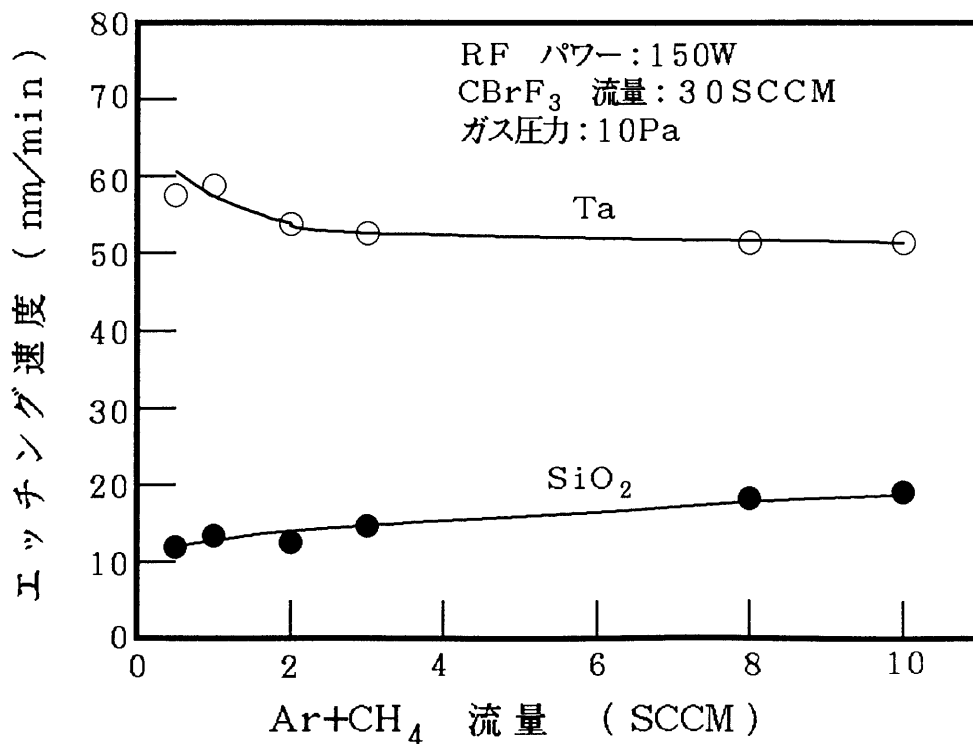


図6-11 Ar+CH<sub>4</sub>の添加量とTa、SiO<sub>2</sub>のエッチング速度の関係

以上のことから、 $\text{CBrF}_3$ を用いた反応性イオンエッチングによるTa吸収体のエッチングでは、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のパターンになるとアンダーカットと選択比の余裕度が非常に小さくなりパターン形成するのが困難であると結論づけられる。また $\text{CBrF}_3$ は環境問題に抵触するガスでもあることから今後の発展は見込めない。 $\text{CBrF}_3$ 以外のガスの中で反応性イオンエッチングによりTaを高精度に加工できる可能性のあるガスを見いだすのは現時点では困難である。

#### 6. 4 Ta吸収体のECRイオン流エッチング

##### 6. 4. 1 実験方法

本実験に用いたECRイオン流エッチング装置を図6-12に示した。基本構造はECRプラズマCVD装置と同じであり、 $2.45\text{ GHz}$ のマイクロ波が導波管を通して放電室に導かれる。また放電室周囲に設置された磁気コイルにより $8.75 \times 10^{-2}\text{ T}$ の磁界を放電室に発生させる。この電界と磁界により放電室内にECR放電が発生する。この時生じたプラズマが発散磁界により試料室に引き出され、試料表面に導かれる。試料は静電チャックにより水冷されたホルダ上に固定される。この試料ホルダにはRF( $13.56\text{ MHz}$ )が印加され、エッチング中に基板に入射するイオンエネルギーを制御できる。エッチングガスの流量はマスフローコントローラで制御した。

この装置では低ガス圧で放電でき、エッチングガスが効率よく分解される。また、試料表面のセルフバイアス電圧が $10\text{ V}$ 程度であり、発散磁界中の電位勾配を含めても数十Vしかない<sup>4)</sup>ので、イオンエネルギーは反応性イオンエッチングの $1/5 \sim 1/10$ 程度である。さらに試料ホルダにRFが印加されると、試料室のプラズマにRF放電が重畳され、試料表面にセルフバイアスが誘起される。このRF放電はマイクロ波放電からプラズマが供給されるので自ら持続する必要はない。このためセルフバイアスはRF電力を変化させることで広い範囲に制御できる。ここではRF電力は $40\text{ W}$ に固定して用いた。このとき測定されたセルフバイアスは約 $100\text{ V}$ であった。

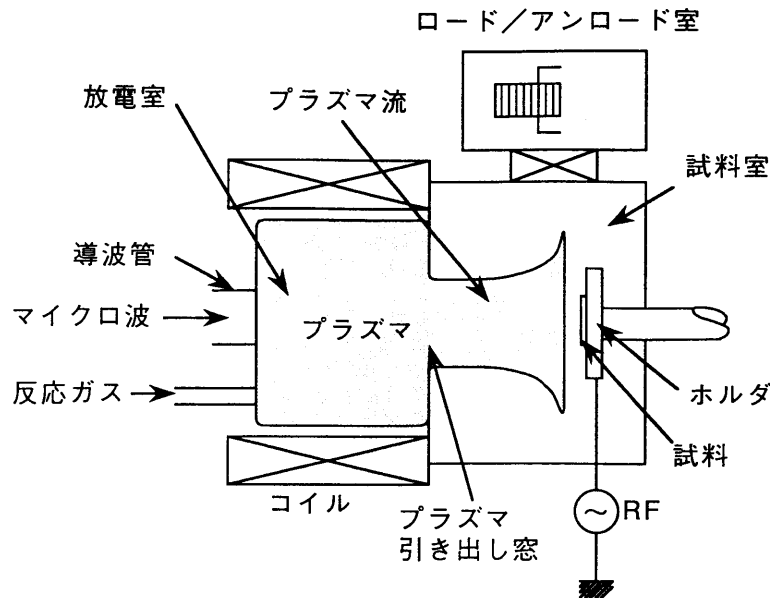


図 6 - 1 2 E C R イオン流エッチングの説明図

E C R イオン流エッチングではエッチングガスに  $\text{CBrF}_3$  を用いると再現性の良いエッチングができない。E C R 放電では効率よくエッチングガスが分解されるので  $\text{Br}$ 、 $\text{C}$  等が試料表面に付着しエッチングを妨害するためと考えられる。特に  $\text{SiO}_2$  との高い選択比を期待するエッチングではイオンの入射エネルギーを低く抑えるため、重合性のガスが僅かでも添加されるとエッチングが進行しなくなる。そこで E C R イオン流エッチングのガスは  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$  等の  $\text{C}$  を含まないハロゲンガスが用いられる。ところがフッ素系のガスでは  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度が大きいので、ここでは  $\text{Cl}_2$  を用いることとした。Ono 等<sup>4)</sup> は  $\text{Cl}_2$  を用いた  $\text{Mo}$  のエッチングで  $\text{SiO}_2$  に対して高い選択比で高精度なエッチングができることを報告している。 $\text{Ta}$  も  $\text{Mo}$  同様の高融点金属であり、 $\text{Cl}_2$  ガスで高精度、高選択比のエッチングができる可能性があると考えた。添加ガスとしては  $\text{Ar}$  と  $\text{O}_2$  を用いた。

試料は 6. 3. 1 で述べた方法で作成したものを用いた。

## 6. 4. 2 実験結果

### (1) $\text{Cl}_2$ ガスによるエッチング

0.5 ~ 1  $\mu\text{m}$  厚の吸収体を高精度にエッチングするためには、エッチング速度が大きいこととマスクに対する選択比が大きいことが必要である。図6-13に $\text{Cl}_2$ を用いてエッチングしたときのTa、 $\text{SiO}_2$ およびSiNのエッチング速度とガス圧の関係を示した。ガス圧が減少するとともにエッチング速度は増加する。0.6 Pa以下では100 nm/min以上の速度が得られ1  $\mu\text{m}$  厚の吸収体でも10分以内に処理することができる。図6-7の反応性イオンエッチングのエッチング速度と比較して、圧力が1桁低いにもかかわらず大きなエッチング速度が得られている。ECRイオン流エッチングではエッチングガスが効率よく分解しているためと考えられる。0.2 PaにおけるTaの $\text{SiO}_2$ に対する選択比を計算すると10であり、反応性イオンエッチングの高圧力領域で得られた最大の選択比と一致している。このECR放電ではガス圧が低くなるとイオンエネルギーとプラズマ電位が増加すると

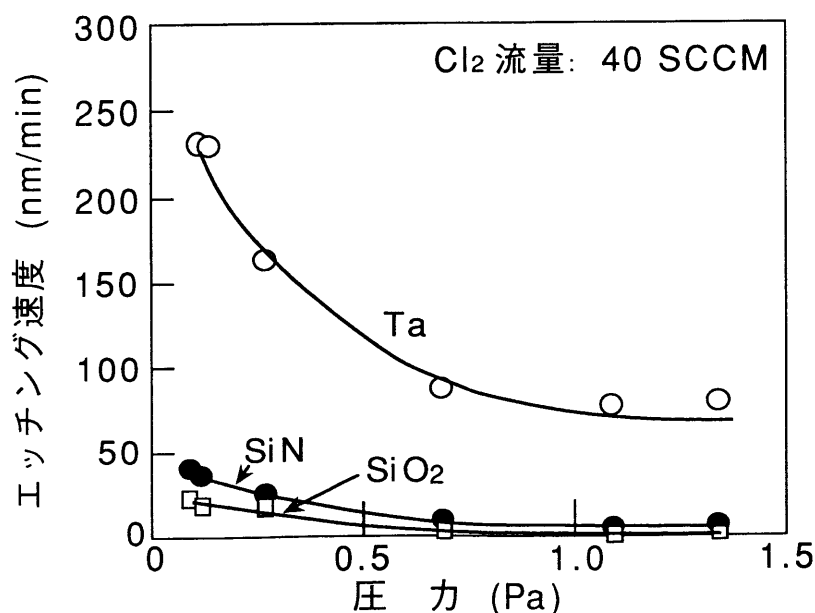


図6-13 ECRイオン流エッチングにおけるTa、 $\text{SiO}_2$ 、SiNのエッチング速度とガス圧力の関係

いう報告<sup>16)</sup>があり、図6-13の圧力が低いほどエッチング速度が増大する原因はイオンエネルギーとプラズマ電位の変化に起因したものと考えられる。

次にマイクロローディング効果を調べた。図6-14は0.2 Paで5分間エッチングしたときの溝幅とエッチング深さの関係を示した。エッチング深さは5.0  $\mu\text{m}$ 幅の溝パターンの深さで規格化した。長さ300  $\mu\text{m}$ の溝パターンでは、エッチング速度は溝幅が0.5  $\mu\text{m}$ から減少し始め、溝幅が0.2  $\mu\text{m}$ では40%減少している。従って0.2  $\mu\text{m}$ の幅溝を含む種々のパターンをエッチングする場合、0.5  $\mu\text{m}$ 以上のパターンより40%長くエッチングしなければならない。これは図6-8の反応性イオンエッチングのマイクロローディング効果より大きい。図6-14には正方形のホールパターンで測定したマイクロローディング効果も示したが、ホールパターンではさらに激しく、0.8  $\mu\text{m}$ 付近でも5%程度減少している。

図6-15は0.2 Paでエッチングした0.3  $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンの断面写真である。このパターンでは、マスクに接する部分から深くなるに従ってアンダーカットが大きくなり、膜厚の1/2より深くなると再びアンダーカットが減少している。最も大きいところでは0.1  $\mu\text{m}$ 以上アンダーカットされている。このアンダーカットは等方エッチングにおいて観察される形状ではなく<sup>3)</sup>、Siのトレンチエッチング<sup>17)</sup>に見られるような特徴的な形状である。

一般にX線マスクの吸収体ではパターン幅の10%の寸法精度が要求される。0.2  $\mu\text{m}$ のパターンの場合 $\pm 0.02 \mu\text{m}$ の精度で形成しなければならない。そこでこのアンダーカットを減少させるために、側壁保護膜を形成する検討を行った。最初反応性イオンエッチングで用いた $\text{CH}_x$ を検討した。しかしECRイオン流エッチングではArで希釈した $\text{CH}_x$ をわずかに添加してもエッチング速度は急激に減少した。ECRイオン流エッチングではイオンのエネルギーが小さいのでイオン衝撃を受けている表面でも付着した重合膜を除去することができなくなるためと考えられる。

そこで $\text{CH}_x$ 以外のガスでアンダーカットを低減することを検討した。第1に選んだガスはArである。SF<sub>6</sub>によるSiのエッチングにおいてArを添加するとアンダーカットが減少したことが報告されている<sup>17)</sup>。第2のガスはO<sub>2</sub>である。Taの酸化物は反応性イオンエッチングの速度が小さいことが報告されている<sup>18)</sup>。また、高融点金属の反応性イオンエッチングではハロゲンにO<sub>2</sub>を加えるとエッチング特性

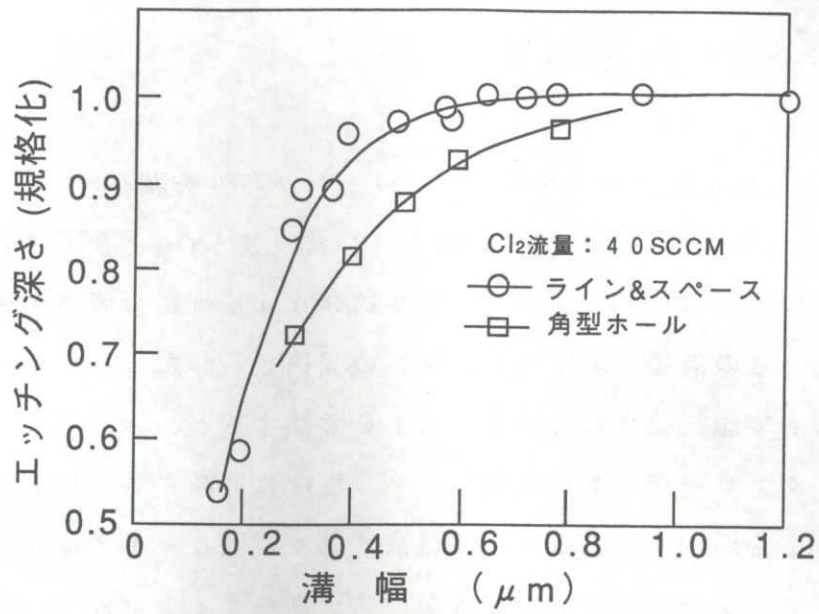


図 6 - 1 4  $\text{Cl}_2$  ガスのマイクロローディング効果

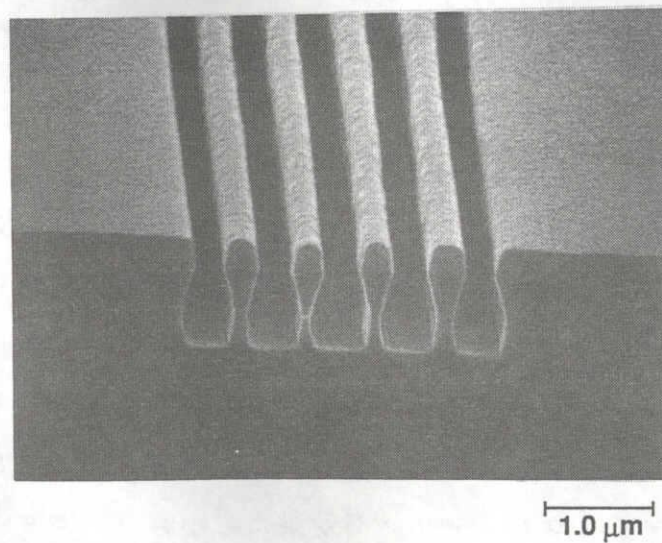


図 6 - 1 5  $\text{Cl}_2$  ガスによりエッチングした Ta パターン

が大きく変化することも報告されている<sup>11)</sup>。これらのことからTaのエッチング中に側壁にTa酸化物が形成されるとアンダーカットを防止できる可能性がある。

## (2) Cl<sub>2</sub>とArの混合ガスによるエッチング

Cl<sub>2</sub>に5%Arを添加したガスを用いてエッチング特性を調べた。Taのエッチング速度はCl<sub>2</sub>だけの場合に比べて30%上昇した。SiO<sub>2</sub>とSiNのエッチング速度はほとんど変化しなかった。図6-16は300μm長の溝パターンを5分間エッチングしたときの溝幅とエッチング深さの関係を示した。エッチング深さは5μm幅の溝の深さで規格化されている。Arを添加すると、Arを添加しない場合に比べて、マイクロローディング効果は1/2程度に軽減されている。一方、アンダーカットもArを添加することにより軽減された。図6-17は0.3μmラインアンドスペースパターンの断面であるが、アンダーカットは最大部分でも約0.05μmである。この値は図6-15で観察されたCl<sub>2</sub>ガスのアンダーカットの約1/2である。

## (3) Cl<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスによるエッチング

Cl<sub>2</sub>に10%O<sub>2</sub>を添加したガスを用いた。Taのエッチング速度は10%O<sub>2</sub>を添加すると若干減少したが、SiO<sub>2</sub>とSiNのエッチング速度はほとんど変化しなかった。図6-18は300μm長さの溝パターンにおけるマイクロローディング効果を示した。エッチング深さは5μm幅の溝の深さで規格化されている。O<sub>2</sub>を添加すると、添加しない場合に比べて、マイクロローディング効果は1/5程度に軽減されている。0.2μmの溝パターンでもエッチング速度の低下は10%程度であり、0.1μmの溝でも20%の低下である。この値は図6-8に示した反応性イオンエッチングのマイクロローディング効果より小さい。図6-19は0.3μmラインアンドスペースパターンの断面であるが、アンダーカットは観察されず、矩形断面を持ったTaパターンが形成されているのがわかる。

以上の結果からCl<sub>2</sub>に10%O<sub>2</sub>を添加すると、マイクロローディング効果は著しく軽減され、アンダーカットは観察されなくなる。



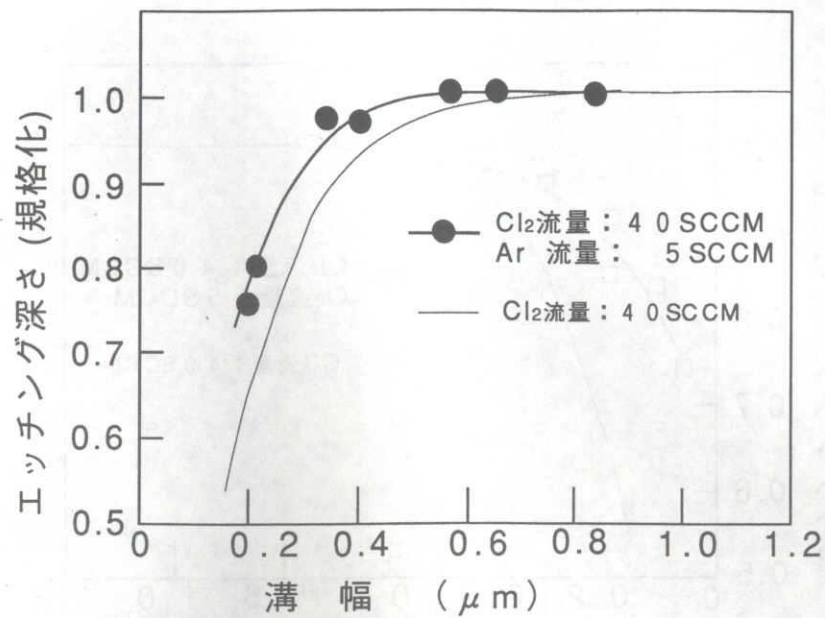


図 6 - 1 6  $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$  ガスのマイクロローディング効果

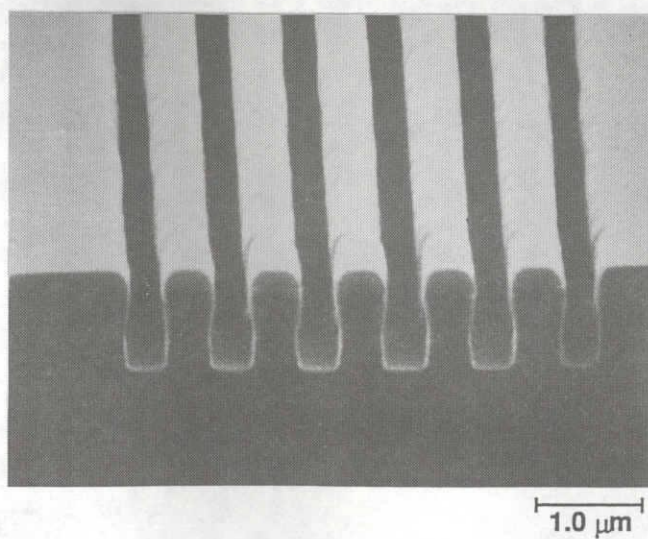


図 6 - 1 7  $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$  ガスによりエッチングした Ta パターン

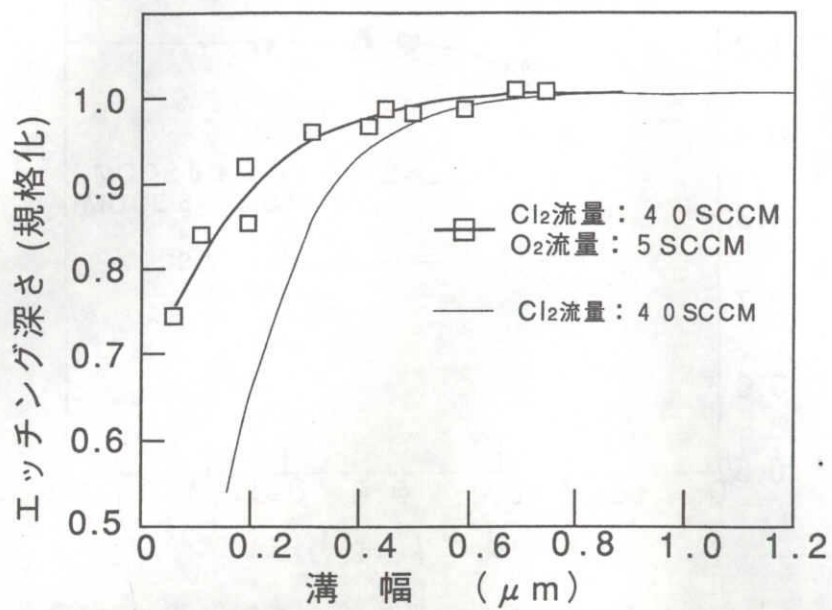


図 6 - 1 8  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  ガスのマイクロローディンク効果

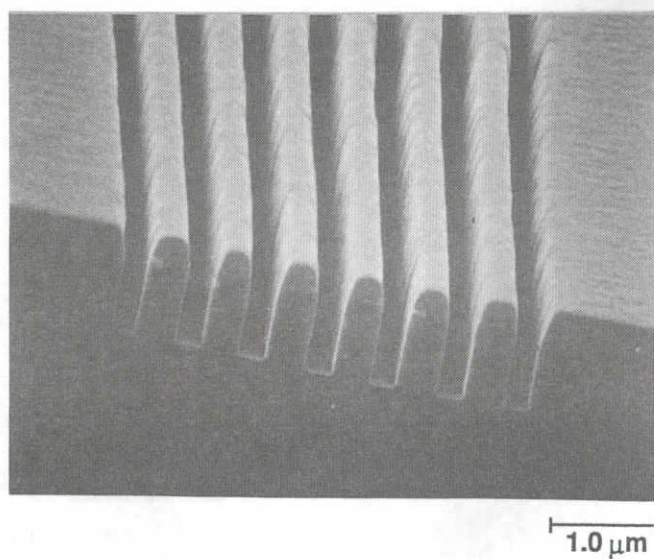


図 6 - 1 9  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  ガスによりエッチングした Ta パターン

図6-20は $C1_2$ に10% $O_2$ を添加したガスを用いて形成した $0.15\mu m$ のラインアンドスペースパターンである。アンダーカットは生じておらず、マスクパターンに忠実にエッチングされている。パターン幅の均一性は $30mm \times 30mm$ 内25点の測定で $0.03\mu m$  ( $3\sigma$ )であることが明らかになった。また、エッチング残さや下地の凹凸も観察されなかった。

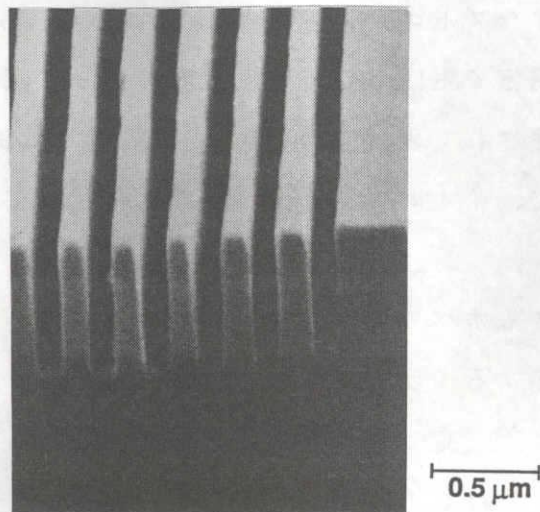


図6-20  $C1_2 + O_2$ ガスにより形成した $0.15\mu m$ 幅のTaパターン

#### 6. 4. 3 アンダーカットとマイクロローディング効果の考察

ECRイオン流エッチングを用いた $0.5\mu m$ 以下のTaパターン形成において特徴的なことは、マイクロローディング効果とアンダーカットである。マイクロローディング効果はエッチングされる面に到達する活性種の量が変化したためと考えられるが、その活性種の量が変化する原因は明確ではない。我々は、微細（アスペクト比の大きい）パターンになると、底部に直接入射できる活性種が生成されるプラズマ領域が幾何学的に制限されるというモデルを提案してきた<sup>14)</sup>。ここではこの考えを進め、シミュレーションによりパターン底部から見通せるプラズマ領域の体積を計算して入射できる活性種の量を求め実験結果と比較した。またこのモデルをパターン形状のシミュレーションに応用しアンダーカットの形状を求めた。

## (1) モデルとシミュレーションの方法

一般に、ドライエッチングではイオンと電氣的に中性の活性種がエッチング反応に重要な役割を演じている。イオンはそれ自身が被エッチング材と反応するばかりでなく、被エッチング材と衝突してエネルギーを与えることで他の活性種の反応を促進させる。後者はイオンアシストエッチングと呼ばれている。ECRイオン流エッチングでは、イオンは放電室で生成され、発散磁界に従って試料に導かれ、試料表面のセルフバイアスで加速されて表面に衝突する。Ono等<sup>4)</sup>は試料を傾けてエッチングし形状を観察することで、イオンのほとんどが試料に対して垂直方向から入射していることを確かめた。

もしエッチングに寄与するすべての活性種が試料に対して垂直方向から入射するのなら、パターンの底に到達するイオンの密度は一定でパターン幅には依存しない。この場合はエッチング速度も一定であると考えられる。

ところで、 $W^{19)}$ や $Mo^{20)}$ はC1原子と直接化学反応することが報告されている。それゆえ高融点金属の一種であるTaも電氣的に中性の活性なC1と反応すると推測される。電氣的に中性の活性種は電界や磁界の影響を受けないので、あらゆる方向から試料表面に入射する。しかし微細な溝では両側のマスクパターンによって入射できる活性種の角度が制限されるので、入射角度の大きい活性種は入射できない。この場合、エッチング速度はパターン幅に依存すると考えられる。

この考えに基づいてマイクロローディング効果のシミュレーションを行った。このシミュレーションではエッチング速度Rは2つの成分に分けられるとした。

$$R = R_1 + R_2 \quad (6-1)$$

第1の成分 $R_1$ は中性の活性種のように大きな入射角度分布をもつ活性種(タイプI)に起因するエッチング速度である。微細パターンの底には小さい入射角度の活性種しか到達できないので、 $R_1$ はパターン幅依存性を持つと考えられる。第2の成分 $R_2$ は試料に対して垂直にしか運動方向を持たない活性種(タイプII)、例えばイオン、によってエッチングされる速度である。 $R_2$ はパターン幅に依存しないと考えられる。

さて、図6-21のような溝を考え、エッチング速度がエッチング面に到達する

活性種の量に比例すると仮定する。溝の近傍で衝突はないとすると、溝の底に入射できる活性種の量は、溝の底に中心を持ちエッチングマスクによって囲まれた領域に張る立体角に比例する。従って  $R_1$  は次式で表される。

$$R_1 = 4K \int_0^{\tan^{-1}(W/2D)} \int_0^{\tan^{-1}(L/2D)} n(\theta) \cos\theta \cos\alpha d\alpha d\beta, \quad (6-2)$$

$$\cos\theta = \cos\alpha \cos\beta.$$

ここで  $K$  は定数、 $W$ 、 $L$  と  $D$  はそれぞれ溝の幅、長さ、と深さである。 $\theta$  は入射角、 $n(\theta)$  は活性種の角度分布を表している。(6-2) 式を (6-1) 式に代入すると、 $R$  は次式となる。

$$R = K \left( 4 \int_0^{\tan^{-1}(W/2D)} \int_0^{\tan^{-1}(L/2D)} n(\theta) \cos\theta \cos\alpha d\alpha d\beta + R_{21} \right), \quad (6-3)$$

ここで  $R_{21} = R_2 / K$  である。もし (6-3) 式の右辺の第1項が1となるなら  $R_{21}$  は  $R_1$  に対する  $R_2$  の比を表すことになる。

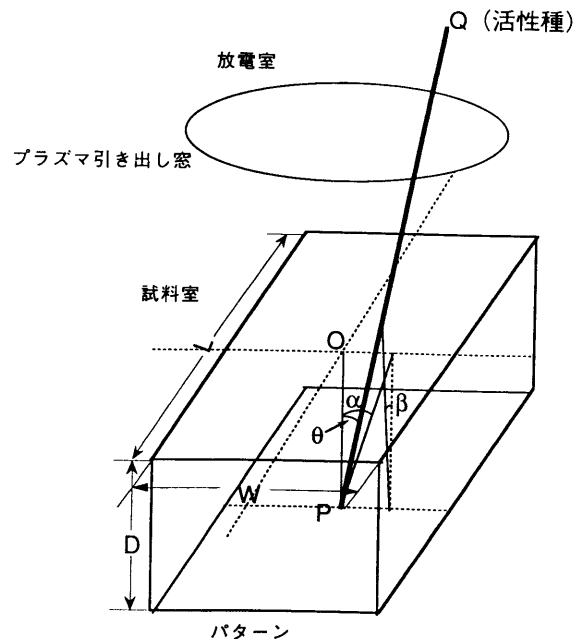


図 6-21 微細溝パターンの説明図

$R = dD / dT$  の関係を用いると、エッチング深さ  $D$  とエッチング時間  $T$  は次式で関係づけられる。

$$\int_{D_0}^{D+D_0} \frac{1}{R} dD = T \quad (6-4)$$

ここで  $D_0$  はマスクの高さである。(6-3) 式を (6-4) 式に代入すれば、エッチング時間とエッチング深さの関係をパターンの形状 ( $W$ 、 $L$ ) をパラメータとして求めることができる。しかし (6-3) 式の  $K$  はプラズマ状態に依存する値であるので求めるのは難しい。そこで基準となるパターンを決め、そのパターンのエッチング速度で規格化すれば  $K$  を消去できる。計算に必要な残された数値は  $n(\theta)$  と  $R_{21}$  である。

Cotler 等<sup>21)</sup> は反応性イオンエッチングのシミュレーションにおいて、活性種の分布に Gaussian 分布を用いている。しかし ECR イオン流エッチングの活性種の角度分布はもっと複雑であると考えられる。このエッチング方法では、活性種は主に放電室で生成され、プラズマ引き出し窓を通して試料室に入る。このため活性種の角

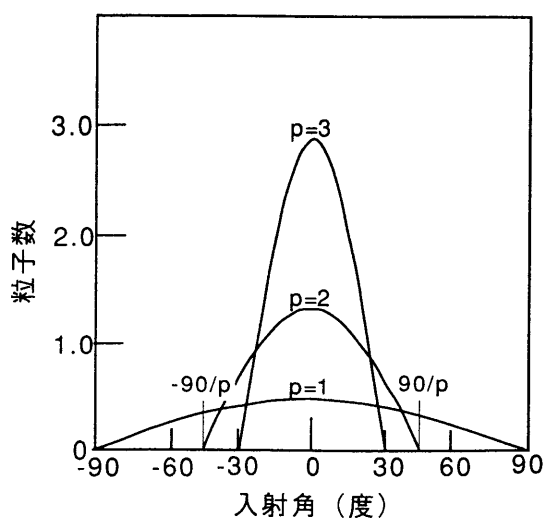


図 6-22 シミュレーションに用いたイオンの入射角分布

度分布はプラズマ引き出し窓の大きさで制限されている。そこでここでは活性種の角度分布として次の関数を用いることとした。

$$n(\theta) = \cos(p\theta) / \left( 4 \int_0^{\pi/2p} \int_0^{\pi/2p} \cos(p\theta) \cos\theta \cos\alpha d\alpha d\beta \right), \quad (6-5)$$

ここで  $p$  は定数である。この関数は、図 6-22 に示すように、 $-90^\circ / p \sim 90^\circ / p$  の範囲の分布を持ち、 $p$  が大きいときには垂直方向に偏った分布となり、 $p$  が小さいときには広い範囲に渡った分布となる。(6-5) 式を用いると、十分に広い溝では (6-3) 式右辺第 1 項が 1 となり、 $R_{21}$  が  $R_1$  に対する  $R_2$  の比率を表すことになる。

以上の結果から、 $R_{21}$  と  $p$  を求めればエッチング時間とエッチング深さの関係を計算することができる。本実験では  $R_{21}$  と  $p$  を求める実験を行わなかったため、パラメータフィッティングにより求めることとした。

ところで  $Ta$  のアンダーカットはマスクと接する部分では生じていないという特徴的なものであった。Hopwood 等<sup>17)</sup> は同様のアンダーカットを  $SF_6$  と  $Ar$  の混合ガスを用いた  $Si$  のエッチングで報告している。彼らは、パターン側面にイオン衝撃があって、さらにエッチングが生じるのに一定のしきい値がある場合このような形状のアンダーカットになると考えた。ここではエッチング面に入射する活性種の量をパターン側面についても計算し、エッチング形状をシミュレートした。

まず、図 6-23 のように被エッチング材を微小エレメントに分割し、それぞれに重み  $A$  を与える。このエレメ

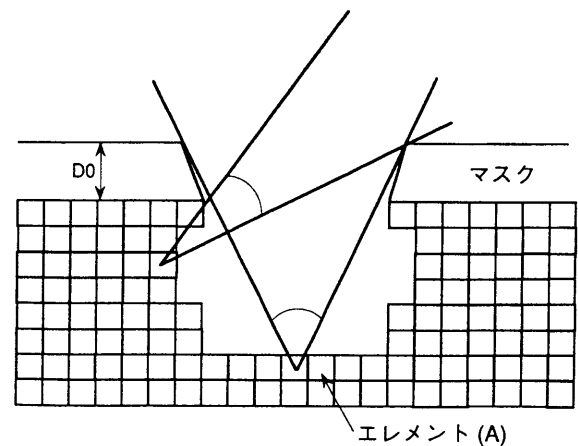


図 6-23 エッチング形状のシミュレーションの説明図

ントは、マスクによって制限される範囲内の角度から入射する活性種によってエッチングされる。マスクはエッチングされないと仮定して、(6-3)式を用いてエッチング速度を計算した。このとき積分範囲は、図6-23のように、対象としているエレメントとマスク端を結ぶ線で決まる範囲とした。エッチング速度Rが計算されるとその結果をAから差引き、Aが零以下の値になったときそのエレメントを消滅させた。

この計算では、エレメントは一辺0.01  $\mu\text{m}$ の立方体とした。Aの初期値はすべてのエレメントで等しくし、十分に広いパターンで計算されるエッチング速度を代入した。

## (2) 結果と考察

図6-24はシミュレーションによって得られた溝パターンのパターン幅とエッチング深さの関係を示す。ここでは、pをパラメータとし、R21は0.0、Lは300  $\mu\text{m}$ 、Dは0.7  $\mu\text{m}$ 、マスク高さD<sub>0</sub>は0.25  $\mu\text{m}$ とした。エッチング速

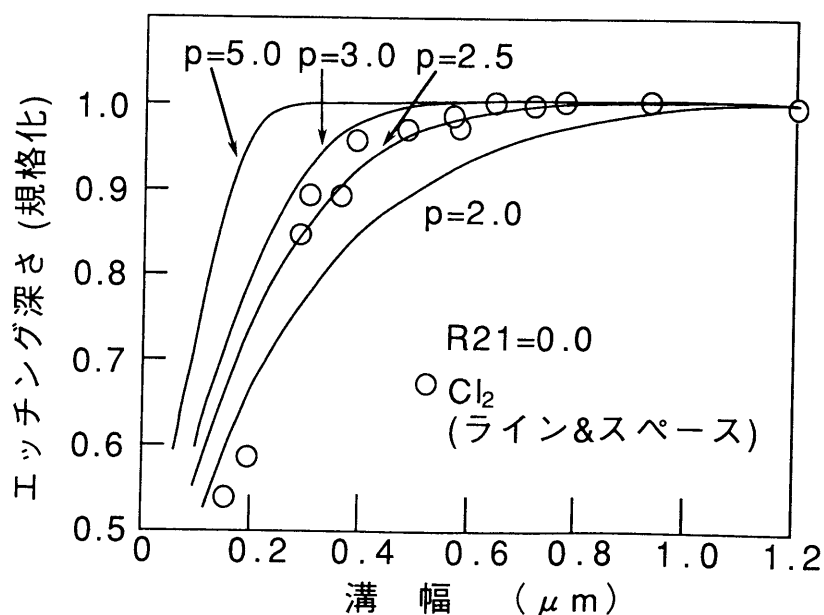


図6-24 pをパラメータにした溝パターンのマイクロローディング効果のシミュレーション結果



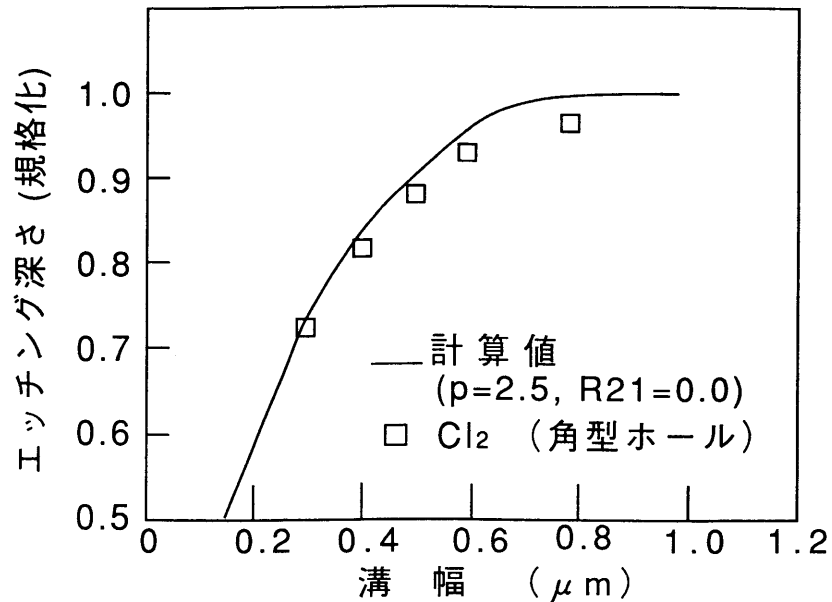
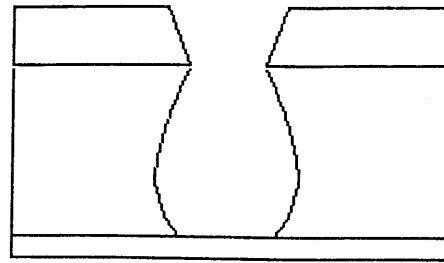


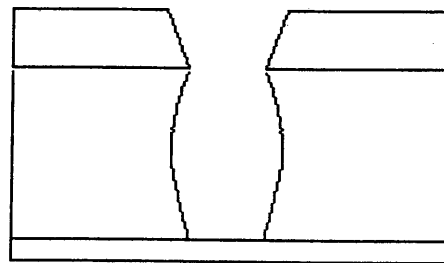
図 6 - 2 5 ホールパターンのマイクロローディング効果の  
シミュレーション結果

度が低下し始めるパターン幅は  $p$  が大きくなるに従って小さくなる。このことは活性種の入射角分布が垂直方向に局在化するほど、多くの活性種がより微細なパターンの底まで到達できることを意味している。 $p = 2.5$  のときの計算結果が  $\text{Cl}_2$  の実験結果と最も良く一致している。図 6 - 2 5 はホールパターンについてのパターン幅とエッチング深さの関係を示した。計算結果は  $R_{21} = 0.0$ 、 $p = 2.5$  の条件で得られたものであるが、実験結果と非常によく一致している。図 6 - 2 6 (a) は同じく  $R_{21} = 0.0$ 、 $p = 2.5$  で計算されたパターン形状を示している。マスクと接する部分にはアンダーカットが生じていないが、これはマスクのすぐ下にはプラズマから直接活性種が入射しないためである。図 6 - 2 6 (a) のパターン形状は図 6 - 1 5 に示した  $\text{Cl}_2$  ガスで得られたパターンに良く一致している。

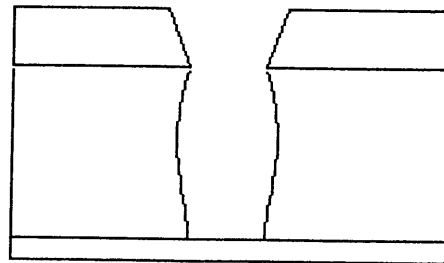
この計算結果と実験結果の一致から、我々のモデルは Ta の ECR イオン流エッチングに良く適合しているといえる。従来マイクロローディング効果とアンダーカットは全く別の現象と考えられていたが、マイクロローディング効果より得られたパラメータを用いるだけでアンダーカットがシミュレーションされたことは大きな



(a)



(b)



(c)

0.5  $\mu\text{m}$

図 6 - 2 6 パターン形状のシミュレーション結果

( a ) は  $R_{21} = 0.0$ 、 $p = 2.5$

( b ) は  $R_{21} = 0.5$ 、 $p = 2.5$

( c ) は  $R_{21} = 1.5$ 、 $p = 2.5$

意義がある。今回の結果は、両者がエッチング面に到達する活性種の量によって説明できることを示唆している。

$p = 2.5$  はタイプ I の活性種の入射角が  $-36^\circ \sim 36^\circ$  の範囲に分布していることを意味している。本実験に用いた装置では、プラズマ引き出し窓から試料までの距離は 20 cm で、プラズマ引き出し窓の直径は 8 cm であった。もしすべての活性種が放電室で生成され衝突をしないで試料に到達するなら、 $11^\circ$  以上の入射角を持つ活性種は無いと考えられる。それゆえ今回の実験結果は、一部の活性種は、試料室内で衝突して方向を変えたり、試料室内で生成されている可能性があることを示唆している。さらに、 $R_{21} = 0.0$  はタイプ II の活性種がほとんど存在しないか Ta エッチングへの寄与が無視できるほど小さいことを意味している。

しかし、Ar や  $O_2$  を添加したガスでのエッチングは  $R_{21} = 0.0$  の計算結果とは一致しない。図 6-27 は  $R_{21}$  をパラメータにしてパターン幅とエッチング深さの関係を示した。ここでは  $p = 2.5$  とした。 $R_{21}$  は試料に垂直方向にしか入射しない活性種によるエッチング成分であることから、 $R_{21}$  が大きいほどマイクロローディング効果は軽減される。

図 6-27 において Ar を添加したガスでの実験結果は  $R_{21} = 0.5$  の計算結果と良く一致している。このことは Ar を添加することによりタイプ II の活性種の寄与が増大したことを示唆している。Oomori 等<sup>16)</sup> は  $Cl_2$  プラズマと Ar プラズマの電子密度は同程度であると報告していることから、 $Cl_2$  に Ar を添加してもプラズマ状態は大きく変化しない可能性がある。しかし Ar の質量 (40) は Cl の質量 (35.5) より大きいので、イオン衝撃の効果は Ar の添加によって増大していると考えられる。

図 6-26 (b) は  $R_{21} = 0.5$ 、 $p = 2.5$  の条件でシミュレーションしたパターン形状である。(a) と比較すると、 $R_{21}$  が大きくなって垂直方向のエッチング成分が増加したためにアンダーカットは小さくなっている。(b) は図 6-18 の Ar を添加したときのパターン形状と良く一致しており、Ar の添加によってタイプ II の活性種の寄与が増大したと考えることでパターン形状も説明できる。

$Cl_2$  に  $O_2$  を添加したガスでのマイクロローディング効果は、図 6-27 に示す  $R_{21} = 1.5$  の結果と良く一致している。このことは、 $O_2$  を添加すると、Ar を添加したときよりさらにタイプ II の活性種 (イオン) の寄与が大きくなることを

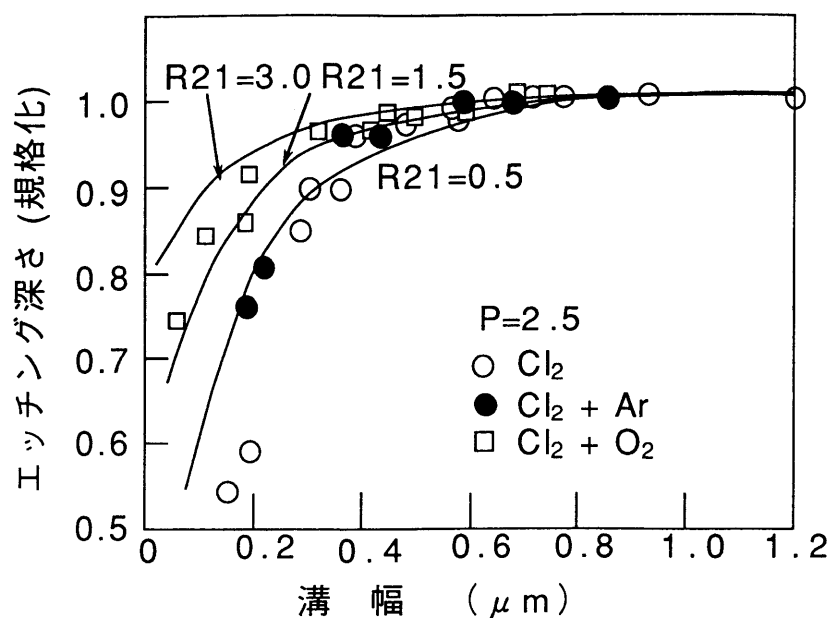


図 6 - 2 7 R 2 1 をパラメータにした溝パターンのマイクロ  
ローディング効果のシミュレーション結果

示唆している。

$\text{Cl}_2$ と $\text{O}_2$ の混合ガスを用いた他の高融点金属のドライエッチングでは、酸化物やオキシクロライドがエッチングに重要な役割を果たしていると考えられている<sup>11, 22)</sup>。Taのエッチングにおいても、酸化物やオキシクロライドがエッチング中に生成されているものと考えられる。Taのオキシクロライドの特性は明かではないが、酸化タンタルは反応性イオンエッチングの速度が小さいことが報告されている<sup>18)</sup>。このことから、酸化タンタルの生成はエッチング反応を阻害するように作用する可能性がある。 $\text{Cl}_2$ と $\text{O}_2$ の混合ガスを用いたときイオン衝撃が増大した理由は明確でないが、イオン衝撃効果が増大したために酸化タンタルが速やかに除去され、Taのエッチング速度を著しく低下させることがなかったとも考えられる。

図 6 - 2 6 (c) は  $R 2 1 = 1.5$ 、 $p = 2.5$  としてシミュレーションしたパターン形状である。 $R 2 1$ が増大したことから、アンダーカットは(a)、(b)よりもさらに減少している。しかし、図 6 - 1 9 に示した $\text{Cl}_2$ と $\text{O}_2$ の混合ガスを用いた実験結果では、アンダーカットはほとんど観察されずほぼ完全な矩形断面が

得られており、計算結果とは一致していない。

前節でも述べたように、この実験結果でアンダーカットがほとんど観察されないのはエッチング中に側壁がエッチング速度の小さい酸化タantal等で保護されているのが原因と考えられる。この側壁保護の効果は今回のモデルでは取り扱っていないので、実験結果と計算結果が一致しなかったものと考えられる。

## 6. 5 まとめ

サブミクロン幅以下のTa吸収体パターンを高精度にドライエッチングする方法を検討した。エッチングマスクにはSiO<sub>2</sub>を用いた。まず、CCl<sub>4</sub>を用いたAlの反応性イオンエッチングにおいてアンダーカットを防止する方法を検討し、以下の知見を得た。

- (1) Alのアンダーカットはマスク材料に依存し、SiO<sub>2</sub>とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>マスクの時は発生しレジストの時は発生しない。レジストマスクでも下地が酸素を含む材料であるとオーバーエッチング中に発生する。
- (2) レジストマスクの時はエッチング中にパターン側壁に被膜が観察される。この被膜はレジストから放出されたガスによって形成されたもので、アンダーカットを防止する効果があると考えると上記のアンダーカットの特性は説明できる。

この結果から、Taのエッチングガスにエッチング速度の小さい膜を形成するガスを添加するとパターン側壁に保護膜が形成されアンダーカットを防止できることが明らかになった。

次にCB<sub>2</sub>F<sub>6</sub>を用いたTa吸収体の反応性イオンエッチングを検討した。その結果以下のことが明らかになった。

- (3) マスクに対するエッチング選択比は圧力に依存し、圧力が高いほど大きい。しかし圧力が上昇するとアンダーカットも大きくなる。
- (4) 圧力が高い条件でAr + CH<sub>4</sub>を添加し、パターン側壁に保護膜を形成してアンダーカットを防止することを試みた。その結果、この混合ガスを3%添加することにより選択比4でアンダーカットの非常に小さいパターン形成が可

能となった。

- (5) しかし、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下のパターンではマイクロローディング効果によりエッチング速度が急速に低下する。このため、選択比が低下し、高精度なパターン形成ができない。

さらに微細なパターンを高精度に形成するために、反応性イオンエッチングよりイオン衝撃効果が小さいECRイオン流エッチングを検討し、以下のことを明らかにした。

- (6)  $\text{Cl}_2$ ガスを用いると、マスクに対する選択比は十分大きい、マイクロローディング効果が反応性イオンエッチングより大きく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度のアンダーカットが生じる。
- (7)  $\text{Cl}_2$ にArを添加すると、マイクロローディング効果もアンダーカットも半減する。
- (8)  $\text{Cl}_2$ に $\text{O}_2$ を添加すると、マイクロローディング効果は $\text{Cl}_2$ の $1/5$ となりエッチング速度の低下は $0.1\ \mu\text{m}$ パターンでも20%程度となる。また、アンダーカットはほとんど観察されない。
- (9) 微細パターンの内部ではエッチング表面から直接見通せるプラズマ領域が狭くなるので入射できる活性種の量が減少するというモデルをたて、マイクロローディング効果とアンダーカットをシミュレーションした。その結果、 $\text{Cl}_2$ にArを添加したガスのエッチング特性は本モデルで良く説明できることが明かとなった。 $\text{Cl}_2$ に $\text{O}_2$ を添加したときには酸化物による側壁保護の効果によりアンダーカットが防止されたと考えられる。

以上の結果から $0.2\ \mu\text{m}$ 以上のパターンでは $\text{CF}_3$ を用いた反応性イオンエッチングが適用できる。しかしさらに微細なパターンでは $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ を用いたECRイオン流エッチングが優れている。

## 第 6 章 参考文献

- 1) K. Ukai and K. Hanazawa: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 338
- 2) L. M. Ephrath: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1419
- 3) B. Chapman: "Glow Discharge Processes" A Wiley-Interscience Publication  
New York (1980) p.297
- 4) T. Ono, M. Oda, C. Takahashi and S. Matsuo: J. Vac. Sci. Technol. B4  
(1986) 696
- 5) 小田、小野、松尾、柴田：第 25 回半導体集積回路シンポジウム、p.60、  
電気化学協会（昭和 58 年）
- 6) M. Oda and K. Hirata: Proc. of 2nd Symp. on Dry Process, Institute of  
Electrical Engineers, Tokyo (1980)、p.87
- 7) K. Maeda and K. Fujino: 電気化学 43 (1975) 43
- 8) A. Picard and G. Turban: Plasma Chem. Plasma Process, 5 (1985) 333
- 9) M. Kimizuka and K. Hirata: J. Vac. Sci. Technol. B3 (1985) 16
- 10) D. Allred, S. Jackel, C. Mazure, H. J. Barth, H. Cerva and W. Hosler:  
J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 505
- 11) T. P. Chow and A. J. Steckl: J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 2325
- 12) M. Nakaishi and K. Sugishima: Proc. of 1991 Intern. MicroProcess  
Conference, (1991) p.98
- 13) S. Matsuo: Appl. Phys. Letters 36 (1980) 768
- 14) M. Oda, H. Namatsu, S. Ohki, H. Akiya and T. Shibata: Proc. of 6th  
Symp. on Dry Process, Institute of Electrical Engineers, Tokyo (1984)  
p.115
- 15) M. Sato, S. Kato and Y. Arita: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 7
- 16) T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera and K. Ono: J. Vac. Sci. Technol. A9  
(1991) 722
- 17) J. Hopwood D. K. Reinhard and J. Asmussen: J. Vac. Sci. Technol. A8  
(1990) 3103
- 18) S. Seki, T. Unagami and B. Tsujiyama: J. Electrochem. Soc. 130 (1983)

2505

- 19) D. S. Fischl, G. W. Rodrigues and D. W. Hess: J. Electrochem. Soc. 135  
(1988) 2016
- 20) D. S. Fischl and D. W. Hess: J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 1577
- 21) T. J. Cotler, M. S. Barnes and M. E. Elta: J. Vac. Sci. Technol. B6  
(1988) 542
- 22) Y. Kurogi, and K. Kamimura: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 168



## 第7章 結 論

本研究は、集積回路の製造などで多用される $0.2\mu\text{m}$ 以下のリソグラフィ手段として最も可能性の高いX線リソグラフィ技術を実用化させることをねらい、ここで不可欠なX線マスクのパターン位置精度と寸法精度を高精度化することを目的として行ったものである。本論文は、メンブレン、吸収体材料の内部応力によって生じるX線マスク変形の解析、剛性の高いSiCメンブレンの製造方法、低応力吸収体の堆積方法、および吸収体の高精度なドライエッチング方法に関する研究の結果をまとめたものである。以下に本研究で得られた主要な結果を列挙し、X線マスクの将来性に言及して結論とする。

- (1) 吸収体の応力が原因となって生じるメンブレンの歪をコンピュータシミュレーションを用いて調べ、この歪を小さく抑える方法として次のことを明らかにした。このメンブレンの歪はメンブレンおよび吸収体の剛性が大きいほど小さくなるので、メンブレンおよび吸収体にはヤング率の大きい材料を用いる。また、メンブレン内に応力の不均一があると面内歪が生じる。歪を $0.02\mu\text{m}$ 以下にするには均一性を1%以下にする。吸収体パターンはメンブレン領域全体に均等な密度になるように配置し、個々のパターンは小さく分割する。(第2章)
- (2) メンブレンの応力によって生じるSiフレームの歪をシミュレーションし、この歪を小さくする方法として、メンブレン領域はできる限り小さくすること、厚いSiフレームを用いること、が有効であることを明らかにした。厚さ $2\text{mm}$ のSiフレームを用いればメンブレン応力が $50\text{MPa}$ でもこの歪を $0.02\mu\text{m}$ 以下にできる。従って、吸収体パターン形成後にバックエッチングを行う工程でも高精度なマスクを作成できる。また、Siフレームの面外歪を小さくするにはSiフレーム上に吸収体を残さないことが重要である。(第2章)
- (3) メンブレンおよび吸収体の高精度な応力測定法について検討し、従来から用

いられている反り測定法の問題点の分析と装置改良を試みた。空気静圧タイプの高精度ステージと静電容量型の変位計を用いると従来の装置より1桁小さい $0.02\mu\text{m}$ までの反り（吸収体応力で $10\text{MPa}$ ）の測定が可能となる見通しを得た。（第3章）

- （4）反射マイクロ波法でSiフレイムの少数キャリアのライフタイムを測定することにより、フレイムの表裏に同じメンブレン膜が付いた状態で $23\text{MPa}$ 以下の応力の面内分布が評価できる可能性が明らかになった。（第3章）
- （5）剛性の大きいメンブレンとしてSiCに着目し、低温で高品質の膜が堆積できるECRプラズマCVD法を用いたSiC膜堆積の検討を行った。この方法では、従来のLP-CVDより $300\sim 500$ 度低い $600\sim 800^\circ\text{C}$ で、水素の含有量が小さく可視光透過率の大きなSiC膜が形成できる。低温で形成されるため結晶粒に起因する表面凹凸は発生せず、表面あさは下地のSiに等しい。現時点では、マイクロ波導入窓にSiCが堆積して均一性が低下するという問題がある。今後この点を改良すれば優れたSiCメンブレンが得られるという見通しを得た。（第4章）
- （6）低応力の吸収体をRFスパッタで堆積する方法と堆積した膜の性質を調べた。吸収体にはドライエッチングが可能でX線吸収率の大きいRe、W、Taを取り上げた。いずれの材料も応力はガス圧に大きく依存するが、応力フリーの膜が得られる圧力付近での依存性はTaが最も小さい。このことからTaの応力制御が最も容易であることが明らかになった。このTa膜の応力は $400^\circ\text{C}$ までの熱処理でも安定で、密度もバルク値に等しい等吸収体として優れた特性を持っていることが明らかになった。（第5章）
- （7）サブミクロン幅以下のTa吸収体パターンを高精度にドライエッチングする方法を検討した。Alを用いたアンダーカット防止の検討において、エッチングガスにエッチング速度の小さい膜を形成するガスを添加するとパターン側壁に保護膜ができ、アンダーカットが防止できることが明らかになった。CBrF<sub>3</sub>を用いたTa吸収体の反応性イオンエッチングでは、エッチングガスにAr + CH<sub>4</sub>を添加すると、側壁保護膜が形成できアンダーカットのほとんどないパターン形成が可能となった。しかし、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のパターンではマイクロローディング効果により、エッチング速度が急速に低下するので、

マスクに対する選択比が低下し、高精度なパターン形成ができない。(第6章)

- (8) さらに微細なパターンを高精度に形成するために、反応性イオンエッチングよりイオン衝撃効果が小さいECRイオン流エッチングを検討した。 $\text{C1}_2$ ガスでは、マスクに対する選択比は十分大きくとれるが、マイクロローディング効果が大きいことと、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度のアンダーカットが生じるという問題がある。 $\text{C1}_2$ に $\text{O}_2$ を添加すると、イオン衝撃の効果が増大してマイクロローディング効果は $\text{C1}_2$ の $1/5$ に減少する。このためエッチング速度の低下は $0.1\ \mu\text{m}$ パターンでも20%程度となる。また、酸化膜が側壁を保護するためにアンダーカットはほとんど生じない。このECRイオン流エッチングを用いることにより $0.2\ \mu\text{m}$ 以下のパターンも高精度に形成できることが明らかになった。(第6章)

以上、本研究の成果を列挙した。これらの成果により、 $\text{Ta/SiC}$ 構造のマスクを用いて $0.03\ \mu\text{m}$ 以下のパターン位置精度で $0.02\ \mu\text{m}$ 以下の寸法精度を持つX線マスクの実現に見通しを得た。これにより、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下のパターン形成に対するX線マスクの基本構造ができあがり、X線リソグラフィの研究は個別要素研究の段階から総合的なシステム評価の段階に進展できるものと期待できる。

X線リソグラフィが本格的に利用可能となるにはまだまだ解決すべき問題がある。しかし、X線リソグラフィの微細パターン形成能力は紫外線リソグラフィよりはるかに優れており、近い将来LSI技術の中核になるものと信じる。また、今後LSI以外の微細デバイスの分野でも大いに役立つものと考ええる。

## 謝 辞

本論文を草するにあたり終始懇切なる御指導を賜り、また本論文を周密に御校閲、御指導下された名古屋工業大学 和田隆夫教授に衷心より感謝の意を表します。

また、本論文を作成するにあたり、親切的な御指導と御討論を賜った、名古屋工業大学 佐治学教授、同 中嶋堅志郎教授に深く感謝致します。

そして、名古屋工業大学在学中から今日まで、御指導と御鞭撻をいただいた、名古屋工業大学 宇佐美晶助教授に深く感謝いたします。

本研究は日本電信電話株式会社 L S I 研究所において行われたものであるが、本研究の機会を与えていただき、絶えざる御指導と御鞭撻を賜った N T T アドバンステクノロジ株式会社理事（元 N T T L S I 研究所第 3 プロジェクトチームリーダー）吉原秀雄氏に深く感謝いたします。

また本研究を遂行しえたことは、三菱電機株式会社半導体基礎研究所副所長（元 N T T L S I 研究所第 3 プロジェクトチームリーダー）北山豊樹氏、N T T L S I 研究所第 2 プロジェクトチームリーダー 酒井徹志氏、同研究所量子デバイス研究部長 平田一雄氏の御指導、御援助の賜であり心から感謝の意を表します。

本研究の実験等にあたり、多大な御協力をいただいた L S I 研究所、大久保高志氏、小澤章氏、岡田育夫氏、大木茂久氏、斎藤保直氏、秋谷秀夫氏、生津英夫氏に厚くお礼申し上げます。

## 本研究に関する論文

### (A) 発表論文

- (1) Undercutting phenomena in Al plasma etching

M. Oda and H. Hirata

Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L405

- (2) An X-ray mask using SiC membrane deposited by ECR plasma CVD

M. Oda, T. Ohkubo, A. Ozawa, S. Ohki, M. Kakuchi and H. Yoshihara

Microelectronic Engineering, 11 (1990) 241

- (3) Ta film properties for X-ray mask absorbers

M. Oda, A. Ozawa, S. Ohki and H. Yoshihara

Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) 2616

- (4) Simulation of X-ray mask distortion

M. Oda, S. Ohki, A. Ozawa, T. Ohkubo and H. Yoshihara

Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 4189

- (5) ECR プラズマ CVD を用いた X 線マスク用 SiC 膜の形成

大久保、小田、吉原

真空, 35 (1992) 981

- (6) Electron cyclotron resonance ion stream etching of tantalum for

X-ray mask absorber

M. Oda, A. Ozawa and H. Yoshihara

J. Vac. Sci. Technol. B11 (1993) 37

- (7) Materials and fabrication processes for highly accurate X-ray masks

M. Oda and H. Yoshihara (invite)

Proc. of Materials Research Society 1993 Spring Meeting,

San Francisco (April 1993) in printing

- (8) Contactless evaluation of the stress in X-ray mask wafers (SiN/Si)

using a laser/microwave method

M. Oda, A. Usami, T. Nakai, A. Ito, M. Ichimura and T. Wada

Proc. of Materials Research Society 1993 Spring Meeting,  
San Francisco (April 1993) in printing

(B) 関連論文

- (1)Electrical properties of 1.7-MeV-electron-irradiated sulfur-doped  
GaP

Y. Tokuda, M. Oda and A. Usami

IEEE Trans. NS-25 (1978) 1055

- (2)Performance of 0.4- $\mu$  m linewidth SAW interdigital transducers  
fabricated by scanning-electron-beam lithography

J. Temmyo, Y. Sakakibara, K. Komatsu, M. Oda and S. Yoshikawa

IEEE Trans. Sonics Ultrason., SU-27 (1980) 383

- (3)Dry etching technology for 1- $\mu$  m VLSI fabrication

K. Hirata, Y. Ozaki, M. Oda, and M. Kimizuka

IEEE Trans. Electron Devices, ED-28 (1981) 1323

- (4)Extremely high transconductance( above 500 mS/mm) MOSFET with 2.5 nm  
gate oxide

S. Horiguchi, T. Kobayashi, M. Miyake, M. Oda, K. Kiuchi

Tech. Dig. of International Electron Devices Meeting (Washington, D.C.  
1985) p.761

- (5)Reactive ion stream etching and metallic compound deposition using  
ECR plasma technology

T. Ono, C. Takahashi, M. Oda and S. Matsuo

Digest of Technical Papers 1985 Symposium on VLSI Technology (1985)  
p.84

- (6)Reactive ion stream etching utilizing electron cyclotron resonance  
plasma

T. Ono, M. Oda, C. Takahashi and S. Matsuo

J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 696

- (7) A new ultrafine groove fabrication method utilizing electron cyclotron resonance plasma deposition and reactive ion etching  
S. Ohki, M. Oda, T. Shibata  
J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 533
- (8) 8.6ps/gate chilled Si E/E NMOS integrated circuit  
T. Kobayashi, M. Miyake, Y. Okazaki, T. Matsuda, M. Sato, K. Deguchi, S. Ohki and M. Oda  
Tech. Dig. of International Electron Devices Meeting (San Francisco 1988) p.881
- (9) Ta/SiN structure X-ray masks for sub-half-micron LSIs  
S. Ohki, M. Kakuchi, T. Matsuda, A. Ozawa, T. Ohkubo, M. Oda and H. Yoshihara  
Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2074
- (10) High accuracy X-ray masks with sub-half-micron 1M-DRAM chips  
S. Ohki, M. Oda, M. Kakuchi and H. Yoshihara  
Microelectronic Engineering, 13 (1991) 251
- (11) CBrF<sub>3</sub>を用いたTaの反応性イオンエッチング  
小沢、小田、吉原  
真空 34 (1991) 432

(C) 研究会発表

- (1) 進行波電極を用いた方向性結合型光変調器  
窪田、野田、三上、平田、小田  
電子通信学会 光・量子エレクトロニクス研究会、QQE79-5、(1979) p. 27
- (2) Mo crystal structure influences on plasma etching characteristics  
M. Oda and K. Hirata  
Proceedings of the 2nd symposium on dry-processes, Institute of Electrical Engineers, TOKYO, (1980) p. 87
- (3) ECRプラズマ流エッチングを用いた微細加工

小田、小野、松尾、柴田

第25回半導体集積回路技術シンポジウム、(1983) p.60

- (4) Dry etching characteristics in narrow deep grooves

M. Oda, H. Namatsu, S. Ohki, H. Akija and T. Shibata

Proceedings of the 6th symposium on dry-processes, Institute of Electrical Engineers, TOKYO, (1984) p.115

- (5) Influence of ions scattered at mask edges on dry etched wall profiles

S. Ohki, M. Oda and T. Shibata

Proceedings of the 7th symposium on dry process, Institute of Electrical Engineers, TOKYO, (1985) p.108

- (6) 新しい極微細パターン形成技術－RAVINE法

大木、小田、柴田

電子通信学会技術研究報告、SSD84-140, (1985) p.7

- (7) X線マスク技術とSORリソグラフィ

小田、吉原

電気学会電子デバイス研究会、EDD-92-56, (1992) p.47

#### (D) 学会発表

- (1) A1の平行平板型プラズマエッチングにおけるアンダーカット

小田、秋谷、平田、屋代

第25回応用物理学関係連合講演会、28a-H-8、p.254 (昭和53年)

- (2) A1のプラズマエッチングにおけるH2の効果

小田、平田

昭和54年度電子通信学会総合全国大会、306、p.2-28 (昭和53年)

- (3) プラズマエッチングによるA1のサイドエッチング

小田、平田

第40回応用物理学学術講演会、1p-A-4、p.277 (昭和54年)

- (4) 光ならびに電子ビーム露光法を用いたサブミクロン(0.5~0.4 $\mu$ m)交差電極



の製作

天明、小田、榊原、吉川、小松

日本音響学会昭和55年度春季研究発表会、3-5-5、P.243（昭和55年）

(5) 二層膜—ドライエッチング法による微細パターン形成

榊原、小田、小林

第27回応用物理学関係連合講演会、3P-N-4、P.343（昭和55年）

(6) 1  $\mu$ m プロセス用金属薄膜のドライエッチング

小田、八木、平田

昭和55年度電子通信学会総合全国大会、S2-9、p.2-249（昭和55年）

(7) Mo 膜の平行平板電極型プラズマエッチング

小田、平田

第41回応用物理学学会学術講演会、18p-E-7、p.303（昭和55年）

(8) Al 酸化物を利用したサブミクロンパタンの形成法

小田、平田

第28回応用物理学関係連合講演会、1p-X-8、p.369（昭和56年）

(9) Mo 膜の平行平板型プラズマエッチング（II）

小田、平田

第42回応用物理学学会学術講演会、7a-H-8、p.370（昭和56年）

(10) 予備放電を用いたAlの高速ドライエッチング

小田、柴田

第44回応用物理学学会学術講演会、27a-U-8、p.265（昭和58年）

(11) シリコン系ネガ形二層レジストを用いた金属膜の加工

細矢、小田、原田

第44回応用物理学学会学術講演会、28a-T-4、p.244（昭和58年）

(12) ECR プラズマ流エッチング

小田、小野、松尾、柴田

第31回応用物理学関係連合講演会、31a-X-11、p.301（昭和59年）

(13) 水溶性中間層を用いた3層レジスト

生津、小田、柴田

第45回応用物理学学会学術講演会、12p-T-16、p.249（昭和59年）

- (14) パタンエッチングを利用した極微細パタン形成法  
大木、小田、柴田  
第45回応用物理学会学術講演会、14p-U-9、p. 289 (昭和59年)
- (15) ドライエッチングにおけるマスク側面でのイオン反射の影響  
小田、大木、柴田  
第32回応用物理学関係連合講演会、30a-K-2、p. 336 (昭和60年)
- (16) 微細溝エッチングに及ぼす活性種の入射分布の影響  
小田、生津、柴田  
第46回応用物理学会学術講演会、2a-R-4、p. 330 (昭和60年)
- (17) ドライエッチングにおけるマスク側面でのイオン散乱効果のシミュレーション  
大木、小田、柴田  
第46回応用物理学会学術講演会、2a-R-3、p. 330 (昭和60年)
- (18) 実時間微細X線像観察  
宇津木、覚知、小田、前沢  
第49回応用物理学会学術講演会、4p-L-5、p. 507 (昭和63年)
- (19) X線マスクの複製  
小田、岡田、覚知、吉原  
第36回応用物理学関係連合講演会、4p-K-3、p. 612 (昭和64年)
- (20) SiCマスク基板  
大久保、小田、吉原  
第36回応用物理学関係連合講演会、4p-K-4、p. 612 (昭和64年)
- (21) 反応性イオンエッチングによるTaの加工特性  
小沢、小田、大木、吉原  
第36回応用物理学関係連合講演会、4p-K-5、p. 613 (昭和64年)
- (22) ECRプラズマCVD法によるSiC膜の形成  
大久保、小田、吉原  
第50回応用物理学会学術講演会、30p-L-2、p. 532 (昭和64年)
- (23) RFスパッタ法で形成したTa膜の特性  
小沢、小田、吉原  
第50回応用物理学会学術講演会、30p-L-5、p. 533 (昭和64年)

- (24) メンブレン応力による X 線マスク基板の変形  
小田、大木、吉原  
第 37 回応用物理学関係連合講演会、28p-PD-31、p. 492 (平成 2 年)
- (25) ECR プラズマ CVD 法による低応力反射防止膜の形成  
大久保、小田、吉原  
第 38 回応用物理学関係連合講演会、30p-ZC-6、p. 574 (平成 3 年)
- (26) ECR エッチングによる X 線マスク用 Ta 吸収体の加工特性  
小沢、小田、吉原  
第 38 回応用物理学関係連合講演会、30p-ZC-9、p. 575 (平成 3 年)
- (27) X 線マスクの面外歪  
小田、大久保、小沢、大木、吉原  
第 39 回応用物理学関係連合講演会、29p-NB-10、p. 524 (平成 4 年)
- (28) Ta / SiN X 線マスクの照射耐性  
金子、小田、大久保、小沢  
第 53 回応用物理学会学術講演会、17a-ZM-4、p. 499 (平成 4 年)
- (29) 一点接着法によるフレーム付き低歪 X 線マスク  
大久保、小田、吉原  
第 53 回応用物理学会学術講演会、17a-ZM-11、p. 500 (平成 4 年)