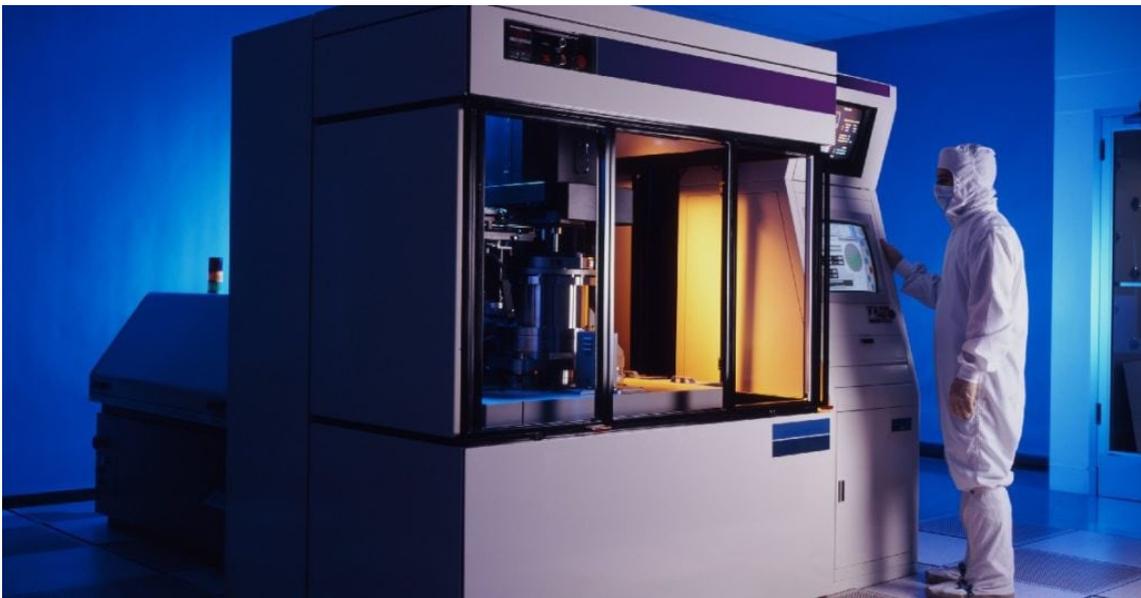


## Application Note

### pgaTOF EI-TOFMS による自発的およびプラズマエンハンスド Si エッチング プロセスのリアルタイムな把握



#### はじめに

光学分光法と質量分析法は、エッチングプロセスの特性評価とモニタリングに使用される主要な技術です。光学技術は非侵襲性であるため、生産現場では望ましいものですが、特定の場合にのみ適用可能であり、すべての化学物質や材料に対応できるわけではありません。対照的に、質量分析はあらゆるプロセスガスの分析に対して強力な技術です。質量分析計を統合するには、プロセス流量、圧力、反応時間スケールの違いを注意深く考慮する必要があります。これらの制約は、これまで四重極質量分析計（残留ガス分析計、RGA）を使用して対処されてきました。しかし、半導体業界では、次世代チップの設計のために非常に複雑な集積に多くの材料が組み込まれているため、RGA の質量範囲の制限、質量分解能と感度の低さにより、集積化のすべての課題に対応できなくなる状況が生じています。

#### pgaTOF

TOFWERK pgaTOF は、RGA の制限を克服するために特別に開発された電子イオン化飛行時間型質量分析計です。pgaTOF は、同位体分解能、 $10^5$  を超えるダイナミックレンジ、および最大

1000Hz の質量スペクトル取得速度で、すべてのイオン化種を同時に検出します。すべてのプロセスガスとエッチング生成物は、プロセス制御のガイドおよびプロセスの理解・分析の情報提供のために、リアルタイムでモニターされます。プロセス条件の即時変更には、流量と流量比の最適化、基質温度の監視、最適条件からのプロセス逸脱や故障の検出などが含まれます。

## 自発的およびプラズマエンハンスド Si エッチング

**pgaTOF** を使用したこのコンセプト実証のためのエッチング実験では、XeF<sub>2</sub> での自発的 Si エッチングと CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> での Si のプラズマエッチングという、よく研究された 2 つの半導体関連の化学反応が調査されました。

**pgaTOF** は、約 1 メートルのベローズを介してプロセスリアクターに接続されました。自発的エッチングの場合、アナライザーはリアクタ チャンバに直接接続されました。プラズマエッチングシステムの場合、アナライザフォアポンプレベルに接続されました。プロセス圧力は約 3~400mTorr (≈ mbar) の範囲で変化し、サンプル温度は 20°C から 200°C をわずかに超える範囲でした。

XeF<sub>2</sub> 条件と CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 条件の両方で予想されるエッチング反応を以下に示します。純粋な CF<sub>4</sub> プラズマでは、不揮発性炭素化合物がサンプル表面に蓄積し、表面化学反応が妨げられ、エッチング速度が低下し、表面が粗くなります。エッチングガスに O<sub>2</sub> を追加すると、これらの不揮発性化合物が反応して CO<sub>2</sub> が生成され、エッチング速度が大幅に増加します。

## 実験結果

### XeF<sub>2</sub> による Si の自発的エッチング

Si サンプル (3 cm<sup>2</sup>) を、Ar をキャリアガスとして使用する可変パルス機能を持つ XeF<sub>2</sub> ソースを備えた原子層堆積 (ALD) リアクターに挿入しました。

図 1 は、XeF<sub>2</sub> パルスが反応炉に導入されたときのすべての関連種とその時間変化を示しています。図 2 は同じデータを、パルス幅を変えて表示しています。図 2 のデータの詳細な分析は、エッチングガス流束とその結果として生じる副生成物のリアルタイム最適化が可能であることを示しています。同様に、ALD の場合、さらに重要なのは原子層エッチングプロセスにおいて、次のプロセス サイクルを開始する前に副生成物をパージするのに必要な最適時間を決定できることを示しています。また、プロセスの開発および最適化中に、このような機能により、エッチング速度が制限されたモードから負荷が制限された状態への推移を検出できます。重要な観察は、サンプルサイズが非常に小さいにもかかわらず、すべての種で大きなシグナル数が測定されることです。このエッチング化学反応に関する以前の結果および公表された文献に基づくと、これらのプロセス条件では、1 秒あたり 1 単層よりも大幅に小さいエッチング速度が予想されます。最後に **pgaTOF** の飛行時間技術を使用すると、事前にわかっているかどうかにかかわらず、すべての化合物が記録され、オフラインでの分析、理解、調査のために保存されます。

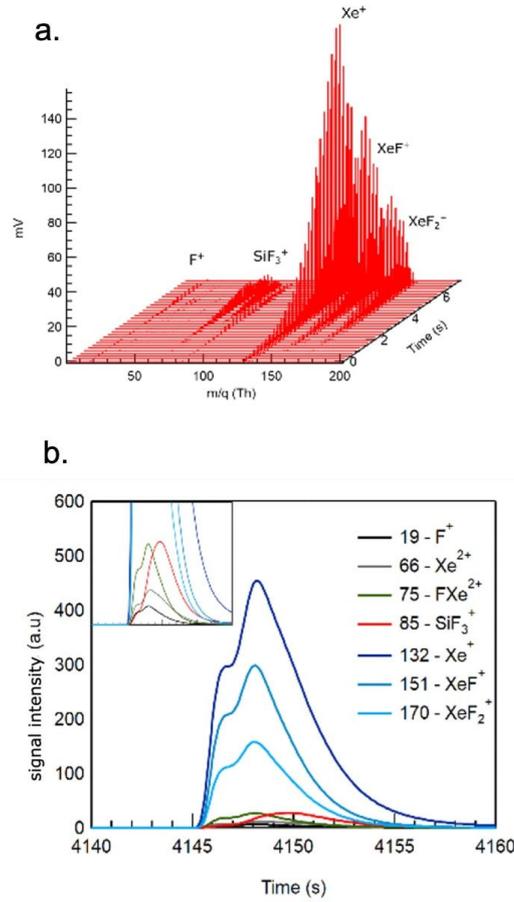


図 1

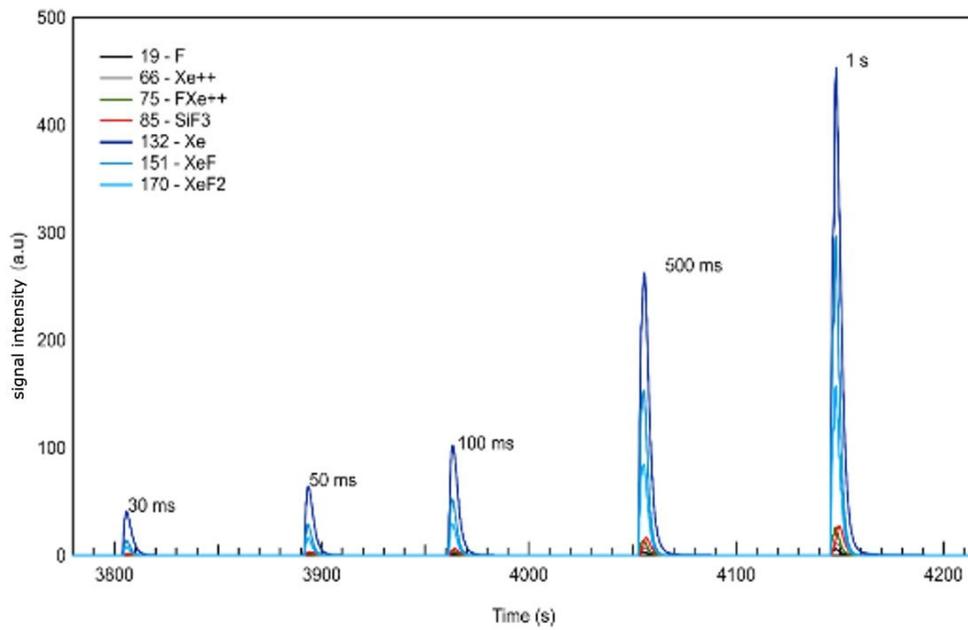


図 2

CF4/O2 化学における Si の反応性イオンエッチング

実験は、下流のマイクロ波プラズマエッチャーと標準的な反応性イオンエッチングチャンバー (RIE) の両方で行われました。 どちらの場合も、cm サイズの Si 基質のみが使用されました。 純粋な CF4 と CF4/O2 エッチング混合物の両方を使用した実行は、さまざまな圧力と基質温度で実行されました。

図 3 は、純粋な CF4 RIE エッチング実行の典型的な低質量データを示しています。 単純なエッチング化学反応と最も基本的な基質にもかかわらず、収集されたスペクトルにはピークが密集しています。

図 4 は、プラズマのオンとオフが切り替わり、CF4 プラズマ中の O2 含有量が増加するときの、質量スペクトル内の関連種の時間依存性を示しています。

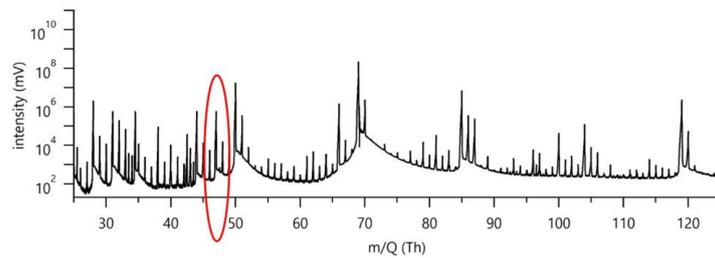


図 3

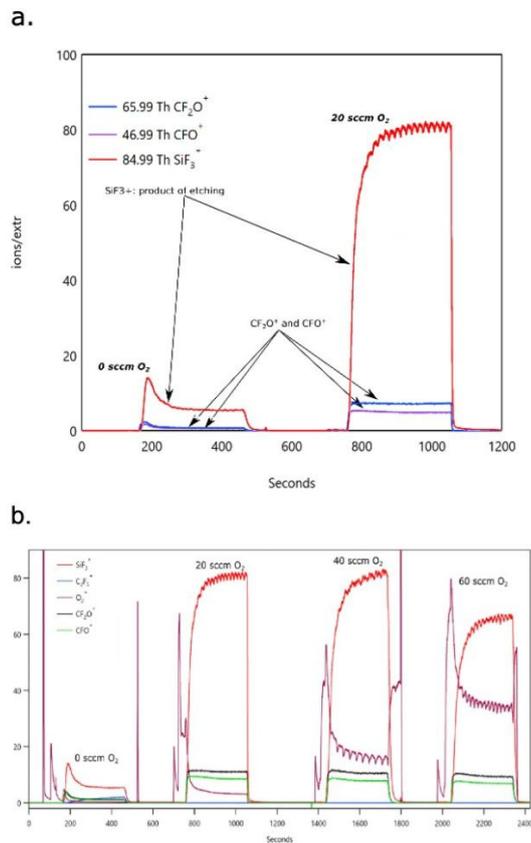


図4

予想通り、エッチング生成物の存在量は O<sub>2</sub> 含有量とともに大幅に増加しますが、最終的には約 40sccm で最大値に達し (図 3b)、反応性種の希釈によりその値を超えると減少します。興味深いことに、O<sub>2</sub> 流量のわずかな変動の結果として、最適な O<sub>2</sub> 濃度 (最大エッチング速度) を超えて反応種欠乏領域に移行すると、エッチング生成物信号に測定可能な振動が観察されます。このような動作は、厚い層のエッチングではおそらく重要ではありませんが、ナノ構造デバイスを処理する場合には考慮する必要があります。

### pgaTOF は、すべての化合物と同位体分布を高い質量精度で記録

この原理実証例で示されているように、最も単純なエッチング化学反応 (つまり、CF<sub>4</sub> プラズマ中の Si) でさえ複雑な質量スペクトルが生成され、観察されたピークの割り当てが必ずしも容易または可能であるとは限りません。

そのために、図 3 の赤丸内で強調表示されている 47Th のピークを、特定のエッチングガスまたは生成種に対して特定するという課題を説明したいと思います。純粋な CF<sub>4</sub> プラズマ化学反応と作用する基質の場合、可能な種は導入エッチングガスと基板の原子成分、C、F、および Si の組み合わせを持つものだけでなければなりません。

pgaTOF ソフトウェアの化学組成ファインダー機能を使用すると、エッチング生成物 SiF<sup>+</sup> が 46.974Th (測定されたピークからの質量偏差 383ppm) として割り当てられる可能性があります。しかし、完全な質量スペクトル取得により、小さいながらも測定可能な O<sub>2</sub> シグナルの検出が可能になり、考えられる種を酸素含有化合物にまで拡大します。化学組成ファインダーは、別の一致として 46.992 Th (測定ピークからの質量偏差 0.2ppm) で CFO<sup>+</sup> を示します。

この場合、47Th のピークに正しい種を割り当てることは、エッチングの化学反応をより深く理解するために最も重要ですが、より重要なのは、プロセスの完全性が許容できるかどうかを判断する鍵となります。

SiF<sup>+</sup> は予想されるエッチング生成物ですが、CFO<sup>+</sup> は予想外の不純物関連種です。図 5.a はこれらの結果をまとめたものです。質量割り当てをさらに改善するために、考えられる 2 つの種の同位体分布と実験パターンとの一致を調べます。図 5.b は両方の種の同位体分布を示しており、CFO<sup>+</sup> のみが視覚的に良好な一致を示していることが明らかです。これら 2 つの観察結果を踏まえると、~47Th のピークは明確に CFO<sup>+</sup> に割り当てられ、これは漏れ (O<sub>2</sub> 流量計または外部) またはその他の汚染源の可能性を示している可能性があります。

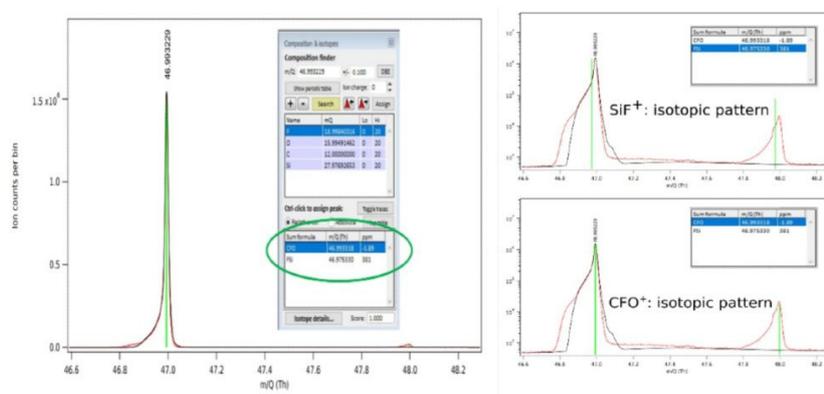


図 5

## 結論

侵襲性を最小限に抑えた方法でエッチングリアクターに接続された **pgaTOF** は、最も単純なエッチング化学 (CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>) や最も基本的な基板 (Si) に対しても重要なプロセスに関する洞察を提供することが示されています。高い質量精度と感度を備えたすべての揮発性化合物のリアルタイムモニタリングとプロセス変化のサブ秒検出のデモンストレーションが示されました。非常に高い精度と分解能で質量を測定する **pgaTOF** の能力は、明確な化学種の割り当てにおいて重要であることがわかります。あらゆる種の固有測定により、オンラインでのリアクターの健全性評価と、プロセスの最適化と故障解析のためのオフラインのデータ分析が可能になります。

TOFWERK 株式会社

[japan@tofwerk.com](mailto:japan@tofwerk.com)