

論文の内容の要旨

論文題目 気相・表面反応制御に基づくドライエッチング技術に関する研究

氏 名 森川 泰宏

超大規模集積回路の高集積化、多層化における配線孔・溝作成のためのドライエッチング技術は 100nm 以下の超微細化・高アスペクト比化の要求が今後も益々高まる。そして単なる微細化・多層化だけではなく層間絶縁膜の低誘電率(Low- k)化に伴うエッチング材料の多様化に対応した気相研究が重要である。またドライエッチングにおける表面反応層厚は 1~3 nm 以下と非常に薄い。従ってエッチング反応機構を解明する為には表面反応層の詳細な検討も不可欠である。

フッ素(F)原子・分子と/水素終端 Si (111)表面反応の研究について最初に、XeF₂を用いた F 原子/Si 表面反応初期過程に着目し、XeF₂ のラングミュアー曝露を少量ずつ繰り返し行い、その反応表面を XPS と FTIR-ATR にて「その場」観察を行った。ATR 測定結果からは、SiH に起因する 2083.7cm⁻¹(B₁)ピークの減少と同時に、2087cm⁻¹(B₂)、2090cm⁻¹(B₃)にそれぞれ新たなピークが確認された。B₂、B₃ともに p 偏光のみ観察され、B₁ + B₂ + B₃の総面積は F 曝露 1300L まで殆ど減少しないことから、B₂、B₃ともに F の影響を受けた Si(111)テラス上に 5 度以内の傾斜で垂直に立つ Si-H 結合であることが判明した。XPS 測定結果からは、F 反応初期では F 原子が Si のサブサーフェイスに侵入することを計算結果の一致によって明らかにした。その侵入 F は、F⁻として 5 配位構造を持つモデルを提起した。定量分析の結果、Si と結合した F に加えて未結合 F の存在(F⁰)を明らかにした。その後の高 F 曝露領域ではさらに反応が進み、最終的には「Tree 構造」と呼ばれる、SiF_{x(x=1-3)}からなるフッ化層を形成すると推察した。F 原子の高い反応性により、自己停止反応は困難であることが分かった。次に、F 原子よりも反応性の低い F₂を用いて同じ反応を試みた。ガスとしては F₂(5%) / He を用いた。F₂曝露初期で F 曝露時と同様に B₂、B₃のピークを検出した。

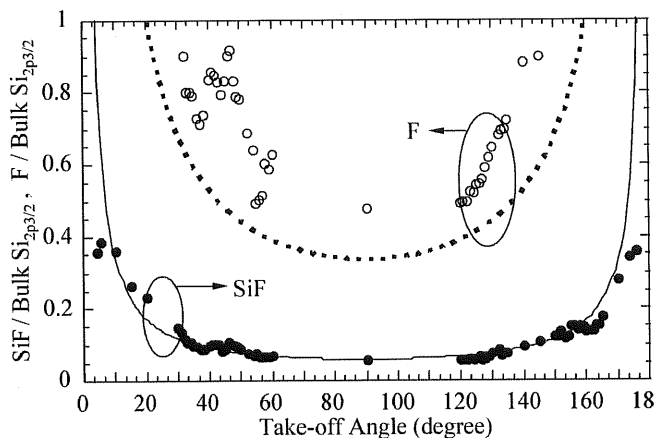


図 1 光電子脱出角度に対する SiF / Si bulk 及び $F_{1s} / Si\ bulk$ 比とシミュレーション結果

さらに、曝露を重ねていき最終的に表面 Si-H 結合は 10^5L で消滅することが分かった。XPS 観察結果から、Si-H 結合の消滅する 10^5L においても SiF_2 や SiF_3 が形成されず、SiF のみが形成される領域が $10^5L \sim 10^7L$ の領域に至っていた。X 線光電子回折 (XPD) 測定とその計算を行ったところ、Si 表面が F で終端されていることに起因することを世界で初めて発見した (図 1)。 $10^5 \sim 10^7L$ の曝露量で Si 表面が Si-F 結合を保つことから、この領域で F/Si 自己停止反応が起こっていることを

世界で初めて明らかにした。次に、イオン照射による F 化 Si 層の除去の可能性を見極めるため、F 原子終端 Si(111) 表面へ低エネルギー Ar^+ イオン照射を行い、SiF 結合除去エネルギーのしきい値を求めた結果、SiF 結合の除去が始まるイオンエネルギーの下限値が約 18eV であることを明らかにした。しかしながら、照射イオンのエネルギーを 22eV にしたときの SiF 結合の脱離量はたかだか約 0.2 分子層であった。このことは SiF 層自体、非常に安定であり、低エネルギーのイオン照射によりこの SiF 層を完全に除去することは難しいことが判明した。F 原子終端 Si(111) 表面を純水に浸すことで表面が薄い酸化膜を形成し、その酸化膜はサブオキシドの少ない平坦な界面を持つ F 含有極薄酸化膜が得られていることが判明した。この膜を 1.5% HF 溶液処理することで再び H 終端 Si(111) 表面が得られたことから、概ね 2 原子層毎のデジタルエッチングに到達したと考えられる。

塩素プラズマ中の負イオン検出と負イオンを用いたエッチング表面反応機構について研究した。正/負イオン照射表面は XPS その場観察にて観察した。ICP 放電の下流領域にて質量分析した結果、正イオンは主に Cl_2^+ イオン、負イオンは主に Cl^- イオンで構成されていることが分かった。正バイアスエッチングにおける高速エッチング反応は電子流入で起こるのではなく、低エネルギー Cl^- 照射下における Si 表面と Cl 原子の反応に因る反応であり、 Cl^- イオンの高反応性を明らかにした。また、 Cl^- のエッチングも基本的にイオン誘起反応であることが分かった。XPS 観察の結果、正/負イオン照射によって形成される Si-Cl 反応層は Cl の打ち込まれたミキシング層であることが分かった。そのミキシング層は、負バイアス時に比べ正バイアス時のほうが薄いことが実験値と計算から明らかにした。

磁気中性線放電 (NLD) プラズマを用いた 1Pa 以下の低圧・高密度プラズマを、エッチングプロセス技術として結び付ける開発を行った。NLD プラズマに最適な SiO_2 エッチングガス種を検討した。プラズマ中のイオン種測定結果から、 C_4F_8 は CF^+ イオンを主として構成しており、 C_3F_8 や HFE-1216 のような直鎖系フロロカーボンガスは、 SiO_2 の主たるエッチャントである、 CF_3^+ イオンを主として構成されていることが分かった。 SiO_2 エッチング特性からは、 C_4F_8 プラズマは C_3F_8 プラズマと比

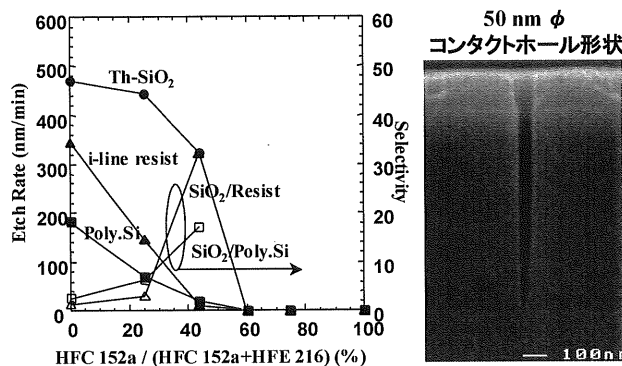


図 2 熱 SiO₂、poly-Si、i 線レジストのエッチング速度と SiO₂/poly-Si、SiO₂/resist の各選択比の HFE-1216 と HFC-152a の混合比依存性(左図)結果から得た超微細孔エッチング形状(右図)

までは、若干のエッチング速度低下はあるものの、微細な 0.1 μm φ パターンまでマイクロローディングフリーで高選択比のエッチングを行うことができた。表面分析の結果、HFC-152a によって堆積するポリマーはエッチングパターン全体に一様に堆積し、その表面は H-C-F 構造であることが判明した。さらにこの H-C-F 膜は 1) 吸着性のポリマーの堆積を抑制する、2) 反応種を効率的にパターン底部に輸送する役割を持った、水素によってパッシブ化された膜であることが分かったとともに、低圧/電子温度、高密度 NLD プラズマプロセスが独自の低圧エッチング機構を持つことを明らかにした。HFE-1216 と HFC-152a の 2 種混合ガスプロセスに微量の酸素添加を行うことによって、孔直径 50nm(図 2 右図)、溝幅 40nm、エッチング深さ 1.0 μm、アスペクト比、18 と 22.5、の超微細パターンのエッチングプロセスを実現した。

次世代低誘電率層間絶縁膜の NLD エッチングプロセス開発とその機構解明についての研究では最初に、100%有機 Low-k のエッチングプロセスにおけるエッチングガス種として O₂, H₂, N₂, NH₃ 等あるいはその混合ガス系の使用を試みた結果、N₂, H₂, NH₃ といった N-H を含むか形成されるガスが非常に有効であることが分かった。N₂ + H₂ プラズマ中のイオン種に着目し異方性形状形成のメカニズムを検討した結果、窒素混合比率が高いとき、イオン種として N₂H⁺ がピークを持ち、最もマイクロローディングが少なく且つ異方性形状が得られることが判明した。その他のイオン種として、N⁺, N₂⁺ も強いイオン電流強度を示した。マイクロローディングの大きい H₂ 混合比 60~100% の条件下では、気相中に N₂H⁺, N⁺, N₂⁺ は殆ど無く、NH_x⁺ と H⁺, H₂⁺ が確認されるのみであることが分かった。異方性形状には N₂H⁺, N⁺, N₂⁺ のイオン種が重要な役割を持つことが判明し、線幅 60 nm の超微細エッチングを実現した。窒素混合比率が高いエッチング条件での XPS 表面分析の結果、異方性形状時における窒素は C-Nsp³ 結合で、等方的形状は C-Nsp² 結合状態であることが判明した。エッチング表面での C-N 結合形成過程はイオン衝撃の弱い場合は異方性条件でもエッチ表面は C-Nsp² であり、イオン衝撃が強くなることで始めて表面に C-Nsp³ が形成されることを明らかにした。これらの結果から、イオン衝撃によって形成された C-Nsp³ がパターン側壁に付着しその安定化した sp³ 結合を持つ保護膜によって異方性エッチングが実現しているとするモデルを考えた。有機膜のディープエッチングではハードマスクの再付着によるピラー残渣が発生することが判明した。この間

べて対レジスト選択比は高いが一方でマイクロローディング現象を引き起こす。HFE-1216 は C₃F₈ よりもエッチング速度は若干低い。CF₃⁺ イオンを主としたプラズマであった。NLD プラズマでは、C₄F₈ のような環状構造を持つガス系よりも解離し易い構造を持つ C₃F₈ や HFE-1216 のような直鎖系フロロカーボンガスの方が適していることが判明した。また、HFC-152a をエッチング添加ガス種として利用することを試みた(図 2 左図)。HFE-1216 への HFC-152a 添加率 ~44%

題解消にはさらにプロセスを低圧化させることが有効であり、0.067 Pa でプロセスを適用することによりハードマスク/有機膜構造の試料に対し平滑なエッチ表面が得られるプロセス開発に成功した。

比誘電率が 2.5 以下の材料として SiO₂ に CH₃ 基が導入されたハイブリッド Low-*k* 材のエッチングプロセス開発を行った。エッチング反応は SiO₂ に比べ複雑でエッチング時に発生するマイクロレンチは単純なバイアスパワー調整だけでは完全には除去できないことが分かった。この問題に対し N₂ 添加によるエッチング表面の窒素反応効果を利用したエッチングプロセスを試みた結果、エッチング時に発生するマイクロレンチの除去に低圧下において成功した。XPS による表面分析の結果、N₂ 添加によってエッチ表面が数原子層レベルで僅かに改質されていることが判明した。この改質層がマイクロレンチを抑制していると考えられる。膜表面が改質されることによる膜ダメージの問題が懸念されたが、N₂ 添加プロセスはむしろ低ダメージの傾向を得、プラズマからの保護膜として膜ダメージの抑制にも繋がるということが判明した。

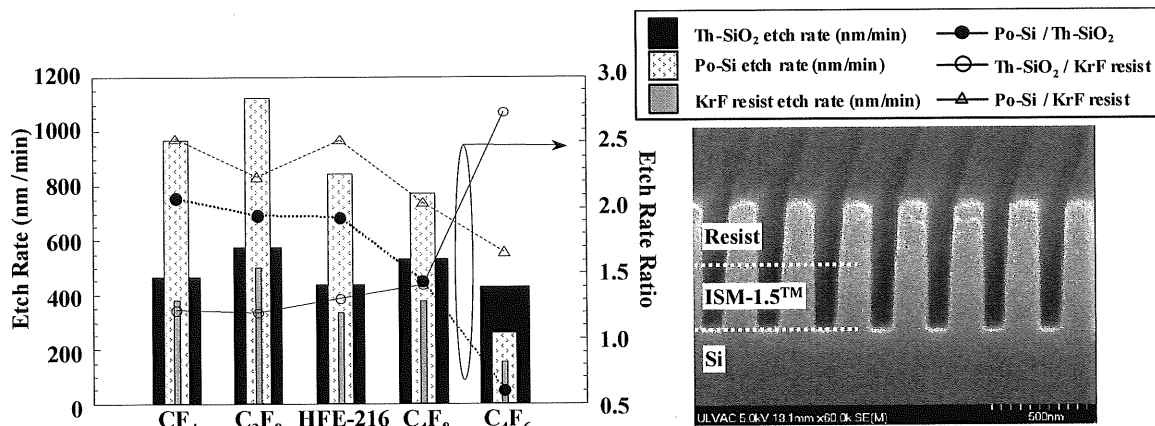


図 3 CF₄, C₃F₈, C₄F₈, C₄F₆ の各単ガスにおけるポーラスシリカ及び SiO₂、レジストの各エッチング特性(左図)と、超微細溝エッチング形状(右図)

比誘電率 $k = 2.0$ 以下の超低比誘電率膜として、多孔質膜 Low-*k* エッチングプロセス開発を行った。多孔質材料は、特にポアサイズが 1~3nm 領域のメソポーラスと呼ばれる多孔質材料はポア自身が吸着サイトとなり選択的に粒子を吸着が起こり、SiO₂ に比べガス種による影響を非常に強く受けることが判明した(図 3 左図)。本研究ではこの現象を表面変性層反応性イオンエッチング (Surfactant layer Reactive Ion Etching) と定義し、エッチング速度の速い C₃F₈ ガスを用いて線幅 100nm の超微細エッチングに成功した。C₃F₈ の代替ガスとしてヨウ素が含有する 2-C₃F₇I ガスを新規エッチングガスとして検討し、レジストのエッチング速度が約半分となる結果を得た。負イオン測定の結果、F⁻イオン強度が非常に弱く、IF_x⁻イオン強度が強く検出され、ヨウ素によって気相中の過剰 F 原子が IF_x として排気除去され、レジストエッチング速度の低下を引き起こしたと考えられる。低膜密度多孔質 Low-*k* の場合、F による膜ダメージは深刻な問題になる為、2-C₃F₇I は非常に有用なエッチングガスであると考えられ、次世代の多孔質材料エッチングガスへの指針を示すことができた。