

有機高分子膜エッチングの古典分子動力学シミュレーション

日大生産工 〇山城 昌志 産総研 山田 英明
大阪大・工 浜口 智志

1 まえがき

近年、ICチップの微細化により半導体プロセスにおいて、数十ナノメートル以下のスケールでの加工が要求されている。従って、金属配線間の誘電性による信号伝達の遅延を防ぐために、配線間絶縁体材料の低誘電率化は必須である。このような低誘電率絶縁体材料の一つとして、有機高分子材料が注目されている。実験では、有機高分子膜のエッチングにおいて、窒素あるいは窒化水素ガスのプラズマがよく用いられている¹⁾⁴⁾。それらの結果では、表面のエッチングがよく進むような場合には、入射してきた窒素原子が基板の炭素の結合ネットワークに入り込み、窒化が十分に進んでおり、その窒素/炭素比はほぼ一対一である^{3),4)}。そのため、脱離物もHCN、CNあるいはC₂N₂のように炭素と窒素を同数含むクラスターが主なものとして観測されている^{3),4)}。また、エッチングがよく進むのは、プラズマ中のイオンが入射する場合で、中性ラジカルだけではエッチングは起こらない、という実験結果が報告されている^{1),2)}。

我々は既にN、N₂、及びNH₃のイオン入射（入射エネルギー25eV及び50eV）について、有機高分子膜表面の窒化とスパッタリングイールド、及び脱離クラスターの粒子種について実験とほぼ一致する結果を得ている⁵⁾⁷⁾。今回、中性ラジカルの表面窒化及びエッチングの効果を推測するために、10eV以下の低エネルギー粒子入射の古典分子動力学(MD)シミュレーションの結果を用いてエッチング特性を解析する。

2 MDシミュレーション法

今回、有機高分子膜の最も単純なモデルと

してポリパラフェニレン(PPP)をシミュレーション上の基板として用いる^{5),6)}。初期基板には、炭素原子480個、水素原子320個の計800個を含み、温度は300Kに設定されている。表面積は $2.2 \times 1.9 \text{ nm}^2$ で、水平方向(x方向とy方向)には周期的境界条件が課されている。

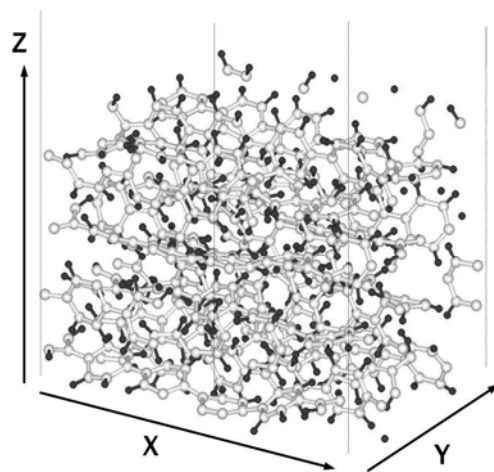


図1 初期基板。白丸は炭素、黒丸は水素原子を表す。

この基板に、N、N₂、N₂H及びNH₃を2、5そして10eVで基板表面に対し垂直に、各粒子種ともそれぞれ1000発入射する。運動方程式はvelocity-Verlet法を用いて解き、時間ステップは0.125フェムト秒、粒子入射の間隔は1.2ピコ秒である。1.2ピコ秒のうち、最初の0.96ピコ秒間は系全体のエネルギー一定の条件の下で計算し、後半の0.24ピコ秒では人為的に系の温度を急速に下げ、設定温度に戻した上で、次の粒子入射を行う。

Molecular dynamics simulations of organic polymer dry etching

Masashi YAMASHIRO, Hideaki YAMADA, Satoshi HAMAGUCHI

3 シミュレーション結果

各粒子入射に対するスパッタリングイールドを図2に示す。

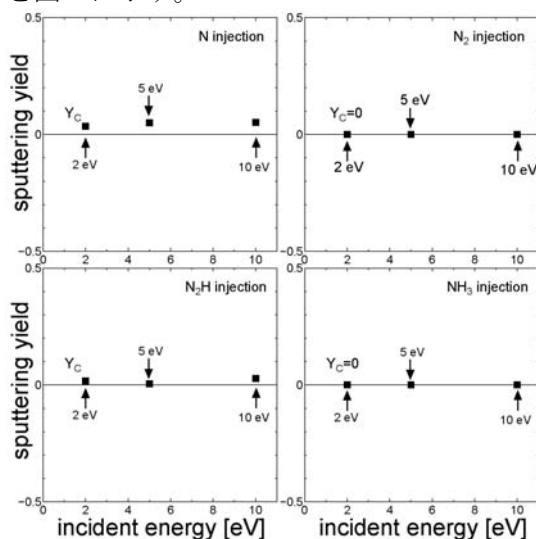


図2 N、N₂、N₂H及びNH₃入射に対するスパッタリングイールド。

この結果で特徴的なことは、N₂とNH₃では全く基板炭素のスパッタリングが起きていない事である。つまり、粒子入射の衝撃による物理スパッタリングは起きていない。しかし、NとN₂Hではスパッタリングが起こっている。特に、質量はほぼ同じであるN₂HとN₂で、一方はスパッタリングされたのに、他方では全くそれが見られないという事は、有機高分子材料の、窒素系ガスによるプラズマエッチングでは、入射粒子のダングリングボンドがうまく基板炭素と結合し、表面に窒化層を作ることが重要であることが推測される。実際、今回我々が得た他のデータからは、NとN₂H入射の場合は、基板表面で入射した窒素が基板炭素と1.5重結合（グラファイトの炭素間と同じ結合）し窒化層を形成していることが示される。従って、有機高分子膜の表面層において、十分な窒素量（窒素原子数/炭素原子数≒1.7）を持つ窒化層が形成されるためには、加速されたイオンによる衝突よりもむしろ、入射粒子がダングリングボンドを持つかどうか、その化学結合性の方が重要であるように見える。そして、一旦そのような窒化層が形成されると、更なる窒素を含む粒子の入射によって基板のスパッタリングが起これ、エッチングが進む。これは、窒素原子の化学結合性に由来する^{6,7)}。つまり、例えば入射粒子が中性ラジカルで入射エネルギーは熱エネルギー程度であっても、有機高分子膜表面の窒化は十分に進み、エッチングが起こる可能性は非常に高いと推測される。

5 結語

有機高分子膜エッチングの進行について、イオン入射が必須であるという実験結果^{1),2)}があるが、今回のシミュレーション結果からは、イオン入射というよりも入射粒子の化学結合性の高さが重要であり、イオンのような高い入射エネルギーは必ずしも十分条件ではないと推測される。その他、窒化膜の形成のメカニズム、及び形成された窒化層のエッチング特性と水素ラジカル入射に対する保護膜としての役割等についてはシミュレーションと実験は良い一致を示している。

「参考文献」

- 1) H. Nagai, et al., “Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N₂/H₂ and N₂/NH₃ plasmas”, J. Appl. Phys. Vol.91, (2002) p.2615.
- 2) H. Nagai, et al., “Plasma Induced Subsurface Reactions for Anisotropic Etching of Organic Low Dielectric Film Employing N₂ and H₂ Gas Chemistry”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42, (2003) p.L212.
- 3) K. Kurihara, et al., “Study of organic polymer thin-film etching by plasma beam irradiation”, J. Appl. Phys. Vol.98, (2005) p.084907.
- 4) K. Ishikawa, et al., “Surface reactions during etching of organic low-*k* films by plasmas of N₂ and H₂”, J. Appl. Phys. Vol.99, (2006) p.083305.
- 5) H. Yamada and S. Hamaguchi, “Numerical analyses of surface interactions between radical beams and organic polymer surfaces”, Plasma Phys. Control. Fusion Vol.47, (2005) p.A11.
- 6) M. Yamashiro, et al., Thin Solid Films, “Molecular dynamics simulations for nitridation of organic polymer surfaces due to hydrogen-nitrogen ion beam injections”, Vol.516, (2008) p.3449.
- 7) 山城昌志、他、「有機高分子膜エッチングにおけるCN膜形成のMDシミュレーションⅢ」、第54回応用物理学関係連合講演会、(2007) 27p-H-7.