

---

# 半導体製造における ウェット／ドライエッチング技術

---

SAMPLE

SAMPLE

## 目次

<b>第1章 半導体の製造プロセスと市場動向</b>	13
<b>第1節 半導体製造プロセスの概要とエッチングの位置づけ</b>	13
	磯部 晶
1 半導体の製造プロセス	13
2 エッチングの役割と要求性能の変遷	14
3 様々なエッチング工程	17
3.1 全面エッチングと洗浄	17
3.2 エッチバック	18
3.3 サイドウォール形成	19
3.4 セルフアラインコンタクト	20
3.5 CMPの登場とエッチングとの組合せ技術	21
<b>第2節 先端半導体製造におけるシリコンウェーハ洗浄技術</b>	23
	服部 毅
1 はじめに	23
2 半導体微細化に向けた洗浄の課題と対策	24
2.1 バッチ浸漬式から枚葉スピン式への移行	24
2.2 異種新材料への対応	26
2.3 物理的補助手段によるダメージ	26
2.4 ウェーハ乾燥時のパターン倒壊	27
3 ドライエッチングの応用としてのドライ洗浄への期待	29
3.1 ドライクリーニングによる薄膜状汚染除去	30
3.2 ドライ洗浄によるパーティクル除去	30
3.3 ドライ洗浄の長所と問題点	30
4 Si ウェーハ大口径化に向けた洗浄	32
5 おわりに	32
<b>第3節 半導体デバイスおよびエッチング関連の市場動向と展望</b>	35
	大山 聡
1 半導体市場の動向	35
2 シリコンサイクルについて	37
3 半導体製造装置市場の動向	38
4 エッチャーの出荷動向	40

<b>第2章 ウェットエッチング技術</b>	43
<b>第1節 単結晶Siの結晶異方性ウェットエッチング</b>	43
	式田光宏
1 単結晶Siのウェットエッチング	43
2 結晶異方性ウェットエッチング	44
2.1 エッチング条件	44
2.2 エッチング速度分布	46
2.3 エッチングメカニズム	48
2.4 水酸化カリウムと水酸化テトラメチルアンモニウム	49
3 結晶異方性ウェットエッチングによる微細構造体作製	50
3.1 ダイアフラム構造	50
3.2 ニードル構造	51
<b>第2節 III-V族化合物半導体のウェットエッチング</b>	55
	篠田和典
1 はじめに	55
2 典型的なウェットエッチング液	55
3 エッチング形状	56
4 GaAsのウェットエッチング	57
5 InPのウェットエッチング	58
6 GaNのウェットエッチング	60
7 選択エッチング	61
8 デジタルエッチング	62
<b>第3節 ウェットエッチングの高精度化とトラブル対策</b>	67
	河合 晃
1 はじめに	67
2 ウェットエッチングの基本プロセス	67
3 エッチングプロセス	72
3.1 エッチング機構	72
3.2 レジストマスク形成	77
3.3 レジスト除去	79
4 アンダーカット形状の高精度化	80
4.1 アンダーカット異常	80
4.1.1 凹凸パターン	82

4.1.2	開口パターン	84
4.1.3	ラインパターン	86
4.1.4	表面硬化層	88
4.2	マスク耐性不良	90
4.3	パターン欠陥	91
5	計測技術	92
6	おわりに	94

SAMPLE

<b>第3章</b>	<b>ドライエッチング技術</b>	95
<b>第1節</b>	<b>ドライプロセス基礎</b>	95
		堀 勝
1	ドライプロセスの歴史	95
1.1	半導体プラズマエッチング	95
1.2	プラズマ物理化学の勃興とプラズマエッチングの幕開け	96
2	半導体プラズマエッチングの原理	97
2.1	プラズマエッチングの基本原理	97
2.2	化学的ドライエッチング	98
2.3	物理的エッチング	101
2.4	反応性イオンエッチング	103
3	反応性イオンエッチングプロセス	108
3.1	反応性イオンエッチングにおける形状制御	108
3.2	反応性イオンエッチングの微視的なモデル	111
4	粒子制御	114
4.1	イオンエネルギー制御	114
4.2	ラジカル制御	116
5	ドライエッチングの基礎科学の発展の必要性	117
<b>第2節</b>	<b>非シリコン分野のプラズマエッチング</b>	121
		扇谷浩通 中野博彦
1	はじめに ～非シリコン分野とは～	121
2	プラズマによる微細加工技術	122
3	異方性ドライエッチング装置の構造	126
3.1	平行平板型RIE装置	126
3.2	トルネードICP-RIE装置	129
3.3	下部電極冷却機構と静電チャック	131
4	ドライエッチング装置の非シリコン分野応用	132
4.1	化合物半導体エッチング技術	132
4.2	シリコン深掘エッチング技術 ～Boschプロセス～	133
4.3	サファイアの微細加工	135
4.4	特殊な金属材料のエッチング	136
5	今後の展望	137

### 第3節 反応性イオンエッチング (RIE) の数値シミュレーション 139

浜口智志

1	はじめに	139
2	表面現象の分子動力学シミュレーション	142
2.1	古典的原子間ポテンシャル	143
2.1.1	多体ポテンシャル関数	143
2.1.2	原子挿入法ポテンシャル	143
2.1.3	Tersoff ポテンシャル	144
2.1.4	Stillinger-Weber ポテンシャル	144
3	分子動力学シミュレーション法	145
4	シミュレーション例	147
5	むすび	151

### 第4節 ガスクラスターイオンビームによるエッチング 153

豊田紀章

1	はじめに	153
2	ガスクラスターイオンビームの特徴	154
2.1	低エネルギー照射	155
2.2	高密度エネルギー付与	155
2.3	表面平坦化効果	156
3	ガスクラスターイオンビーム装置	158
4	ガスクラスターイオンビームによるエッチング	159
5	ガスクラスターイオンビームを用いた原子層プロセスへの応用	160

### 第5節 イオン・ラジカルビームを用いたエッチング表面反応解析 165

唐橋一浩

1	はじめに	165
2	ビーム実験によるエッチング反応の研究	167
2.1	ビーム実験の特徴	167
2.2	マルチビーム実験装置	168
3	フルオロカーボンイオンによる $\text{SiO}_2$ エッチング反応	170
3.1	エッチングイールド	170
3.2	エッチング反応による脱離物	172
3.3	イオン照射後の表面の変化	173
3.4	$\text{CF}_x^+$ イオンによる $\text{SiO}_2$ エッチング反応	175
4	まとめ	176

第6節 プラズマエッチングのダメージについて	179
	江利口浩二
1 はじめに	179
2 プラズマダメージとは	180
2.1 3つの代表的機構	180
2.2 プラズマダメージの歴史	182
3 代表的なPID機構とその評価手法	183
3.1 プラズマ誘起チャージングダメージ（PCD）とその評価手法	183
3.2 プラズマ誘起物理ダメージ（PPD）とその評価手法	185
4 おわりに～今後の展望	186

SAMPLE



<b>第4章  新しいエッチング技術の研究開発動向</b>	191
<b>第1節  原子層無損傷プラズマエッチング技術</b>	191
	寒川誠二
1  プラズマエッチングとは	191
2  中性粒子ビーム源とプラズマエッチングにおける紫外線照射効果	195
3  22 nm世代以降の縦型フィントランジスタへの応用	198
4  無欠陥ナノ構造の作製と量子効果デバイス	201
5  原子層レベル表面化学反応の制御	204
6  まとめ	206
<b>第2節  プラズマと熱サイクルを用いた原子層エッチング</b>	209
	篠田和典
1  はじめに	209
2  原子層エッチングの概要	209
3  プラズマと熱サイクルを用いた等方性ALE	210
4  表面原子層反応の解析	212
4.1  プラズマ照射による表面改質層の生成	212
4.2  ランプ加熱による表面改質層の除去	213
5  原子層エッチングの開発事例	214
5.1  装置およびプロセスシーケンス	214
5.2  TiNの選択エッチング	215
5.3  Wの選択エッチング	216
<b>第3節  GaNの光電気化学 (PEC) エッチング</b>	219
	佐藤威友
1  はじめに	219
2  光電気化学エッチングの原理	220
2.1  GaNと電解液界面の電気化学反応	220
2.2  光電気化学エッチング装置	223
3  GaN系電子デバイスプロセスへの適用例	225
3.1  GaN表面ダメージの除去	225
3.2  AlGaIn/GaNヘテロ構造の加工とトランジスタ応用	226
4  光電気化学エッチングの普及に向けて	229
5  おわりに	230

<b>第4節 触媒アシストエッチング</b>	233
有馬健太	
1 はじめに	233
1.1 ウェットエッチングとドライエッチング	233
1.2 触媒アシストエッチングの歴史と概要	233
1.3 本節の特徴	234
2 Ge表面を用いた金属アシストエッチングの基礎特性	235
2.1 実験方法	235
2.1.1 試料の準備方法	235
2.1.2 表面観察方法	235
2.2 実験結果と考察	235
2.2.1 金属微粒子を用いたエッチング実験	235
2.2.2 金属被覆探針を用いた表面選択領域の加工実験	237
3 金属の触媒効果を援用した半導体表面の平坦化	240
3.1 はじめに	240
3.2 Ge表面の平坦化	240
3.2.1 試料の処理方法	240
3.2.2 実験結果と考察	240
3.3 SiC表面の平坦化	241
3.3.1 試料の処理方法	241
3.3.2 実験結果と考察	241
4 ナノカーボン触媒を用いた化学エッチングと表面加工への展開	244
4.1 はじめに	244
4.2 実験方法	244
4.2.1 異なる種類のナノカーボン材料の準備・合成方法	244
4.2.2 ナノカーボンを用いた半導体表面のエッチング方法	244
4.3 実験結果と考察	245
4.3.1 ナノカーボンと接触した半導体表面の選択エッチング	245
4.3.2 異なるナノカーボンを用いた時のエッチング特性の比較と考察	246
4.3.3 ナノカーボン膜をテンプレートとした半導体表面の溝加工	247
5 おわりに	248

半導体製造におけるウェット/ドライエッチング技術

SAMPLE

SAMPLE

# 第1章 半導体の製造プロセスと市場動向

## 第1節 半導体製造プロセスの概要とエッチングの位置づけ

株式会社ISTL

磯部 晶

### 1 半導体の製造プロセス

半導体デバイスの製造には、酸化、成膜 (CVDやPVD等)、フォトリソグラフィ（塗布、露光、現像、レジスト剥離）、エッチング、熱処理、イオン注入等の工程が用いられる。これらを組み合わせ、数百から千工程にも及ぶプロセスを経て、微細で複雑な構造をウエハ上に作り込んでいく。金属部品のような目に見える構造体の場合には、板材や棒材を切断、切削、折り曲げ、接着などにより所望の形状にしていくが、平面上に微細な構造を作り込む半導体デバイスではそういうわけにはいかない。図1に示すように、成膜→フォトリソグラフィ→エッチングのサイクルを繰り返すことが基本となる。これらの工程は全て一括加工であり、パターンが微細化し、集積密度が上がることにより、チップ当たり、トランジスタ当たりのコストが低減するというメリットがある。その一方、平面上での加工という制約があり、まるでパズルのように工程を組み合わせることで微細で複雑な構造を実現してきた。その中でエッチングの果たす役割は非常に重要で、構造の微細化、複雑化に伴い、エッチングに対する要求性能も高まり続けてきた。

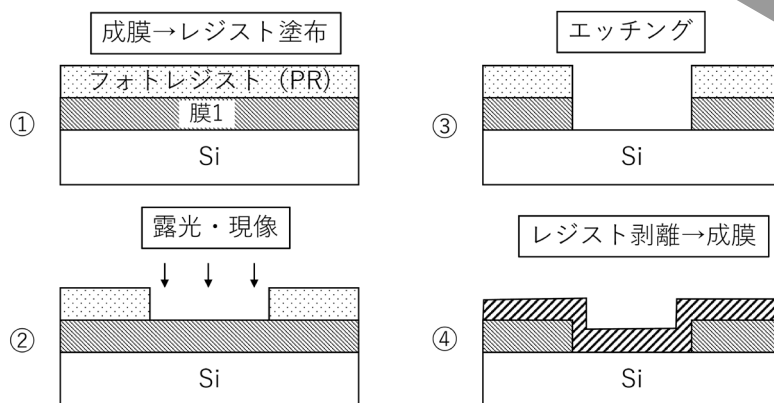


図1 半導体製造工程の基本

## 2 エッチングの役割と要求性能の変遷

エッチングという用語はもともと銅版画の技法のひとつであった。防食剤を塗布した銅板をニードルで引っ搔いて描画する。これを腐食液に浸すことにより、銅表面が露出した部分のみが腐食され、それにより形成された凹部にインキが詰められ、プレスによって紙に転写されるのである。これと同様の技術が半導体製造に用いられ、防食剤の代わりに感光性樹脂（フォトレジスト）が、ニードルの代わりに露光現象によりマスクパターンを形成する方法が使われるようになり、これもエッチングとよばれるようになった。

パターンサイズがまだ十分大きかった1970年代頃までは、銅版画と同様に薬液を用いたウェットエッチングにより加工が行われていた。ウェットエッチングは薬液との化学反応を利用しているため、等方的に反応が進み、膜厚方向のエッチング量分だけマスク下の水平方向にも加工されるアンダーカットが生じる（図2）。1970年当時のパターンサイズは10ミクロン程度で、エッチング膜厚が1ミクロンだとするとアンダーカットは $1\text{ミクロン} + \alpha$ で、10ミクロンのパターンに対して十分許容範囲であった。

その後ムーアの法則の予言通り微細化は進展し、1980年代後半には1ミクロンを切るサブミクロン時代に突入する。それ以前から、もはやウェットエッチングによるパターンニングは難しくなり、マスク形状を垂直に転写加工できるRIE（リアクティブイオンエッチング）が使われ始めた。筆者が半導体メーカーに入社した1984年時点で、すでに酸化膜やアルミ用の平行平板型バッチ式RIE装置が製造現場で使われていたことを記憶している。コンタクトホールの加工については、当初ウェットエッチングとRIEを組み合わせた、ワイングラス形状が用いられていた（図3(a)）。これは、当時のコンタクトホールの接続が、スパッタリングで成膜されたアルミニウムで行われており、おおそアスペクト比1程度以下でないと段切れしてしまうためであった。その後、ロングスロースパッタ法やコリメートスパッタ法とリフロースパッタ法の組合せにより、アスペクト比2程度までは対応できたが、スパッタ法では限界を迎え、CVD成膜によるタングステンプラグが採用される。CVDはスパッタ法に比べ埋め込み性はよいため、ウェットエッチとの組み合わせは不要となったが、少しでも埋め込み性をよくするために、RIE条件により準テーパ形状が用いられた（図3(b)）。さらに微細化が進みアスペクト比が大きくなると、テーパを付ける余裕がなくなり垂直のホール形状となる（図3(c)）。このように、高アスペクト比のホールを加工するためにエッチング技術が進化し、成膜技術もまた進化が続いてきたのである。

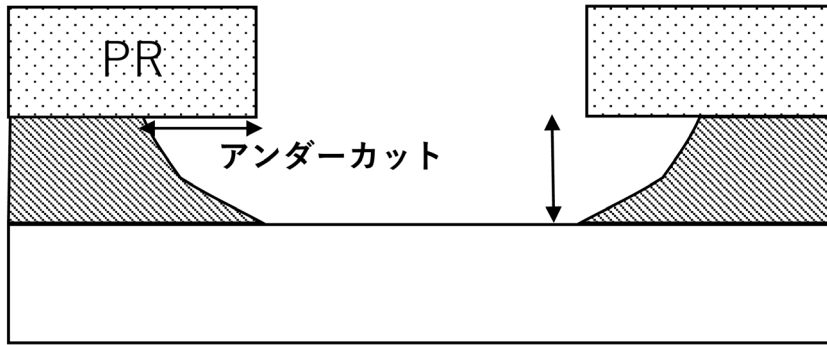


図2 ウェットエッチングによる加工形状 アンダーカット量 $\approx$ エッチング膜厚+オーバーエッチ量

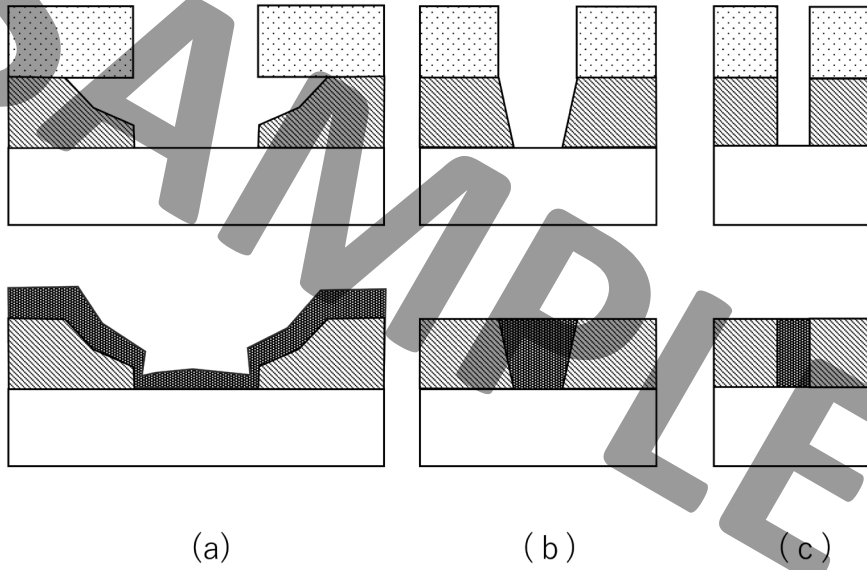


図3 コンタクトホール形状の変遷

その他にドライエッチングで重要な性能としては、マスク材との選択比、下地材料との選択比がある。フォトレジストは薄い方が微細化に有利だが、エッチングに耐えなければならないため、一定の膜厚が必要である。しかし、微細化が進むと図4に示すように、フォトレジスト自身のアスペクト比が大きくなってしまい、パターン倒れの問題が生じることからも、膜厚を薄くせざるを得ない。そこで、エッチングしたい材料に対して選択比の高い材料をその上に成膜し、その材料をまずエッチングした後にそれをハードマスクとしてエッチングを行う方式が採用される。ハードマスクは薄くてよいので、フォトレジストも薄くすることができ、微細化が容易となる。ICの中で最も微細なパターンであるトランジスタのゲートには、古くからシリコン窒化膜がハードマスクとして用いられて来た。また近年では、3DNANDのメモリホールや、DRAMのキャパシタホールにカーボン系のハードマスク材料が用いられている。

下地との選択比は、オーバーエッチングに対するマージンを確保する上で重要である。ドライエッチングはエンドポイントを用いることができるが、ウエハ面内のエッチングレートのバラツキを考慮して、一定のオーバーエッチングが必要となる。下地材料との選択比が高ければ、オーバーエッチングのマージンを大きく取ることができるのである。また、深さの異なるホールを同時にエッチングしなければならないような場合も、浅いホールの底部は深いホールが開口されるまでオーバーエッチに耐えなければならず、高い選択比が要求される。

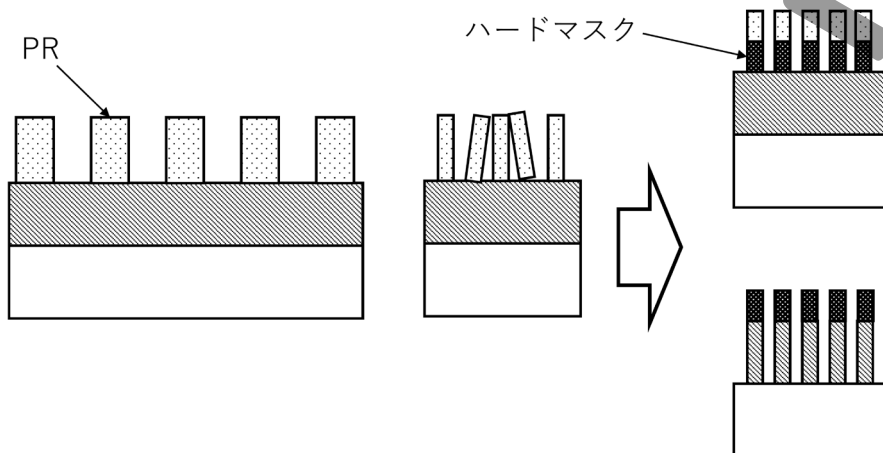


図4 微細化によるフォトレジストの高アスペクト化とハードマスクの適用