

論文の内容の要旨

論文題目 ULSI 製造用絶縁膜エッチングに関する研究

氏 名 林 久 貴

高集積化、高性能化が進む半導体デバイスの製造において、絶縁膜の微細加工技術（エッチング）はキーテクノロジーの一つである。本論文は $0.13\mu\text{m}$ 世代以降の半導体デバイス製造における絶縁膜エッチングの課題の内、材料間の高選択性、パターン寸法依存性、照射損傷の除去の点に関し、いくつかの課題を解決したことを示したものである。

第 1 章では、序論として、半導体集積回路の微細化と半導体産業の動向、酸化膜エッチングの課題、本研究の目的と内容、酸化膜エッチング反応機構の概観を述べている。

第 2 章では、従来不可能と思われていた高選択比 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ エッチングを開発し、工業レベルでの適用に初めて成功したことを述べている。絶縁膜同士の選択エッチングである、 Si_3N_4 膜に対する SiO_2 膜の高選択比加工は、製造コストの削減と信頼性向上の両面から切望されてきた。しかし、 CF_4/H_2 プラズマなど、 Si 膜に対して 40 以上もの高い選択比のあるエッチング条件を用いても、 Si_3N_4 膜に対する選択性は 1 程度しかなく、全く新しいエッチング条件を開発す

る必要があった。そこで、フルオロカーボンイオンビームを用いたエッチング種の探索を行うことにより、 CF_2^+ および C_2F_4^+ イオンが $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 選択エッチングに好適であり、実プラズマにてこれらの種を効率よく生成させるには C_4F_8 ガスが好ましいことを明らかにした。また、 C_4F_8 ガスに CO を添加することで、20を超える高選択比エッチングを実現することができ、このプラズマを用いることで、高選択 SAC（自己整合コンタクト）加工を工業レベルで初めて実現した。更に、 CO ガス添加による高選択比発現のメカニズムを明らかにした。 CO ガス流量比が、総ガス流量比の75%を超えると、選択比が急激に増大した。エッチングした Si_3N_4 表面の XPS 分析は、プラズマ中のフルオロカーボンラジカルの C/F 比の増大にともなう、堆積したフルオロカーボン膜の C/F 比の増大を示していた。特に CO ガス比が 75%を超えると、C ラジカル密度の急激な上昇が観察され、これは電子密度の増加と対応していた。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CO}$ プラズマ中の CO の反応機構を C の同位体 ^{13}C から成る CO を用いて調べたところ、 CO は電子衝突解離により C を供給すると共に、直接 $(\text{C})\text{F}_x$ と反応して COF_x を形成し、F を除去することが明らかとなった。C をドーピングした Si_3N_4 膜を用いることで、 Si_3N_4 エッチングにおける C の役割を明らかにした。C は Si_3N_4 エッチング速度を抑制し、 Si_3N_4 表面に堆積するフルオロカーボン膜厚を増加させることが明らかとなった。C はプラズマ照射時に Si_3N_4 表面に C-N 結合を形成し、C-N 結合の増加はエッチング速度の減少およびフルオロカーボン膜厚の増加と対応していた。この結果から、C-N 結合がエッチング速度の減少とフルオロカーボン膜厚の増加をもたらしたと推定した。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CO}$ プラズマにおいて、 CO は Si_3N_4 エッチング速度を抑制する C を供給し、F を除去している。多量の CO 添加はこのような理由で、 Si_3N_4 に対する高選択比を実現しているとわかった。

第3章では、平行平板型プラズマにおける C_4F_8 解離機構について述べている。まず、解離機構を調べるために、最先端のプラズマ診断手法を用いて電子、中性粒子、イオンにわたる広範な計測を行った。 C_4F_8 の電子衝突解離により生成される化学種の密度を電子密度に対してプロットすることにより、 C_xF_y 、 CF_x 、C や F といった順に、分子量の大きなものから分子量の小さなものへと組成が変化していく様子を明らかにした。電子との多数回の衝突を経て、母ガスが逐次に分解されていく様子が理解できた。このことから電子密度を変化させることにより、活性種密度及び組成を制御できることを確認した。いくつものラジカルについて密度を絶対値で確認でき、その生成、損失過程を類推できた。解析として、現状でわかっている限りの様々な解離パスの解離エネルギー閾値、

推定できる解離断面積のオーダー、排気、気相反応による損失や表面反応による損失の速度を考慮し、電子衝突解離過程についての速度方程式解析を行うことができた。この速度方程式解析により、F ラジカルは主に CF_2 の電子衝突解離から生成されており、排気により損失していることが明らかとなった。今回用いた診断手法では、 C_2F_4 の絶対密度や表面損失確率を直接計測できないにもかかわらず、速度方程式解析により密度が CF や CF_3 密度に匹敵することや、 C_2F_4 のプラズマ誘起表面損失のため、電子密度が $1.9 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ のとき、損失確率が 0.1 にまで増大することが明らかとなった。またプラズマ診断及び速度方程式解析に基づき、 C_4F_8 の電子衝突解離過程を推定できた。解離パスの中で、 $\text{C}_4\text{F}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF} + \text{F}$ が主であることが推定できた。

第 4 章では、Si 製反応容器壁に入射するイオンのエネルギーを変化させ、積極的にプラズマと Si 壁を反応させることにより、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ 及び CF_4/Ar プラズマ中の活性種、 CF_x ($x = 1-3$)、Si、SiF、F 密度がどのように変化するかを述べている。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ プラズマの場合、イオンエネルギーを高くすることで CF_x ($x = 1-3$) 密度を減ずることが可能なことが明らかとなった。特に F 密度に関しては、34% 減ずることができた。一方 CF_4/Ar プラズマの場合、 CF_2 に関しては、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ と同程度に減少できたが、F に関しては減少できる量はわずかであった。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ プラズマの場合、F は主に CF_2 から生成するが、 CF_4/Ar プラズマの場合そうではないことが確認された。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ プラズマにおける F 密度の減少は、F の母ガスである CF_2 の減少が原因であり、Si 板を高エネルギーのイオンで照射した際に起こる F と Si との直接的な反応により生じているのではないことが明らかとなった。以上のことから、プラズマ中のガスの性質や、電子密度、滞在時間等のプラズマパラメーターをよく理解することが、プラズマ中のラジカルを高精度に制御するために特に重要であることが判明した。

第 5 章では、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CO}$ マグネトロンプラズマを用いた、コンタクトホールでの SiO_2 エッチング速度と穴の底での Si_3N_4 エッチング速度のパターンサイズ依存性について述べている。これらのエッチング速度は、パターンサイズそのものではなく、コンタクトホールのアスペクト比によって決まっていることを明らかにした。次に、微細孔内現象を解明するために、キャピラリープレートを用いたコンタクトホールに見立て、そこを通り抜けてきたイオン電流を計測することから、エッチング速度が高アスペクト比において低下する原因の一つに、イオン電流量の減少があることを初めて実験的に明らかにした。穴の底の Si_3N_4

表面に堆積したフルオロカーボン膜は、平坦な Si_3N_4 表面の堆積膜に比べ F 含有量が高いため、イオン照射に対して脆弱であることがわかった。このため非常に高いアスペクト比においても Si_3N_4 膜がエッチングされてしまうことが明らかとなった。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CO}$ プラズマに微量の酸素を添加することで、アスペクト比が増大しても SiO_2 エッチング速度の減少が抑制され、高アスペクト比のコンタクトホール加工を実現できる事を示した。酸素を添加することにより、穴の底に到達するイオン電流量が増加していることを確認した。このことが SiO_2 エッチングを促進した一因と推定できた。キャピラリープレートを用いて知り得た穴底での反応は、平坦部とは相当にかけ離れていることがわかった。イオン、ラジカルの穴底への輸送機構の理解と制御が、高アスペクト比 SiO_2 エッチングを実現するのに極めて重要である事を明らかにした。

第 6 章では、フルオロカーボンガスの RIE により、Si 基板へ導入されるダメージと、RIE の後処理が Si エピタキシャル成長に対してどのように影響するかを述べている。RIE は Si 表面 2.5nm まで C を含む変質層を形成する。 O_2 plasma 処理のような酸素イオンを用いた RIE 後処理を用いると、Si 基板を RIE 変質層深さ以上に酸化することができる。この後処理により形成された SiO_2 膜はフッ酸処理により完全に除去され、欠陥を含まない良質の単結晶 Si が成長することを示した。一方、もし RIE 後処理が、 O_2 downflow のような酸素ラジカルによる処理であるなら、RIE 変質層の一部しか SiO_2 膜にならず、しかも SiO_2 膜は完全にはフッ酸処理により除去されない。これは、 SiO_2/Si 界面に存在する C が SiO_2 膜および Si 基板中の Si と強く結合しているため、 SiO_2 膜はフッ酸により除去されにくくなっているからである。その結果、成長した Si は多くの転位を含み、表面は凸凹していることが明らかとなった。欠陥の無い、平坦な表面を有する Si をエピタキシャル成長させるためには、Si 基板を RIE により変質された深さ以上、十分深くまで酸化して、フッ酸処理後に SiO_2 膜を残さないことが重要であることを明らかにした。低温で高精度な深さ制御が可能な、 O_2 plasma 処理とフッ酸処理とを組み合わせた、新しい照射損傷除去技術を開発し、これが Si エピタキシャル成長の前処理として有効であることを実証した。

第 7 章では、総括として、以上の研究の要約とともに今後の展望を述べている。