

大規模集積回路における水素に起因した  
プラズマ誘起ダメージ及びプロセス変動制御に関する研究

深沢 正永



# 目次

第1章 序論	1
1.1 LSIの微細化・多様化とプラズマエッチングの課題	／1
1.2 プラズマ誘起ダメージ	／3
1.3 プラズマエッチング時のプロセス変動	／6
1.4 先端 LSI 製造向けドライエッチングで用いられる H 含有ガス	／8
1.5 本研究の目的と内容	／10
参考文献	／14
第2章 評価装置と方法	17
2.1 エッチング装置	／17
2.2 プラズマの計測	／19
2.2.1 発光分光分析 (OES) 及びアクチノメトリ (Actinometry) 法	／19
2.2.2 プラズマ吸収プローブ (PAP)	／20
2.2.3 4 重極型質量分析器 (QMS)	／20
2.2.4 PAPE (Pallet for plasma evaluation) 法	／21
2.3 材料分析	／23
2.3.1 オージェ電子分光法 (AES)	／23
2.3.2 X 線光電子分光法 (XPS)	／24
2.3.3 フーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR)	／25
2.3.4 X 線反射率法 (XRR)	／26
2.3.5 ラザフォード後方散乱分光法 (RBS)	／26
2.3.6 水素前方散乱分析法 (HFS)	／27
2.3.7 分光エリプソメトリー (Spectroscopic ellipsometry)	／28
2.3.8 昇温脱離ガス分析法 (TDS)	／28
2.3.9 透過型電子顕微鏡 (TEM)	／28
2.3.10 接触角 (Contact angle) 評価	／29
2.4 電氣的評価	／29
2.4.1 MOS (Metal-oxide-semiconductor) 構造の容量-電圧 (C-V) 測定	／29
2.4.2 非接触 C-V 法	／31
参考文献	／32

第3章 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> プラズマによる有機 low- <i>k</i> エッチング	35
3.1 はじめに /35	
3.2 実験 /37	
3.3 O <sub>2</sub> 系ガスでの有機 low- <i>k</i> エッチング特性 /39	
3.4 N <sub>2</sub> 系ガスでの有機 low- <i>k</i> エッチング特性 /44	
3.5 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> プラズマでの有機 low- <i>k</i> エッチング特性 /47	
3.6 NH <sub>3</sub> プラズマでの有機 low- <i>k</i> エッチング特性 /53	
3.7 まとめ /55	
参考文献 /56	
第4章 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> プラズマによる low- <i>k</i> エッチングの表面反応制御	59
4.1 はじめに /59	
4.2 実験 /61	
4.3 寸法 (Critical dimension ; CD) の高精度制御 /63	
4.4 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> プラズマ照射による SiOCH 膜の比誘電率上昇 /65	
4.5 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> プラズマ照射による SiOCH の化学構造変化 (膜全体) /70	
4.6 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> プラズマ照射による SiOCH の化学構造変化 (表面) /72	
4.7 SiOCH ダメージの深さ方向分布 /74	
4.8 まとめ /78	
参考文献 /80	
第5章 プラズマ—壁相互作用を考慮した SiN エッチングの変動制御	81
5.1 はじめに /81	
5.2 実験 /84	
5.3 SiN のエッチレート変動 /84	
5.4 エッチレート均一性のばらつき /87	
5.5 SiN エッチングにおける表面反応 /88	
5.6 ラジカル密度の変動 /92	
5.7 高精度エッチレート予測 /93	
5.8 ラジカル空間分布のシミュレーション /96	
5.9 まとめ /99	
参考文献 /101	

第 6 章	SiN <sub>x</sub> :H エッチング特性に及ぼす真空紫外線/紫外線の影響	103
6.1	はじめに /103	
6.2	光照射による増速エッチングと透過光の影響 /104	
6.3	実験 /104	
6.4	光照射による SiN <sub>x</sub> :H 膜の収縮 /107	
6.5	VUV/UV とラジカルの同時照射が SiN <sub>x</sub> :H エッチングに及ぼす影響 /110	
6.6	VUV/UV 照射と SiN <sub>x</sub> :H の相互作用 /112	
6.7	VUV/UV 照射とラジカルの相互作用による SiN <sub>x</sub> :H 表面反応の増速 /116	
6.8	UV 照射が SiN <sub>x</sub> :H/Si 基板界面に与える影響 /119	
6.9	実プラズマからの VUV/UV 光照射による電気特性への影響 /122	
6.10	まとめ /124	
	参考文献 /125	
第 7 章	水素を含有するプラズマによる Si 基板ダメージ	127
7.1	はじめに /127	
7.2	実験 /129	
7.3	H <sub>2</sub> 、Ar、O <sub>2</sub> プラズマで形成された Si 基板ダメージの解析 /130	
7.4	H <sub>2</sub> 、Ar、O <sub>2</sub> プラズマで形成された Si 基板ダメージの希フッ酸による除去 /133	
7.5	HBr/O <sub>2</sub> プラズマダメージの構造解析と in-line モニタリング手法の開発 /135	
7.6	表面酸化層中の O のイオン誘起増速拡散 /136	
7.7	HBr/O <sub>2</sub> プラズマダメージの電気特性評価 /139	
7.8	まとめ /143	
	参考文献 /144	
第 8 章	総括	147
8.1	本論文のまとめ /147	
8.2	今後の課題と展望 /151	
	謝辞	154
	研究業績	156



## 第1章 序論

### 1.1 LSI の微細化と多様化

半導体デバイスは、これまで数十年に渡り微細化に伴う急激な性能向上を実現してきた。半導体デバイスを集積した大規模集積回路（Large scale integrated circuit ; LSI）の微細化の長期的な予測としては、ムーアの法則（Moore's Law）が良く知られている。ムーアの法則では、1.5 年から 2 年で半導体デバイスの集積度等は 2 倍になるという予測を示しているが、その予測に応えるべく各デバイスメーカーは惜しみない努力をつぎ込んできた。その結果、コンピュータ、通信、家庭用電化製品等の高機能化を加速し、世の中の発展に大きく貢献してきた。

技術的な側面では、Dennard 等<sup>1)</sup>の提案したスケーリング則に基づき、MOS トランジスタ（Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor ; MOSFET）の微細化を実現してきた。（上記、ムーアの法則と異なりスケーリング則には開発の時間軸は含まれない。）詳細は、割愛するが、MOS トランジスタのそれぞれの寸法を  $1/K$  にすると、集積度は  $K^2$  になり、各デバイスのスピードは  $K$  倍、消費電力は  $1/K^2$  倍になる。これにより、チップ全体の消費電力を上昇させることなく、集積度・スピードの向上が実現可能になる。

こうした最先端の LSI デバイスを作成するプロセスには、洗浄、イオン注入、熱処理（酸化、拡散）、成膜、エッチング、リソグラフィや、平坦化技術としての CMP（Chemical mechanical polishing）等の工程があるが、それらを 100 工程以上組み合わせる事で LSI デバイスは完成する。その中で、プラズマを用いたドライエッチング工程は微細化を実現する上で最も重要な工程の一つであり、プロセス変動の抑制や、プラズマを使う上で避ける事の出来ないダメージを抑制することが、特に微細化の進んだデバイスにおいて非常に重要な課題となっている。

図 1.1 に ITRS（International Technology Roadmap for Semiconductors）ロードマップ<sup>2)</sup>に基づき作成したマイクロプロセッサの最小加工寸法のトレンドを示す。現在は 32 nm 世代のデバイスが量産されているが、現状でも許容されるプロセスばらつきは 10 nm 以下になっている。更に、トランジスタの形状もこれまでは平面（Planer）型のトランジスタであったのに対し、量産開始が目前である 22 nm 世代のデバイスでは、3 次元トランジスタ構造の FinFET（フィン状のチャネルを用いたマルチゲート型 FET）と呼ばれる新しい構造

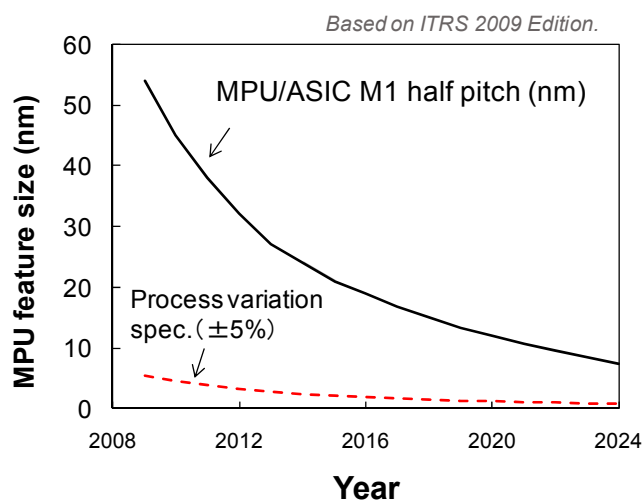


図 1.1 マイクロプロセッサ（Micro processor unit ; MPU）の最小加工寸法のトレンド。  
許容プロセスばらつきは 10nm 以下。ITRS ロードマップ（2009 edition）に基づき作成。

のデバイスが適応されつつあり、こうした新しい構造の微細加工を実現する上でも、ドライエッチングによる高精度化・低ダメージ化技術の重要性が、非常に高まっている。

又、上記微細化も限界に近付きつつある事に加え、それ以上に半導体製造装置の高額化に伴い、半導体デバイスの量産によるデバイス価格の引き下げが出来なくなりつつあるという大きな課題に直面している。このような技術的、経済的な課題が増加している事と、産業界・消費者のニーズとして、エレクトロニクス技術の多様化の要望が強くなってきている事等から、“More than Moore (MtM)”、“Beyond CMOS”という新しい方向への発展を目的としたデバイス研究及び開発が徐々に活発化している。MtM は、機能の多様化を実現するデバイスの総称で、微細化とは異なるアプローチで消費者に対し新たな価値を供給する。例えば、RF 通信デバイス、パワーデバイス、センサー、MEMS 等が MtM の領域に含まれる。更に、Beyond CMOS とは、CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor)とは異なる原理に基づき、性能面でも従来の CMOS を超えるデバイスの創成を意味する。スピンドバイスや分子デバイスがその一例である。

このように、微細化のみならずデバイスの多様化も始まりつつあるが、これら新規デバイスが、従来のムーアの法則に基づく LSI を完全に置き換えるか考えると、恐らく全ての置き換えは不可能であると予想される。すなわち、従来の LSI デバイスを基礎として、MtM や Beyond CMOS の領域のデバイスが「融合」する方向に、今後は進んでいくと考えられる。



この流れは、ドライエッチング技術に関しても同様にあてはまる。これまで、プラズマによるドライエッチング技術は、ムーアの法則に基づく半導体デバイスの微細化をテクノロジードライバの一つとしてとして進展してきた。しかし、今後はその技術を基礎としつつ、更に増加傾向にある新材料や新しい構造に対してエッチング技術を発展させていく必要があり、その重要性がより一層高まると考えられる。

このような技術的なトレンドに対応していくためには、ドライエッチングの基礎的な理解が、より一層重要になる。現在のドライエッチングでは、気相、パターン内輸送、表面反応等の基礎的な理解が、研究レベルでは高まっている。しかし、開発現場や量産工場においては、試行錯誤による経験的なエッチング形状の最適化がまだまだ主流をしめている現状がある。微細化のように同じ構造・材料のドライエッチングを行う際はこれでも対応は出来ていたが、今後の更なる微細化、多機能化に伴う新構造・材料に迅速に対応していくためには、現在よりも、より一層の科学的な理解に基づくドライエッチング技術の高精度化が重要になり、それをデバイスメーカーでも広く活用していく必要がある。

現在の最先端のプラズマエッチングを行う上では、プラズマ誘起ダメージとプロセス変動の抑制が非常に大きな課題となっている。そこで、本論文では特に水素 (H) に着目し、H がダメージ生成やプロセス変動を引き起こすメカニズムを解明する事で、それを抑制する手法を提言する。

## 1.2 プラズマ誘起ダメージ

現在の最先端のプラズマエッチングでは、プラズマ誘起ダメージの抑制が必要不可欠である。プラズマ誘起ダメージは、チャージングダメージ、イオン照射による物理的ダメージ、真空紫外線/紫外線照射ダメージの3つに大別される<sup>3)</sup>。

チャージングダメージ<sup>4)</sup>は、トランジスタのゲートシリコン酸化 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜における、プラズマプロセスに起因した絶縁破壊現象の事であり、20年以上にわたり研究・開発が行われてきた。プラズマプロセスに起因した高電界ストレスがトランジスタの薄いゲート  $\text{SiO}_2$  膜に印加されると、ゲート  $\text{SiO}_2$  膜中に過剰な電流が流れる。その結果、ゲート  $\text{SiO}_2$  膜中で絶縁破壊が発生し、半導体デバイスの信頼性劣化やデバイスの動作不良を引き起こす。チャージングダメージの原因は、(a) プラズマの不均一性<sup>5)</sup>、及び(b) 電子シェーディング効果<sup>6)</sup>の2つに主に分類される。又、配線工程での金属配線長に依存したチャージングダメージとしてアンテナ効果が知られている<sup>6)</sup>。アンテナ効果は、ゲート電極に接続した、電氣的にフローティングの金属配線に電荷が集中する事が原因であり、配線長が長く

なる程劣化する。その抑制の目的で、配線長は、各デバイスメーカーで作成されるデバイスの設計指針である「デザインルール」によって制限される。こうしたデザインルールの徹底により、2000 年以降チャージングダメージに関する報告は学会でも減少した。しかし、未だにデバイスの量産工場では問題となる場合もある。又、ゲート材料として、従来の  $\text{SiO}_2$  に変わり高誘電率 (High- $k$ ) 材料を用いた場合、チャージングダメージ耐性が  $\text{SiO}_2$  と比較して弱くなるとの報告もなされており<sup>7)</sup>、新材料が導入された新しいデバイスでは、再び問題となってくる可能性もある。

プラズマからのイオン照射に起因した物理ダメージは、1980 年代に Oehrlein 等のグループによって、精力的に研究がなされた<sup>8-11)</sup>。Oehrlein 等のグループは  $\text{SiO}_2$  のエッチングに用いられる  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  プラズマに着目し、 $\text{SiO}_2$  膜の下地にある Si 基板のダメージ (Si の原子位置が Si 結晶本来のダイヤモンド構造の位置からずれた状態) を様々な分析手法を用いる事で解析すると共に、ダメージが電気特性に与える影響を評価した。基板に入射した水素 (H) は深さ 20 nm 以上まで Si 基板中に進入する事を確認すると共に、進入した H と、Si 基板中にドーパント (Dopant) として存在するホウ素 (B) が結合する事で B-H ペアを形成し、B を電氣的に不活性化させる事を報告した。

しかし、1980 年代後半以降、物理ダメージに関する報告は減少した。これは、当時のデバイスサイズが、現在の最先端デバイスと比較して非常に大きく、物理ダメージがデバイス特性に与える影響が現在より小さかった為と考えられる。又、1980 年代の後半以降、上述したチャージングダメージに関する研究が活発化し、ダメージ研究の主流がチャージングダメージに移った事も、その要因の一つと考えられる。

しかし、2000 年代以降、再び物理ダメージが注目され始めた。現在の最先端デバイスでは、図 1.1 に示したように 32 nm 世代より小さい寸法のデバイスが研究・開発されている。一方、プラズマ中の H のように質量数が小さいイオンが数 100 eV 以上のエネルギーで Si 基板に入射すると、容易に 10 nm 以上の深さまで進入する。すなわち、イオンの進入深さがデバイスのばらつき許容寸法と同等か、あるいはそれ以上になってきた事を示している。その結果、デバイス特性に与える影響が深刻になり、最先端デバイスを実現する上でその抑制が必要不可欠になっている。

上述したように、同じエネルギーで基板に入射したイオンの進入深さは、質量数が軽い H が最も深くなる事が知られている。すなわち H によるイオン進入ダメージを抑制可能であれば、他のイオン進入ダメージも同様に抑制可能になる可能性が高い。以上のような背景より、本研究では H に着目し、LSI 製造時に課題となる工程でのダメージ生成メカニズ

ムを検討すると共に、その解決策を提言する事を目的とした。

プラズマに起因した真空紫外線（VUV）/紫外線（UV）照射ダメージに関する検討は、1980年代後半に Yunogami 等により報告された<sup>12)</sup>。SiO<sub>2</sub>をSi基板上に成膜したサンプルにプラズマからのVUV光を照射すると、SiO<sub>2</sub>とSi基板の界面に固定電荷が生成される事を報告し、SiO<sub>2</sub>膜中で吸収された高エネルギーフォトンによる電子-正孔対の生成により、固定電荷が生成されるモデルを提案した。

1990年代に入り、Yokogawa等はVUV照射によりSiO<sub>2</sub>膜にE' center ( $\equiv \text{Si} \cdot$ ) と呼ばれる欠陥が生成される事をESR (Electron spin resonance) で確認した<sup>13)</sup>。E' centerはSiO<sub>2</sub>膜中のSiの未結合種の事で、酸素の空孔に電子が捕獲された状態として定義される。又、Tatsumi等も、プラズマから照射されるVUV光をSiO<sub>2</sub>膜に照射すると、SiO<sub>2</sub>表面の希フッ酸での除去レートが速くなる事を示した<sup>14)</sup>。

2000年代に入り、Okigawa等はCCDの(Charge-coupled device) 製造工程におけるVUV照射によりSiO<sub>2</sub>とSi基板の界面に固定電荷が生成され、「暗電流」と呼ばれる光が照射されていない時にも熱励起によって生成される電子(ノイズ成分)の原因となる事を報告した<sup>15)</sup>。

このように、VUV照射ダメージの検討はSiO<sub>2</sub>膜に関する報告が大部分であり、かつその報告例もあまり多く無かった。

2000年代後半になってUchida等により、低誘電率膜の代表的な膜の一つであるSiOCH膜のVUV/UV照射に起因したダメージ及びその評価手法に関する報告がされると<sup>16)</sup>、VUV/UV照射ダメージの研究が急速に活発化した。SiOCHは金属配線間の絶縁膜として用いられる低誘電率膜(low- $k$ )の代表的な膜である。RC遅延と呼ばれる金属配線の抵抗(R)と配線間容量(C)によって決まる回路の信号遅延を抑制する為に、従来のSiO<sub>2</sub>膜に変わり、現在low- $k$ 膜が広く用いられている。low- $k$ 膜にダメージが形成されると、比誘電率の上昇に伴い配線間容量が増加し、回路の信号遅延が発生する。よってその抑制は必要不可欠である。

Uchida等は、プラズマからのイオン・ラジカル・VUV/UV照射の影響を分離する為、PAPE (Pallet for plasma evaluation) と呼ばれる手法を開発した(図1.2)<sup>16)</sup>。この手法を用いる事で、イオン・ラジカル・VUV/UV照射の相互作用等の影響が容易に評価可能になり、この手法の提案もVUV/UV照射ダメージの研究が活発化した要因の一つと考えられる。現在では、low- $k$ 膜以外のダメージ評価にも応用が始まっている。

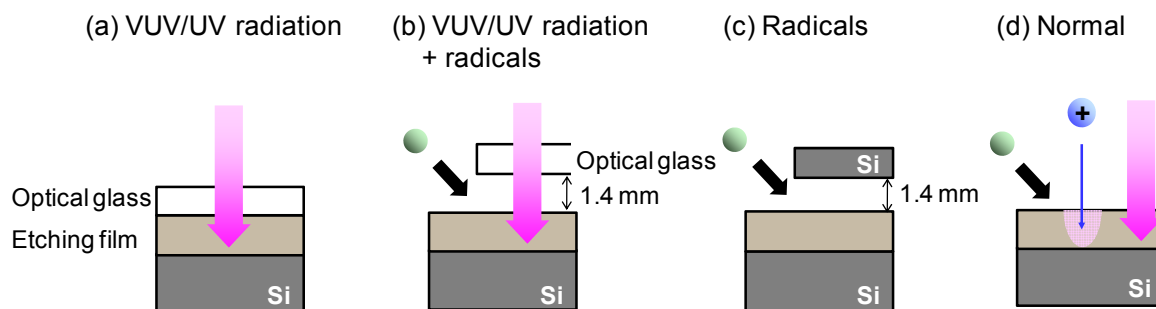


図 1.2 PAPE (Pallet for plasma evaluation)

本研究では、上記 PAPE を用い、H を含有するシリコン窒化膜 ( $\text{SiN}$ ) のエッチングにおける膜変質、及びエッチング反応に及ぼす VUV/UV 照射の影響を評価した。半導体デバイス中には化学量論的 (stoichiometric) に安定な  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜はほとんど使われておらず、大部分のシリコン窒化膜には H が含有される  $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜が用いられている。含有される H の量は成膜方法によっても大きく異なり、プラズマ照射によって H に起因したダメージが発生する可能性が高いと考えられた。そこで、膜中の H の量に着目したダメージの評価を行った。

### 1.3 プラズマエッチング時のプロセス変動

上記ダメージのみならず、プラズマプロセスをデバイス製造工程で使用する上では、プロセス変動の制御が極めて重要である。プロセス変動の抑制は、プラズマプロセスを使い始めた当初から現在に至るまで、量産工場においては最も重要な課題の一つである。

プラズマエッチングにおけるプロセス変動は、全く同じプロセス条件でエッチングしているにも関わらず、エッチレートや形状が異なる事を意味する。例えば、 $\text{C}_x\text{F}_y$  あるいは  $\text{CH}_x\text{F}_y$  プラズマを用いる  $\text{SiO}_2$  や  $\text{SiN}$  膜のエッチングでは、チャンバーの内壁に堆積される CF ポリマーがプロセスの変動要因の一つとなる。特に、一つのプロセスチャンバーを用いて、多数の異なるエッチング条件によってエッチングが行われるため、その条件によって堆積される CF ポリマーの膜厚等が異なる。そういった、チャンバー内壁の状態によりエッチレートの変動が起こる事が報告されている<sup>17,18)</sup>。

デバイスメーカーにおいて  $\text{SiO}_2$  等の絶縁膜のエッチングを行う場合、ロット (通常 25 枚の Si ウェハを 1 組として製品を流動する) 毎にチャンバー内の  $\text{O}_2$  クリーニング処理等を行い、チャンバーのポリマーを除去する。その後、シーズニングと呼ばれるステップで、チャンバー内壁をエッチングと同じ状態にしてからエッチングを行う工夫がなされている。しかし、チャンバー内壁の状態以外にも様々な変動要因があり、長期に渡りデバイス

製造を行うとプロセス変動が必ず発生する。

こうしたプロセス変動の確認は、テストウェハを用いてエッチレートを測定する事で行われる。しかし、多量の装置を扱う量産工場において、毎回テストウェハを用いてエッチレート評価を行う事はコスト面や装置稼働率の面でも非常に大きな課題となっている。

その対策として、プロセス装置からの膨大な装置信号を収集し、その信号データを統計的に解析する事で、テストウェハを用いたチェックを用いずに装置の異常（アラーム）を報告する **Fault detection & clasification (FDC)** という技術が急速に活発化している。こうした研究は以前よりなされており、特に石油化学プラント等で実用化されていた。しかし、半導体の製造工場では、2000年代に入り急速にその導入が活発化してきた。現在では、FDCの進化型として、**Virtual Metrology (VM)** や **Advanced Process Control (APC)** と呼ばれる技術開発が進んでいる。VM は仮想的な計測技術の事を示しており、装置信号データを統計的に解析し、テストウェハを用いずに処理ウェハ全数のエッチレート等の加工特性の予測を行う方法である。VM を更に発展させ、プロセス変動のフィードバック、フィードフォワード制御を行う技術を **APC** と呼ぶ。

VM 等の統計的な予測手法では、現在、その予測精度が向上しない点が大きな課題となっている。その原因は、現在の予測モデルが物理モデルを含まず、純粹に統計解析のみに基づいて作成されている事に起因する。しかし、プロセス変動は、エッチングを支配するイオンやラジカルの数などが変化した結果、引き起こされるものであり、そういった変動を予測モデルに組み込む事で初めて高精度予測が実現出来ると考えられる。

本研究では、従来の装置信号のみの基づく予測の課題を述べると共に、その予測精度の向上手段として、物理モデルを加味した統計モデルを作成する事の重要性を述べた。その結果に基づき、量産工場でのプロセス変動予測技術の今後の方向性を提案した。

特に、プラズマ中に含有される H ラジカルはその反応性が高い事から壁材料の違いによりプラズマ中に存在する量が大きく変動する事が報告されている<sup>19)</sup>。そこで、SiN のエッチングで用いられている  $\text{CH}_x\text{F}_y$  プラズマ中の H がプロセス変動に及ぼす影響について着目した。

上記、1.2 節及び本節に示した背景から、本論文ではドライエッチングの表面反応に着目し、特に、今後のデバイスでも重要になるプラズマ中、あるいは材料中の H がダメージ生成、及びプロセス変動に及ぼす影響について評価を行った。こうした、先端 LSI デバイス向けの研究成果は、今後、アプリケーションが拡大した際にも、そのベースラインとなりうるもので、幅広く応用する事が可能である。

#### 1.4 先端 LSI 製造向けドライエッチングで用いられる H 含有ガス

表 1.1 に現在の先端 LSI デバイスの製造工程で用いられている H を含有するガス系を示す。1.3 節でも述べたが、半導体デバイスのトランジスタ間を接続する配線（Back-end-of-line ; BEOL）工程では、配線抵抗（R）と配線間容量（C）によって引き起こされる信号遅延（RC 遅延）を抑制する為、層間絶縁膜材料として従来の  $\text{SiO}_2$ （比誘電率  $k = 4$ ）に変わり、より低い比誘電率を持つ低誘電率（low- $k$ ）膜を使うのが必要不可欠になっている。その中の一つの材料に、主に C、H、O の組成からなる有機 low- $k$  材料があり、そのエッチングに  $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマが用いられている。

又、現在の露光技術は波長 193nm の ArF エキシマレーザを光源としており、かつ露光装置（スキャナー）の投影レンズとウェハの間に、従来の空気に変えて、屈折率の大きい純水を満たす事で解像度を高める液浸露光技術が用いられている。この ArF リソグラフィに用いられるレジスト膜はプラズマに対する耐性が弱い事から、多層レジストプロセスを用いる事が必須となっている。この多層レジストプロセスの際、ArF レジストでエッチングした薄い  $\text{SiO}$  系のハードマスクで下層の有機膜をエッチングする必要がある（図 1.3）。この有機膜のエッチングガスとして、現在では  $\text{O}_2$  を含むプラズマが用いられる事が多いが、O は C との反応性が極めて高い事から、条件によってはサイドエッチングの課題が発生する。特に微細化が進行した場合、その加工要求精度は数 nm レベルになる為、超高精度の有機膜加工には  $\text{H}_2/\text{N}_2$  等の H 含有プラズマがその有力な候補となる。

一方、多層プロセスによるエッチングマスクの作製は製造コストを高めるものであり、ArF のフォトレジストのみで高選択比加工を行う技術も現在の重要な課題の一つである。

表1.1 先端LSIデバイスに用いられるH含有ガス

エッチングガス	適応プロセス
$\text{H}_2/\text{N}_2$	有機low- $k$ エッチング、多層レジストエッチング
$\text{CH}_x\text{F}_y$ ( $\text{CHF}_3$ , $\text{CH}_2\text{F}_2$ , $\text{CH}_3\text{F}$ )	シリコン窒化膜 ( $\text{SiN}$ ) エッチング
HBr	Siエッチング (特にゲート電極のエッチング)

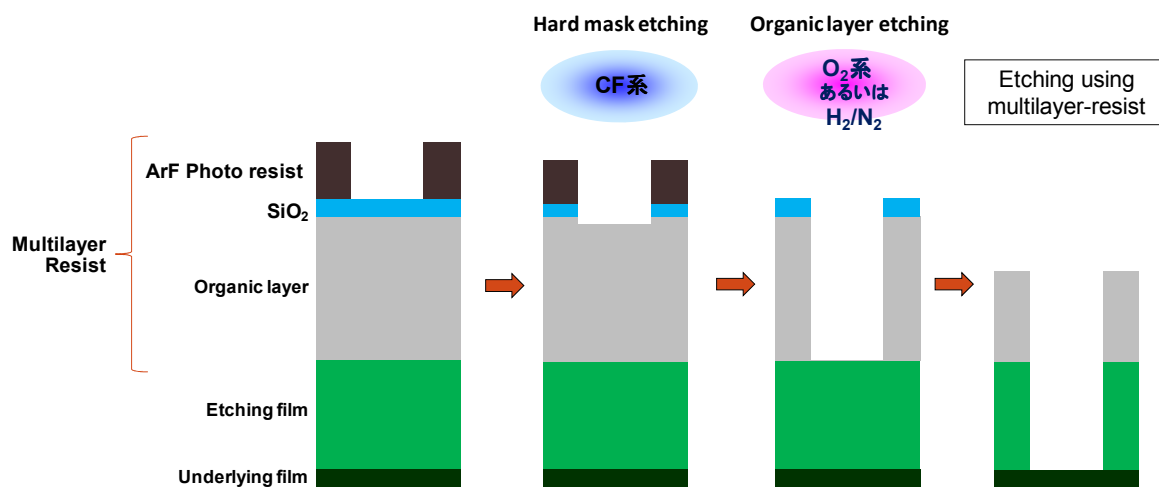


図 1.3 多層レジストのエッチングプロセス

次に、シリコン窒化膜 (SiN) は LSI 製造工程のトランジスタ製造 (Front-end-of-line ; FEOL) 工程のみならず、BEOL 工程においても広く用いられている。SiO<sub>2</sub> や SiN のような絶縁膜エッチングには以前よりフルオロカーボン (CF) 系のガスを用いたプラズマが用いられてきたが、近年、特に SiN のエッチングにおける対 SiO<sub>2</sub> 高選択比加工の目的で、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> や CH<sub>3</sub>F といった H を含有するプラズマが広く用いられている。上記ガスは非常に堆積性が高く、チャンバー壁、SiO<sub>2</sub> 及び Si 上には C-F ポリマーが堆積する。しかし、SiN ではエッチングが進行する事が経験的には分かっており、その詳細なメカニズム解明が切望されている。

1.2 節で述べたように、絶縁膜エッチングに H を含むプラズマを用いた過去の報告では、SiO<sub>2</sub> をエッチングする目的で CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 系のプラズマを用い、その下地の Si に形成されたダメージ層が電気特性に与える影響を報告した例がある<sup>8-11)</sup>。又、SiN エッチングについても、プラズマ中の H が下地の Si 基板に与えるダメージに着目した報告がされている<sup>20-24)</sup>。しかし、SiN のエッチングメカニズムについては、その報告例がほとんど無いのが現状である。

又、プラズマからの H の影響のみならず、膜中の H の影響も非常に重要な課題である。化学気相堆積 (Chemical vapor deposition ; CVD) 法で SiN を成膜する際、反応性ガスとして H を含有する SiH<sub>4</sub> や NH<sub>3</sub> を用いる事が一般的である。その為、10~35 at% 程度の水素が膜中に含有されており、組成的には SiN<sub>x</sub>:H として記載される。すなわち、SiN 膜として

総称で呼ばれているが、実際には化学量論的 (Stoichiometric) に安定な  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜は半導体デバイス中にはほとんど使用されておらず、成膜条件によって組成の異なる  $\text{SiN}_x\text{H}$  膜が用いられている。しかし、膜中の H 含有量によってエッチング特性が変わる為、プラズマからの H の影響のみならず、膜に含有される H の影響を明らかにする事も重要な課題である。

最後に、HBr プラズマは、トランジスタ特性に支配的なゲートのエッチング工程において特にオーバーエッチングステップに用いられている。ゲートエッチングでは、非常に薄い  $\text{SiO}_2$  等のゲート絶縁膜に対し、ゲート電極材料 (poly-Si 等) を高選択比でエッチングする必要があるが、従来用いられてきた  $\text{Cl}_2$  系のプラズマでは選択比が不十分で下地 Si まですき抜けてしまう課題が発生する。しかし、HBr/ $\text{O}_2$  等のガス系を用いる事で、数 nm の  $\text{SiO}_2$  膜でも突き抜ける事無く高選択比な poly-Si エッチングが実現出来る。HBr/ $\text{O}_2$  プラズマを用いた場合、poly-Si のエッチング中は  $\text{SiBr}_4$  等を生成しエッチングが進行するが、下地の  $\text{SiO}_2$  に到達すると、プラズマからの O と  $\text{SiO}_2$  膜中の O の存在により、ゲート  $\text{SiO}_2$  表面に Si-O リッチな Si-O-Br 層が形成される<sup>25)</sup>。結合エネルギーも Si-O > Si-Br の関係となっており、 $\text{SiBr}_4$  が効率的に生成されなくなった結果、 $\text{SiO}_2$  上との高選択比エッチングが実現出来ると考えられる。

しかし、高選択比なエッチングが可能になる一方、ダメージの発生が大きな課題となる。HBr プラズマ中に生成される  $\text{H}^{26)}$  の質量数が小さい為、数 100 eV のエネルギーで基板に照射された H は厚さ数 nm のゲート  $\text{SiO}_2$  膜を容易に通り抜け、 $\text{SiO}_2$  下の Si 基板に非常に深いダメージ層を形成し、トランジスタ特性の劣化を引き起こす。例えば、ダメージ生成によりゲート構造脇のソースドレイン部の抵抗が上昇すると、トランジスタの駆動電流が低下する事が報告されている<sup>27)</sup>。現在は 22 nm 世代のデバイスの量産が開始されつつあるが、次世代の 14 nm 世代以降のデバイスに進行していくと、H イオンの進入深さとデバイスの最小寸法がほぼ同じレベルになる事から、今後その抑制が増々重要になる。

## 1.5 本研究の目的と内容

前節までに述べたように、最先端の LSI を作製する上で、H を含有するプラズマは非常に多く用いられており、その高精度制御は極めて重要な課題となっている。

本研究では、H 含有プラズマに起因したダメージ生成、プラズマと壁の相互作用に起因したエッチレート変動に関わる課題に着目し、これらの生成メカニズムを明確化する事で、その解決を図る事を目的とした。



まず第2章では本研究で用いたエッチング装置、材料解析装置、電気特性評価の概要について示した。特に、本研究は表面反応に注力して解析を行った為、主に材料解析装置について記載する。これらの装置は、表面反応メカニズムを解明する為の手段として用いたものであり、その基本原理については第2章の文中に記載した参考文献を参照されたい。今回の評価を行う上での注意点や、ノウハウ的な要素を主に述べる事とする。

第3章では、有機 low- $k$  エッチングのガス系選択の経緯について述べる。 $k$  値が 3.0 以下の low- $k$  開発は 1990 年代の中頃から開始されたが、ガス系の選択を行う上で様々な検討を行った経緯がある。第4章での詳細な議論を行う前に、 $H_2/N_2$  プラズマが採用されるに至った背景等についてここで説明する。

第4章では、 $H_2/N_2$  プラズマによる有機 low- $k$  エッチングの高精度加工について述べる。有機 low- $k$  のエッチングでは、寸法制御性及び電気的な短絡を抑制する為に、ハードマスク材料との高選択比加工が重要になる（図 1.4）。ハードマスクの上端角部の削れをファセッティング（“肩落ち”と以降省略する）と呼ぶが、この肩落ちを抑制する為の制御指針について定量的に議論する。この肩落ちの影響は、微細化が進行すればする程、大きな問題となる。

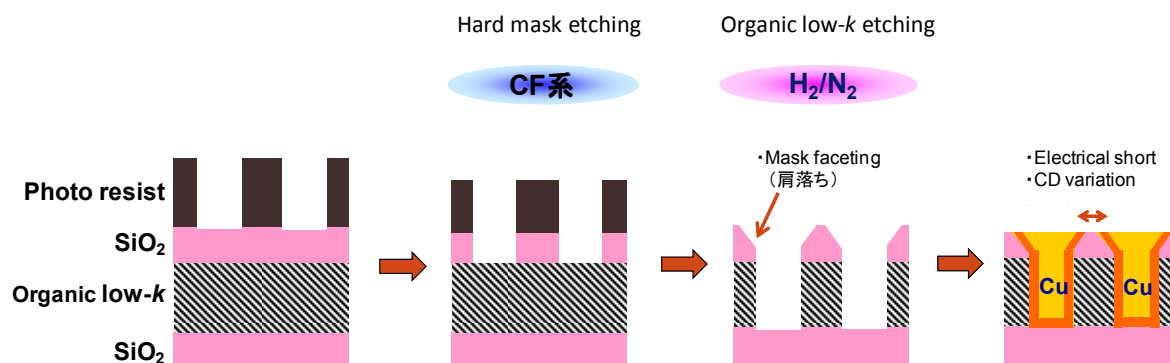


図 1.4  $H_2/N_2$  プラズマによる有機 low- $k$  エッチングの課題

又、層間絶縁膜材料として有機 low- $k$  膜を用いたデュアルダマシン配線を実デバイスに適用する上では、図 1.5 に示すハイブリッドデュアルダマシン（Dual damascene ; DD）構造を用いる事が一般的である。ハイブリッド DD は、トレンチレベルに有機 low- $k$  膜を用い、ビアレベルに  $SiOCH$  を用いる（ $SiOCH$  は low- $k$  膜として最も一般的に用いられる材料）。しかし、上層の有機 low- $k$  膜をエッチングする際、下層の  $SiOCH$  が  $H_2/N_2$  プラズマによっ

てダメージを受ける。そのダメージ生成メカニズムについても第4章で述べる。SiOCHは膜中に  $\text{CH}_3$  基を含有するが、プラズマ処理によって  $\text{CH}_3$  基が減少した層を、以降 SiOCH 膜の“ダメージ”と定義する。例えば、 $\text{O}_2$  プラズマ処理によって Si- $\text{CH}_3$  結合から  $\text{CH}_3$  基が除去されると、その部分に Si-OH 結合が形成されると共に、Si-OH 結合が吸湿を引き起こし、比誘電率を増加させる。

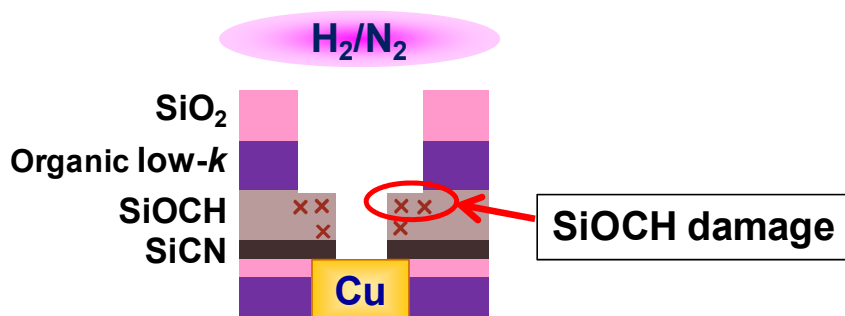


図 1.5 Hybrid デュアルダマシン (DD) 構造での  $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマによる SiOCH ダメージ

第5章では、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  プラズマでの SiN エッチング時のプロセス変動予測技術について述べる。プラズマに H が含まれる場合、H のチャンバー壁での反応がプロセス変動に非常に大きな影響を及ぼす事が報告されている<sup>19)</sup>。そこで、本章では H を含有する  $\text{CH}_2\text{F}_2$  プラズマによる SiN エッチング時のレート変動とチャンバー壁状態の相関を評価すると共に、現在、量産工場で用いられている統計的なプロセス変動予測の高精度化検討を行った。従来の統計的な変動予測モデルは、プラズマをブラックボックスと考え、装置信号のみを数式的に解析する事で変動予測を行っていた。しかし、現状の装置信号のみに基づく変動モデルでは、予測精度に課題があった。そこで、第5章では、従来の統計モデルに、プラズマとチャンバー壁の影響を加味した物理的なモデルを融合する新しいモデルを提案し、今後の高精度予測の方向性の提言を行った。

第6章では、被エッチング材料 (SiN) 中の H 量がエッチング特性に及ぼす影響について評価を行った。エッチング反応はイオンとラジカルのみで議論される場合が多いが、実際のエッチング中はプラズマから真空紫外線 (VUV) や紫外線 (UV) のような高エネルギー光子を含む光が同時に照射される。特に、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  の光学特性は H の含有量や Si-H 結合の量によって大きく変化する。そこで、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  のエッチングに及ぼすイオン、VUV/UV、ラジカル照射の影響を評価すると共に、膜中の H 含有量依存を評価する事で、プラズマか

らの照射光制御の重要性に対する提言を行った。又、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  のように化学量論的に安定な膜でない為、エッチング中に照射されるイオン、VUV/UV 光、ラジカル照射により  $\text{SiN}_x\text{:H}$  の組成が変化する可能性も考えられる。その  $\text{SiN}_x\text{:H}$  の組成が変化した層を“ダメージ”と定義し、エッチング特性のみならず、そのダメージ生成についての評価も行った。更に、光はその波長によっては  $\text{SiN}_x\text{:H}$  を透過し下層デバイスに影響を与える可能性がある事から、透過した光が下層のデバイスに与える影響についても評価を行った。

第7章では、 $\text{HBr/O}_2$  プラズマの Si 基板ダメージ評価と、そのダメージ層が電気特性に与える影響についての評価を行った。 $\text{HBr/O}_2$  プラズマではプラズマ中に H が生成されるが、そのマスナンバーが小さい為、Si 基板に数 100 eV 程度のエネルギーで照射されると、数 nm のゲート  $\text{SiO}_2$  を突き抜けて下層の Si 基板にダメージ層を形成する。Si 原子が Si 結晶構造の格子位置からずれた層を“ダメージ”と定義し、その構造解析、及びダメージが電気特性に及ぼす影響を評価すると共に、その後の後洗浄による除去量を加味したプロセス制御が重要である事を提案する。

第8章では、本研究の成果を総括すると共に、次世代開発に向けての提言を行う。

## 参考文献

- 1) R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. LeBlanc, IEEE Journal of Solid-State Circuits, 9 (1974) 256.
- 2) ITRS 2009 Edition, Exective summary, page 70, Based on Table ORTC-1 ITRS Technology Trend Targets.
- 3) 斧高一, 江利口浩二、J. Plasma Fusion Res. 85, 165 (2009).
- 4) K. P. Cheung, “Plasma charging damage”, Springer-Verlag, London (2001).
- 5) C.T. Gabriel, J.P. McVittie, Solid State Technol., 35, 81 (1992).
- 6) K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 6109 (1993).
- 7) K. Eriguchi, M. Kamei, D. Hamada, K. Okada, and K. Ono, Jpn J. Appl. Phys., 47, 2369, (2008).
- 8) G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, Y. H. Lee, and E. J. Petrillo, Appl. Phys. Lett. 45, 420 (1984).
- 9) G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, J. C. Tsang, Y. H. Lee, and E. J. Petrillo, J. Electrochem. Soc. 132, 1441 (1985).
- 10) J. C. Tsang, G. S. Oehrlein, Ivan Halier, and J. C. Custer, Appl. Phys. Lett. 46, 589 (1985).
- 11) A. Henry, O. O. Awadelkarim, J. L. Lindstrom, and G. S. Oehrlein, J. Appl. Phys. 66, 5388 (1989).
- 12) T. Yunogami, T. Mizutani, K. Suzuki, and S. Nishimatsu, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2172.
- 13) K. Yokogawa, Y. Yajima, T. Mizutani, S. Nishimatsu, and K. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 2265 (1990).
- 14) T. Tatsumi, S. Fukuda, and S. Kadomura, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2175 (1994).
- 15) M. Okigawa, Y. Ishikawa, and S. Samukawa: J. Vac. Sci. Technol. B **21** (2003) 2448.
- 16) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, J. Appl. Phys. 103, 073303 (2008).
- 17) T. Tatsumi: Appl. Surf. Sci. 253, 6716 (2007).
- 18) M. Schaepekens, R. C. M. Bosch, T. E. F. M. Standaert, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook: J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2099 (1998).
- 19) K. Oshima, T. Tatsumi, K. Nagahata, and K. Shinohara, presented at AVS 52nd Int. Symp. & Exhib., 2005, PS-FrM2.

- 20) Y. Nakamura, T. Tatsumi, S. Kobayashi, K. Kugimiya, T. Harano, A. Ando, T. Kawase, S. Hamaguchi, and S. Iseda, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 1062.
- 21) T. Kimura, K. Kugimiya, T. Ohchi, K. Fuke, T. Kataoka, T. Tatsumi, and Y. Kamide, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 1068.
- 22) S. Ogino, K. Yonekura, Y. Miyagawa, N. Fujiwara, Proceedings of International Symposium on Dry Process, Tokyo, Japan, 6-2 (2008) p.255.
- 23) K. Katahira, M. Fukasawa and S. Kobayashi, T. Takizawa, M. Isobe, and S. Hamaguchi, K. Nagahata and T. Tatsumi, J. Vac. Sci. Technol. A 27 (2009) 844.
- 24) T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A 29 (2011) 050601.
- 25) V. M. Donnelly and N. Layadi, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1571 (1998) .
- 26) K. Kwon, A. Efremov, Y. Ham, N. K. Min, H. W. Lee, M. P. Hong, and K. Kim: J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 11.
- 27) Koji Eriguchi, Yoshinori Nakakubo, Asahiko Matsuda, Yoshinori Takao, and Kouichi Ono, IEEE Electron Device Lett., 30, 1275 (2009).



## 第2章 評価装置と方法

### 2.1 エッチング装置

本論文の研究では、主に 2 周波励起容量結合型 (Capacitively coupled plasma ; CCP) エッチング装置を用いた。平行平板型とも呼ばれるように、装置内に平行に配置された電極によって構成されている。最も一般的なエッチング装置であり、その報告例は非常に多いので、CCP の放電機構の詳細等については参考文献を参照されたい<sup>1)</sup>。旧来の CCP 装置は、RF 電源を片方の電極に設置し、もう片方を接地電極とする方式が一般的であった。しかし、最新の量産用のエッチング装置では、RF 電源を 2 個、ないしは 3 個用いる方式が一般的である。

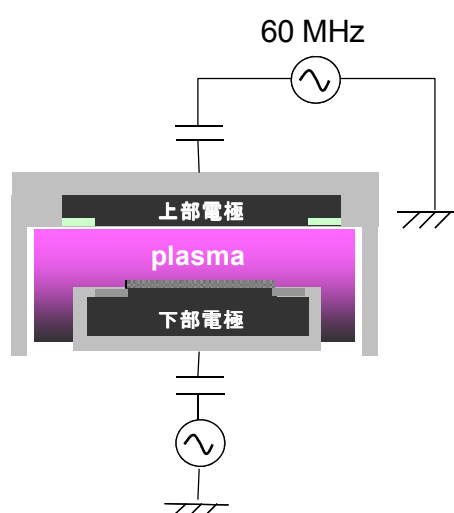


図 2.1 2 周波励起 CCP エッチング装置概略図

図 2.1 に本論文で主に用いた 2 周波励起の CCP 装置の概略図を示す。上部電極には 60 MHz の RF 電源を用い、下部電極の RF 電源として、絶縁膜のエッチングには 2 MHz、Si のエッチングには 13.56 MHz の電源を用いた。このように上部・下部の周波数を大きく変える事で、主に上部電極がプラズマ生成に寄与し、下部電極でウェハへのイオンの入射エネルギーを決定する事が可能になり、両者の独立制御を実現している（厳密には、多少の相互作用はあり、より上下電極の周波数の近い 60/13.56 MHz の装置の方がその影響は大きい）。

上部電極、及びチャンバー側壁の温度は 60℃に設定した。又、ウェハは静電チャックにより 20℃の温度に設定された下部電極に固定した。下部電極とウェハ間の熱接触を良好に取るために He 気体の熱伝導を用いている。プラズマ処理中は、ステージ上に刻まれた微小な隙間に He を 10-35 Torr の圧力になるように流した。He 圧力はウェハ中央部と周辺部で独立に制御可能である。例えば、プラズマ密度の動径方向ばらつき等によりエッチレートの面内均一性が悪い場合、故意にウェハ内部と外周の温度分布を不均一にする事で、エッチレートの面内均一性を改善（補完）する事も可能になっている。

第4章においては、ウェハに入射するイオンエネルギー分布関数（Ion energy distribution function ; IEDF）の違いが、加工形状へ及ぼす影響について評価を行った。下部電極に印加する RF 電力の周波数を変える事で IEDF の制御を行った。IEDF はモンテカルロ計算によって求めた。この場合は、図 2.2 に示す 3 周波印加型の CCP 装置を用いた。

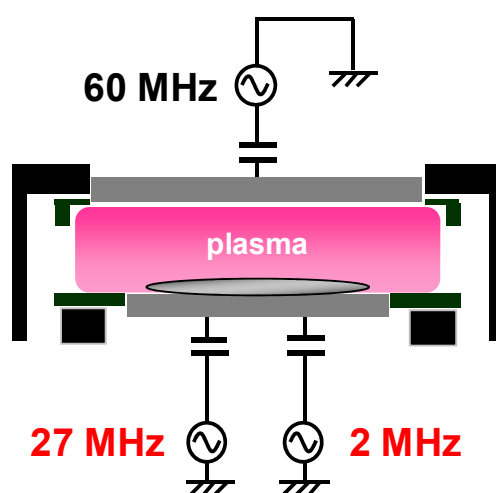


図 2.2 3 周波励起 CCP エッチング装置概略図

上部電極に、60 MHz の RF 電力を印加する事は同じだが、下部電極に 27 MHz あるいは 2 MHz のどちらか、あるいは両方の RF を重畳させる事も可能で、それにより多彩な IEDF の制御が可能になる。本論文では、同一電極への RF 重畳は行わなかったが、下部電極のみに 3 周波を重畳可能な装置も量産工場で用いられはじめており、詳細な IEDF 制御が開始されている。

又、本論文では用いなかったが、最新の CCP 装置では上部電極に DC 電源を接続し RF と DC を重畳する装置の報告もなされている<sup>2)</sup>。この装置では、上部電極に衝突したイオ



ンにより生成される2次電子が上部電極近傍のシースにより対向（下部）電極に向けて加速され、高エネルギー電子がウェハに照射される。これにより、チャージングダメージの一種である電子シェーディングの抑制が出来る可能性がある事が示唆されている<sup>2)</sup>。又、電子ビーム照射によりウェハ上のレジスト表面を硬化させる事で、高選択比加工を実現する事が可能であると報告されている。

それ以外に、第3章において、高密度プラズマソースの一つである、ECR（Electron cyclotron resonance）プラズマや、ヘリコン波プラズマ（Helicon-wave excited plasma）エッチング装置も用いたが、第3章の実験結果については装置に依存する事は無く、CCP装置でエッチングした場合も、（絶対値は異なるが）同様の傾向の結果が得られると考察される。ECRやヘリコン波エッチング装置の詳細に関しても、参考文献を参照されたい<sup>1,3)</sup>。

## 2.2 プラズマの計測

### 2.2.1 発光分光分析（Optical emission spectroscopy ; OES）及びアクチノメトリ（Actinometry）法<sup>1)</sup>

OESはプラズマエッチングにおける最も基本的な測定であり、プラズマ内での電子衝突により励起した元素のエネルギー緩和過程で生じる、原子及び分子に固有のエネルギー準位差に対応する波長の光を分光する手法である。現在の先端LSIの量産装置（エッチング）では、そのほとんどの装置で装備されており、主にエッチングの終点検出（End point detection ; EPD）に用いられる。通常のモニタリング波長範囲は200-800 nmの範囲であり、波長200 nm以下のVUV領域の測定が出来ない課題がある。VUV領域の測定には、真空紫外発光分光器が別途必要になる。

OESの課題はその定量性に乏しい事にある<sup>4)</sup>。その理由の主な原因の一つとして、発光強度がプラズマ中の電子エネルギー分布（Electron energy distribution function ; EEDF）に依存する事が挙げられる。例えば、測定対象とするラジカル密度が一定でも、電子密度・電子温度により強度が大きく変化する。ここで、ラジカルとは不対電子（通常は2個1組で軌道上を回転しているはずの電子が電子衝突等によって1つしかなくなっている状態）をもつ化学活性種（原子、分子）である。ラジカルは非常に反応性が高いという性質を持っている。

上記、EEDFによる発光強度変動を抑制し、近似的にラジカル密度を推定する目的で、アクチノメトリー法が考案された。エッチングで用いられる反応性ガス中にエッチング特

性に影響を与えない程度に微量の He、Ar、Xe 等を添加し（トレーサーガスと呼ばれる）、トレーサーガスの発光強度 ( $I_T$ ) と所望の元素の発光強度 ( $I_d$ ) 比を取る事で、元素の密度は大まかには  $I_d / I_T$  に比例し、EEDF に起因した変動要因を除外出来る。よって、この変化をモニタリングする事で、元素密度の相対変化を予測出来る。本論文では、フルオロカーボンプラズマによる SiN エッチング中の H 量の変動評価等にアクチノメトリー法を用いた。

## 2.2.2 プラズマ吸収プローブ (Plasma absorption probe; PAP)<sup>5)</sup>

PAP は絶縁体からなる管の中に同軸ケーブルを挿入した形で構成される。同軸ケーブルをネットワークアナライザーに接続しマイクロ波信号を印加する。ここで、絶縁体内部は大気雰囲気となっている。周波数掃引しながらマイクロ波信号をプローブ先端に送り、共鳴吸収が起こる周波数を測定する事で、局所的なプラズマ密度の測定が可能となる。特徴は、電子密度の空間分布測定が可能な事と、絶縁性のデポジションの影響が少ない事が挙げられる。従来用いられてきたラングミュアプローブ法では、デポジションの多い反応性プラズマ中にプローブを挿入すると、金属プローブ表面が絶縁性の膜で覆われてしまい、測定出来ない課題があった。しかし、PAP ではデポジションのあるガス系でもあまり影響を受ける事無く測定する事が出来る。本論文では、PAP で測定したチャンバー中心部のプラズマ密度の値を用いた。

近年は、非常に小さく、かつプラズマにほとんど影響を与えないプローブ等が開発されており、量産装置にも取り入れていきたいと考えている。量産工場の装置に、これまで装備されていなかったプローブ等の新規設備を導入する場合、プロセス変動に与える長期的な安定性等を詳細に評価しない限り導入は難しいのが現状である。しかし、現在のブラックボックスのプラズマを扱って極限的な微細加工を続けていくには限界があり、デバイスメーカーのエンジニアは、こうした計測技術を「あたりまえ」の技術として装置に装備していけるように今後は取り組んでいく必要がある。

## 2.2.3 4重極型質量分析器 (Quadrupole mass spectrometer ; QMS)<sup>6)</sup>

4重極質量フィルター中の通過イオンの電荷質量比 ( $m/e$ ) に基づき、イオン種の質量フィルタリングを行う装置を QMS と呼ぶ。本論文では、市販されている Hiden 社の QMS を用いた。チャンバー側壁に  $\phi 0.15 \text{ mm}$  のオリフィスを介して QMS を接続した。本研究では、中性粒子の測定時に使用する電子衝突によるイオン化は実施せず、プラズマ中のイオン種を直接サンプリングして計測した。今回は実施しなかったが、HBr 等の腐食系ガスの

評価を行う際は、分析器内部の腐食等にも注意する必要がある。

又、より高度な使用法として、中性ラジカルをモニタリングする手法の一つである出現電位質量分析法（Appearance mass spectroscopy ; AMS）<sup>7)</sup> がある。これは、分子ガスの解離イオン化が起こる過程と所望のラジカルイオン化の生成の閾（出現）エネルギー差を利用する事で、ラジカルからの信号のみを検出する手法である。AMS は本研究中では用いなかったが、ラジカル計測を行いたい場合は非常に有益な手法の一つである。

#### 2.2.4 PAPE (Pallet for plasma evaluation) 法<sup>8-10)</sup>

プラズマからの発光の影響の中で、特にエネルギーの高い真空紫外/紫外線（Vacuum ultraviolet/ultraviolet; VUV/UV）照射の影響を評価する際、従来の方法では UV 光源等を使用してその影響を評価する例がほとんどであった。しかし、UV 光源では実プラズマと同じ発光強度・スペクトルでの評価を行う事が不可能であり、実プラズマからの VUV や UV 光の影響を評価する技術が強く望まれていた。こうした背景から、図 2.3 に示す PAPE (Pallet for plasma evaluation) 法を開発した。材料上に直接平板の光学ガラスを配置する事で[図 2.3(a)]、プラズマからの光の影響のみを評価し、サンプルとレンズの間に隙間を空けて配置する事で VUV/UV 照射とラジカル相互作用を評価出来る[図 2.3(b)]。又、Si 基板をサンプルから隙間を空けて配置する事で、ラジカルのみ影響を評価し[図 2.3(c)]、通常のエッチングの状態[図 2.3(d)]との比較を行う事で、プラズマから照射されるイオン、ラジカル、VUV/UV の影響を分離出来る。又、光学ガラスの種類を変えてその透過波長を変更する事で、波長依存の評価も可能になる。

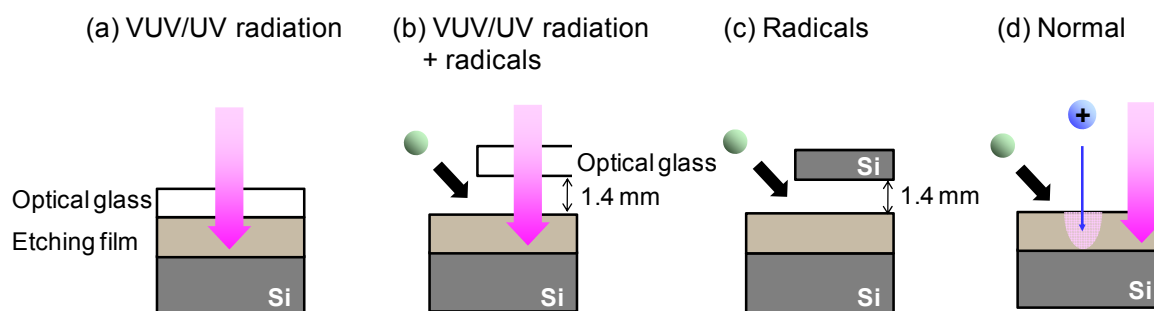


図 2.3 PAPE (Pallet for plasma evaluation)

PAPE を用いて評価する上で、本論文で用いた $\phi 25$  mm のレンズ下にラジカルが均一に拡散し、測定再現性が十分得られるか懸念があった。そこで、事前に確認を行った。

図 2.4 に、Si 基板をサンプル上に配置し [図 2.3 (c)]、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$  プラズマ中でのラジカルのみによるプラズマ処理を行った後の、Si 基板下での  $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜厚の分布を示す。測定は、2 mm ステップで行った。このように、レンズ下での  $\text{SiN}_x\text{:H}$  の膜厚の均一性は非常に良く、ラジカルの影響の評価に用いる事に問題ないと判断した。

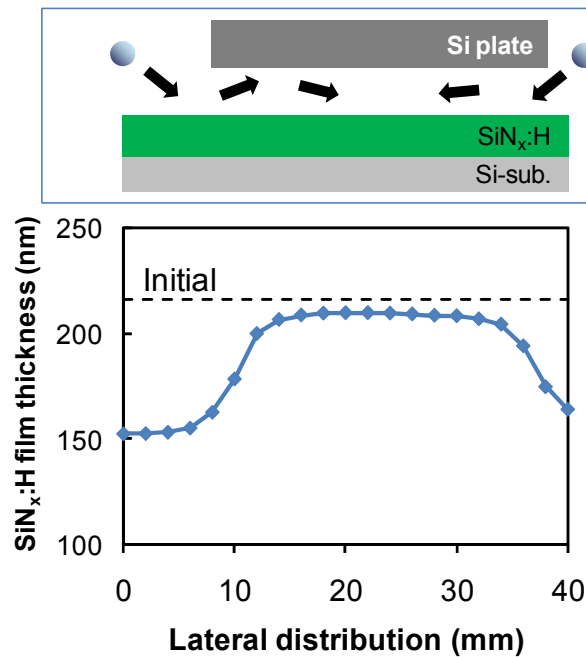


図 2.4 Si 基板下での  $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜厚の均一性 ( $\text{CF}_4/\text{O}_2$  プラズマ)

もしエッチレートがラジカル供給律速で決まっている場合、実際に測定を行う Si プレート中心付近においても、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  のエッチレートに勾配が生じる懸念があった。しかし、今回の結果は Si プレート中心付近ではエッチレートは均一であることから、ラジカルと  $\text{SiN}_x\text{:H}$  の反応が表面反応律速で決まっている事を示している (Si プレート端において急激にエッチレートが速くなるのは、斜入射イオンの影響と考察される)。Miyata 等<sup>11)</sup> はフルオロカーボンプラズマのアフターグロー領域での  $\text{CF}$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3$ 、及び  $\text{C}_x\text{F}_y$  のチャンバー壁での付着確率 (sticking probability) の評価を行い、それぞれ、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $6 \times 10^{-5}$ 、 $2 \times 10^{-3}$ 、 $\sim 4 \times 10^{-3}$  である事を報告している。付着確率は、(ウェハに付着した粒子数) / (ウェハに照射された粒子の総数) で定義される。又、Izawa 等<sup>12)</sup> は低イオンエネルギー照射下での評価を行い、

C<sub>x</sub>、F、及びCF<sub>x</sub>の付着確率が、それぞれ0.5、0.07、0.04である事を報告している。図2.4の実験は、Miyata等の報告のように、イオン照射の無い状態での実験であり、付着確率が非常に低い事から、表面反応律速で反応が起こり、均一なエッチレートが確保できているものと考えられる。

いずれにせよ、PAPEの検討を行う上で、Siプレート端からの距離が約6 mm以上の個所で測定を行えば、十分な均一性が確保できている事を確認した。

## 2.3 材料分析

### 2.3.1 オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy ; AES) <sup>13)</sup>

固体表面に電子線を照射する事で放出されるオージェ電子の電子エネルギー分布を測定する事で、試料表面（深さ数 nm）の構成元素の種類と量を調べる事が出来る。検出深さは、“脱出深さ (escape depth)” と呼ばれる電子の平均自由行程  $\lambda$ （電子がエネルギーを失わないで移動できる距離）で決まっている。エネルギーが数 10 eV～3 keV 程度の、AES の測定で用いられる電子の  $\lambda$  が数 nm レベルと非常に小さいので（図 2.5；参考文献 <sup>13)</sup> より抜粋）、表面付近の観察が可能になる。厳密には材料によって脱出深さは異なるが、教科書等ではユニバーサルカーブとして扱われる場合が多い。図 2.5 中に黒丸で示したプロットは様々な材料中での電子の脱出深さを示しているが、大まかにはユニバーサルカーブとして表す事が出来る。図 2.5 の縦軸 ( $\lambda_m$ ) の単位は単分子層 (monolayer) で記載されているが、これを nm の単位に変換した脱出深さ ( $\lambda_n$ ) は、

$$\lambda_n = a\lambda_m \quad (2.1)$$

で記載される。式 (2.1) において単分子層膜厚  $a$  (nm)は下式で与えられる。

$$a^3 = \frac{A}{\rho n N} \times 10^{24} \quad (2.2)$$

ここで、 $A$  は原子量又は分子量、 $n$  は分子中の原子の個数、 $N$  はアボガドロ数、 $\rho$  は膜密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) を示す。上式を用いる事で、nm の単位に変換可能となる。

照射する電子線を細く絞ることで数 10 nm の微小部の測定も可能になる。微小領域の AES 測定を特に  $\mu$ -AES と呼ぶ。今回、 $\mu$ -AES を有機 low- $k$  エッチング後の Via ホール側壁

の組成分析に用いた（第3章）。

パターン側壁の組成分析手法としては、AES 以外には TEM-EELS (Transmission electron microscope- Electron energy loss spectroscopy) を用いる手法や、あるいは角度分解 XPS (Angle-resolved XPS) をパターンサンプルに用いて評価する方法<sup>14)</sup>等がある。

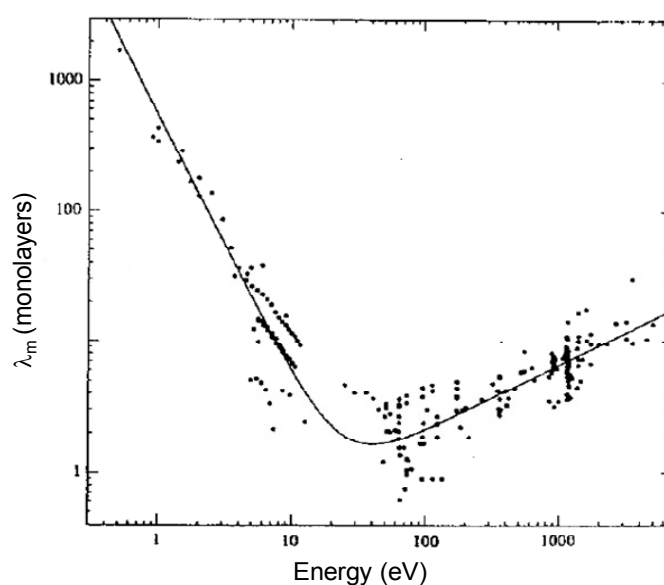


図 2.5 物質中の電子の平均自由行程のエネルギー依存。λは脱出深さ (escape depth) と呼ばれる<sup>13)</sup>。

### 2.3.2 X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)<sup>13,15,16)</sup>

前節で示した AES が電子照射により放出されるオージェ電子のエネルギー分布を評価するのに対し、XPS は X 線照射によって外部に放出された励起電子(光電子)の運動エネルギー分布と強度を測定することによって、材料の元素組成や各元素の結合状態を評価する事が出来る。図 2.5 に示したように、10～1400 eV 程度のエネルギー範囲にある、XPS 測定で一般的に用いられる電子の材料中での平均自由行程は数 nm である事から、AES 同様、表面数 nm の評価が可能である。XPS の大きな特徴の一つに化学シフト (chemical shift) の存在が挙げられる。同じ元素・準位の測定スペクトルでも、その元素の化学結合状態の違いにより化学シフトが生じる。それにより結合状態の評価が可能になる。それ以外の特殊な使用法として、エッチングの分野では、光電子の C-F ポリマー中の脱出深さを仮定する事で、エッチング材料上の C-F ポリマーの膜厚評価等にも使われる場合がある<sup>17,18)</sup>。例

例えば、Si 基板上の CF ポリマー膜厚の評価を行う場合、CF ポリマー有無での Si (2p) (結合エネルギー：100-110 eV)の強度の違いから CF ポリマー膜厚を求めるが、この時の Si (2p) 光電子の脱出深さは約 3.0 nm と仮定すると報告されている。

### 2.3.3 フーリエ変換型赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy ; FT-IR)

赤外線を材料に照射すると、材料を構成している原子の振動に相当する赤外線が吸収されるため、その吸収量によって材料の構造を評価出来る。その手法を FT-IR 法と呼び、分子構造の評価に最もよく用いられている手法の一つである。主に、第 4 章に示した low- $k$  SiOCH のダメージ評価等に用いた。まず、リファレンスとして Si 基板のみの FT-IR スペクトルを取得し、引き続き SiOCH/Si 基板のスペクトルを取得する。その両者の差分を取る事で、SiOCH のみのスペクトルを得る事が出来る。しかし、SiOCH の膜厚が数 100 nm しか無いのに対し、Si 基板の厚さは約 725  $\mu\text{m}$  もあることから、取得した FT-IR スペクトルのほとんどは Si 基板のスペクトルとなる。よって、リファレンス Si 基板と SiOCH を成膜した Si 基板の膜厚等が異なると、その差分が SiOCH のスペクトルに加わる事になる。その差分を極力減らすために、リファレンスとして用いた Si 基板と SiOCH を成膜した Si 基板は同じロット内の Si 基板を用いるように注意した。

又、SiOCH 膜の膜厚が薄いと、Si 基板の違いによる影響が非常に大きくなる為、SiOCH 膜は可能な限り厚く成膜する事が望ましい。しかし、プラズマによるダメージ層は表面から 100 nm 以下程度の領域に存在しているため、SiOCH の膜厚が厚くなるとダメージを受けていない膜からの信号が大部分となり、ダメージ層部分の詳細な評価が困難となる懸念があった。そこで、本研究では膜厚 160 nm の SiOCH を用いた。測定の際は Si 基板の違いの影響が出ないように、細心の注意を払った。

その他、FT-IR 法的一种として、試料表面を評価する全反射法 (Attenuated total reflectance ; ATR) もある。FT-IR 法は膜全体の評価を行う手法だが、ATR 法は、表面の評価を行いたい場合に有効である。

### 2.3.4 X線反射率法 (X-ray Reflectometer ; XRR)

X線を試料に対し非常に浅い角度で入射すると全反射を起こすが、薄膜表面や界面で反射したX線が干渉する。全反射X線プロファイルの入射角度依存性を評価する事で、薄膜の密度、膜厚、ラフネスの評価が可能になる。解析は、得られた波状のプロファイルの周期、強度がよく合うように、各材料の3つのパラメータ（密度、膜厚、ラフネス）をフィッティングして行う。積層数が多いとフィッティングの難易度が上がるので注意を要する。本研究では、Si上に堆積したSiN膜の密度評価にXRRを用いた。XRR以外の密度の測定法としては、後述するラザフォード後方散乱法がよく知られているが、XRRの方が直接的に密度を測定する手法である事から、その精度は高いと判断される。よって、本論文ではXRRで評価した密度の値を採用した。

### 2.3.5 ラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford backscattering spectrometry ; RBS) <sup>16)</sup>

数100 keVから数MeVの高エネルギーイオン（主に $\text{He}^+$ ）を照射し、試料中の原子核との弾性散乱により $\text{He}^+$ が後方散乱される。RBSでは後方散乱イオン（ $\text{He}^+$ ）のエネルギースペクトルを測定する。このエネルギー値から原子核の質量数を、エネルギーロスから深さ方向分布を求める事が出来る。今回は、主に材料（例えば第6章で述べる $\text{SiN}_x\text{:H}$ 膜）の組成比の計測にRBS法を用いた。ただしH量の定量化はRBS測定では困難であるので、Hを含めた組成比の計測には後述する水素前方散乱分析法（HFS）を合わせて実施した。

ドライエッチングの、例えばエッチイールド等の測定には、材料の化学結合状態よりも、密度と組成比が重要である。Ito等は、Siの結晶性がエッチイールドに及ぼす影響を評価した<sup>19)</sup>。まず、通常のSi基板と、 $\text{H}^+$ イオン照射によってSi基板の結晶を故意に乱した試料を作成した。その後、両方のサンプルに $\text{Cl}^+$ ビーム（500 eV）を照射し、両者のエッチイールドの比較を行い、化学結合状態がエッチングイールドに与える影響を評価した。その結果、両者のエッチイールドの値はほぼ一致する結果となった。比較的高いエネルギーのイオンを照射した時のエッチイールドは基板の化学結合状態には依存せず、ほぼ組成と密度で決まっている事を示唆しており、材料の組成評価の重要性を示している。これは、化学結合エネルギーが通常10eV以下なのに対し、イオンの入射エネルギーは一桁以上大きい事を考えると妥当な結果であると判断される。

又、第7章のイオン照射によるSi基板の物理ダメージの評価には高分解能ラザフォード後方散乱（High-resolution RBS ; HRBS）法を用いた<sup>20)</sup>。従来のRBSでは深さ方向の分解能に課題があり、イオン照射に起因した30 nm以下程度の極表面の分析を行う上で課題が



あった。しかし、HRBS 法では比較的低いエネルギーの  $\text{He}^+$  イオンを照射し、その後方散乱エネルギーを従来の RBS で用いられている半導体検出器のかわりに磁場型エネルギー分析器を用いることにより高精度に評価する事が可能になり、深さ分解能 0.2 nm という原子レベルでの評価が可能になった。

### 2.3.6 水素前方散乱分析法 (Hydrogen forward scattering spectroscopy ; HFS)

RBS 測定で用いられる He は H より重いため、H による He の後方散乱は生じない。しかし、試料表面に斜めから高エネルギー  $\text{He}^+$  イオンを照射する事で、弾性散乱により膜中の H 原子が前方に散乱される。散乱された H のエネルギースペクトルを測定する事で、H の深さ方向分析が可能になる (図 2.6)。本研究では、2.3 MeV の  $^4\text{He}^{++}$  を試料に入射角  $75^\circ$  で入射し、測定を行った。

HFS は、弾性反跳散乱分析法 (Elastic Recoil Detection Analysis ; ERDA) の中の一つである。本論文では、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜中の H の定量測定に用いた。又、low- $k$  膜の 1 種である  $\text{SiOCH}$  膜の H 量の測定等にも用いられる。

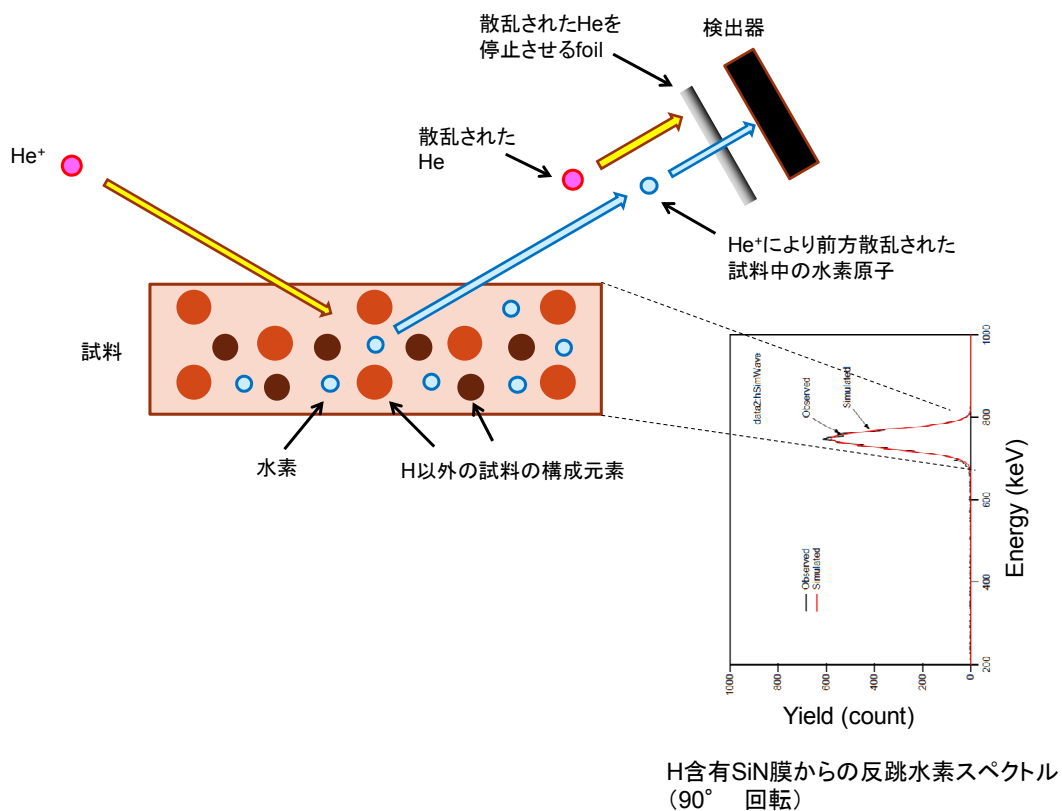


図 2.6 HFS の原理説明 (概略図)。

### 2.3.7 分光エリプソメトリー (Spectroscopic ellipsometry) <sup>21,22)</sup>

最も一般的に膜厚測定に用いられている手法の一つである。試料での光反射による偏光状態の変化を測定する事で、膜厚、光学特性を評価する事が可能である。単一波長（主に、He-Ne レーザーの波長 632.8 nm）のエリプソメトリーと比較し、分光エリプソメトリーは、光学特性の波長依存の評価等が可能になる。又、積層膜の膜厚測定を行う際にも、単一波長データでのフィッティングと比較し、フィッティング精度の確認が行いやすいと考えられる。本論文では 220～750 nm の波長範囲で評価を行った。波長 220 nm 以下の領域では、大気中の酸素と水蒸気での光吸収により光強度が急激に下がる為、安定的に測定可能な 220 nm を下限とした。VUV 領域の光学特性評価には、雰囲気中での光吸収を抑制する為、N<sub>2</sub> 雰囲気で評価可能な装置も市販されている。

光学特性評価以外では、Nakakubo 等 <sup>23)</sup> の報告した Si 基板ダメージ膜厚の測定法を用い、ダメージ膜厚の定量測定も行った（第7章）。ダメージ層の解析では、SiO<sub>2</sub>/dislocated Si/Si 基板の3層モデルを用いてフィッティングを行った。ここで、dislocated Si 層は、Bruggeman の有効媒質近似 (Bruggeman effective medium approximation) を用いて、SiO<sub>2</sub> とポリシリコンの混合層とした。

### 2.3.8 昇温脱離ガス分析法 (Thermal desorption spectroscopy ; TDS)

真空中で試料の温度を一定速度で上昇させながら、試料から脱離していく原子・分子を質量分析計で検出する事により、試料表面や内部に吸着した元素の情報を得る事が出来る。本論文では、50～600℃の温度範囲での脱離物の評価を行った。主に、エッチング中に形成されるダメージ層中に吸着した H<sub>2</sub>O 量の測定に用いた。

### 2.3.9 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope ; TEM) <sup>15)</sup>

高分解能の原子像を得るのに最も一般的に用いられる手法の一つである。TEM は、試料に電子線を照射し、透過した電子を拡大・結像して、材料の構造を原子・分子レベルで観察することができる。本論文では、TEM を用いてゲート電極エッチング時のイオン進入に伴う Si 結晶構造の乱れの観察を行い、HRBS や分光エリプソメトリーで測定したダメージ膜厚との比較を行った（第7章）。

### 2.3.10 接触角 (Contact angle) 評価

純水の水滴を測定対象とする基板表面に落下させると、レンズ形状を保った形で液体表面の形状は曲面になるが、その端の固体表面と液体表面の角度を測定する事で、基板の濡れ性（親水性、疎水性）の評価を行う。疎水性の場合に液滴が凸型（接触角：大）になり、親水性の場合は液滴が平面上につぶれた形（接触角：小）になる。

## 2.4 電氣的評価

### 2.4.1 MOS (Metal-oxide-semiconductor) 構造の容量-電圧 (C-V) 測定<sup>24-26)</sup>

詳細は半導体デバイス関連の大部分の書籍に記載されているので省略し、簡単な記載のみに留める。p 型 Si 基板上に酸化膜を形成し、その上に金属電極をつけた MOS 構造の C-V 特性は図 2.7 に示すような形になる。大きく分けて、蓄積 (Accumulation)、フラットバンド状態、空乏 (Depletion)、反転 (Inversion) の 4 つの領域に分けられる。ここで、横軸はゲート電圧、縦軸は容量を示す。容量を測定するには DC 電圧 ( $V_g$ ) を印加すると共に、微小な AC 信号を重畳して測定する。そして、DC を変化させることで各ゲート電圧での容量を測定する。

高周波測定の結果より、ダメージ形成に伴うフラットバンドシフト（固定電荷生成等による）の測定を行った。この手法を用いる事で、プラズマ照射により生成された正・負の固定電荷量の考察を行った。

交流電圧を印加して C-V 特性を評価する場合、反転領域での容量の増大現象は測定周波数に依存する。測定周波数が高周波の場合、空乏層で熱励起により生じる電子-正孔対の生成や中性領域でのキャリアの拡散が追従出来ないで、C-V 曲線に反転層の影響が現れず、最大の空乏層幅で決まる空乏層容量と酸化膜容量の直列キャパシタの値で一定となる（図 2.7 参照）。一方、低周波の時には反転層の電荷は周波数に十分追従出来るので、反転層の効果が現れる。その結果、容量は理想的には酸化膜容量のみの値となる。

図 2.7 において、低周波測定中に正のゲート電圧を印加した際、容量が  $C_{ox}$  まで上昇していない理由は、ゲート電極に有限のドーパント濃度を持つ poly-Si を用いている為である。正の大きなゲート電圧を印加した場合、ゲートの Poly-Si も空乏化（あるいは反転）しており、 $C_{gate}$  が、 $C_{ox}$  に直列容量として加わっているためである（図 2.8）。poly-Si をゲートに使った場合はこのような影響がある点に注意が必要である。

又、高周波測定、及び低周波 (Quasistatic 法) 測定の違いにより界面準位密度  $D_{it}$  を求める事も出来る<sup>24)</sup>。計算には下記の式を用いる。

$$D_{it} = \frac{C_{ox}}{q} \left( \frac{C_{LF}/C_{ox}}{1 - C_{LF}/C_{ox}} - \frac{C_{HF}/C_{ox}}{1 - C_{HF}/C_{ox}} \right) \quad (2.3)$$

ここで、 $C_{LF}$  と、 $C_{HF}$  の値は、高周波測定で容量が最小値を取るゲート電圧の条件での容量値を用いる。この手法は、MOS キャパシタを用いた電気特性評価等に使用可能である。

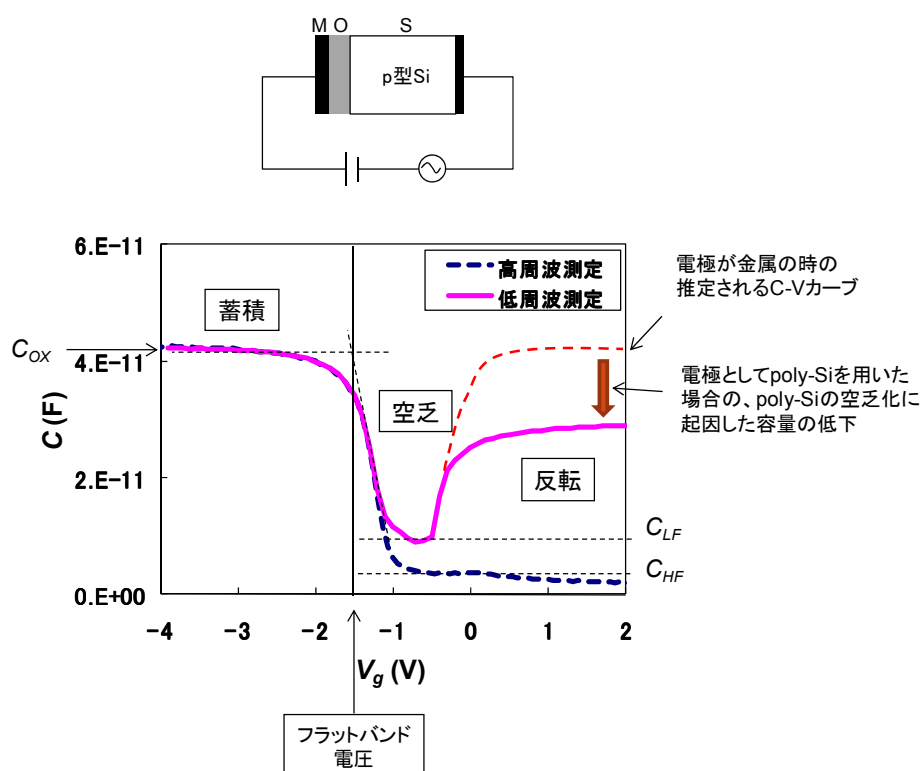


図 2.7 p 型 Si を基板に使用した MOS 構造の典型的な C-V 特性

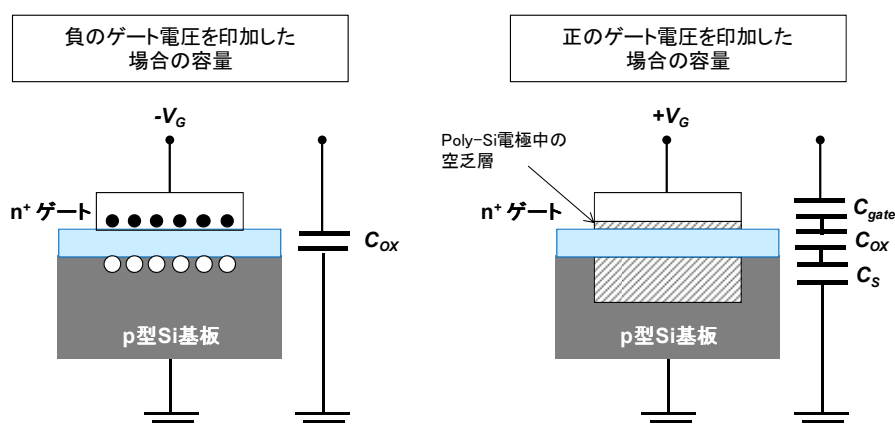


図 2.8 ゲート電極が poly-Si で形成された場合（有限なドーパント濃度）の MOS キャパシタ構造の概略図。正のゲート電圧印加時にゲート内に空乏層が形成される。

## 2.4.2 非接触 C-V 法（KLA-Tencor 社の Quantox XP システム）<sup>27)</sup>

2.4.1 項に示した通常の C-V 評価を行うには、水銀 (Hg)、金属、poly-Si 等の電極を形成する必要がある。簡易的に電極を形成する手法として水銀を用いる手法が知られているが、企業内では水銀の安全性の問題から使用不可能な場合が多い。そこで、簡易的に C-V 評価を行う別の手法として、電極を形成する必要の無い非接触の C-V 評価法を本研究では用いた。

非接触 C-V 法では、コロナ放電を電極に見立てる事で、絶縁膜上に電極を形成せずに C-V 特性、及び比誘電率の測定等を行う事が出来る。振動ケルビンプローブによりウェハ表面電圧を測定し、光照射により Surface photo voltage (SPV) を測定する。両者を組み合わせる事で、通常の MOS キャパシタを形成して測定した C-V 特性評価と同等の評価を行う事が出来る。本論文では、low- $k$  膜の比誘電率 ( $k$  値) の測定や、紫外線を絶縁膜/Si 基板のサンプルに照射した際の界面準位の評価等に用いた。

## 参考文献

- 1) M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, “Principles of plasma discharges and materials processing, 2<sup>nd</sup> edition”, John Wiley & Sons, (2005) ; 堀勝監修、佐藤久明訳、“プラズマ/プロセスの原理 (第2版)”、丸善、(2010)。
- 2) L. Xu, L. Chen, M. Funk, A. Ranjan, M. Hummel, R. Bravenec, R. Sundararajan, D. J. Economou, and V. M. Donnelly: Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 261502.
- 3) O. A. Popov, “High density plasma sources: : Design, Physics and Performance”, William Andrew (1997).
- 4) 菅井秀郎、プラズマ・核融合学会誌、第71巻第3号 (1995) 191。
- 5) H. Kokura, K. Nakamura, I. P. Ghanashev, and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5262 (1999).
- 6) 林康明編著、“最新プラズマプロセスのモニタリング技術と解析・制御”、リアライズ社 (1997)。
- 7) H. Sugai, H. Toyoda: J. Vac. Sci. Technol. A10 (1992) 1193.
- 8) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi: J. Appl. Phys. **103** (2008) 073303.
- 9) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 3621.
- 10) K. Takeda, Y. Miyawaki, S. Takashima, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori: J. Appl. Phys. **109** (2011) 033303.
- 11) K. Miyata, M. Hori, and T. Goto, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 5340.
- 12) M. Izawa, N. Negishi, K. Yokogawa, and Y. Momonoi, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) 7870.
- 13) D. Briggs, and M. P. Seah, “Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (Volume 1)”, John Wiley & Sons (1996).
- 14) M. A. Worsley, S. F. Bent, N. C. M. Fuller, T. L. Tai, J. Doyle, M. Rothwell, and T. Dalton, J. Appl. Phys. 101 (2007) 013305.
- 15) 河東田隆編著、“半導体評価技術”、産業図書 (1989)。
- 16) 小間篤、白木靖寛、齋木幸一郎、飯田厚夫共著、“シリコンの物性と評価法”、丸善 (1987)。
- 17) N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M.

- Standaert, and G. S. Oehrleina, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1881.
- 18) M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 1282.
- 19) T. Ito, K. Karahashi<sup>1</sup>, S. Kang, and S. Hamaguchi, Proceedings of International Symposium on Dry Process, Kyoto, (2011).
- 20) K. Kimura, K. Ohshima, and M. Manami, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 2232.
- 21) H. G. Tompkins, and W. A. McGahan, “Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide”, Wiley-Interscience (1999).
- 22) 藤原 裕之、“分光エリプソメトリー 第2版”、丸善出版 (2011)。
- 23) Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Fukasawa, Y. Takao, T. Tatsumi, K. Eriguchi, and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JD02.
- 24) D. K. Schroder, “Semiconductor Material and Device Characterization”, Wiley-IEEE Press (2006).
- 25) S. M. Sze, “Physics of semiconductor devices, 2nd edition”, John Wiley & Sons (1981).
- 26) 岸野正剛、小柳光正共著、“VLSI デバイスの物理”、丸善 (1986)。
- 27) H. DeWitte, S. Passefort, W. Besling, J. W. H. Maes, K. Eason, E. Young, Z. M. Rittersma and M. Heyns: J. Electrochem. Soc. 150 (2003) F169.





## 第3章 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>プラズマによる有機 low-*k* エッチング

### 3.1 はじめに

半導体デバイスの配線（Back-end-of-line ; BEOL）工程での RC 遅延の低減を目的とし、1997 年に Edelstein 等によって IBM 社の Cu プロセスが報告された<sup>1)</sup>。日本でも、1990 年代半ばより比誘電率 3.0 以下の低誘電率（low-*k*）膜の開発が開始された<sup>2,3)</sup>。Low-*k* 膜材料の中で、C、H、O の組成からなる有機 low-*k* 膜は有力な候補の一つであり、半導体デバイスで用いられてきた。図 3.1 に Cu/low-*k* 配線構造として用いられているデュアルダマシン（Dual damascene ; DD）構造の歴史的な変化を示す。

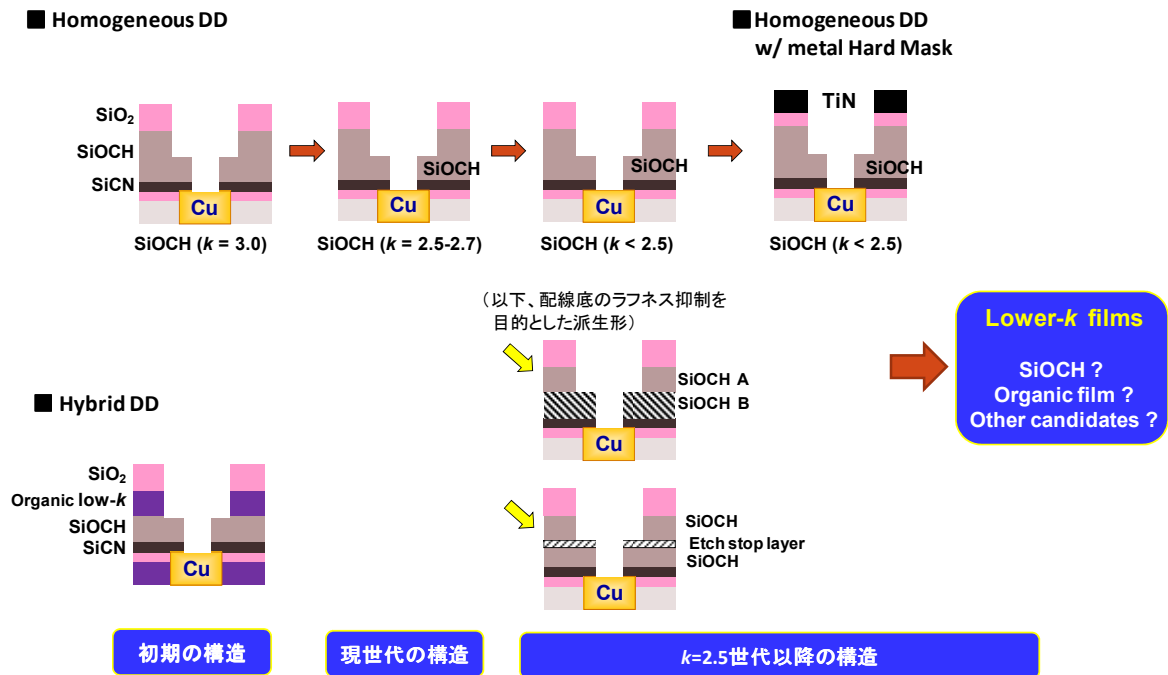


図 3.1 デュアルダマシン（DD）構造の概略図

当初、DD 構造は、SiOCH のみをトレンチレベル、ビアレベルの両方に用いた Homogeneous DD 構造と、有機膜をトレンチレベル、SiOCH をビアレベルに使用した所謂 Hybrid DD 構造の 2 種類の構造からスタートし、デバイスメーカー毎に構造が異なっていた。プロセス開発を行う中で、プラズマエッチング及びアッシング中に生成される low-*k*

膜のダメージ層により比誘電率 ( $k$ ) の増加が起こる事が分かり、その抑制が最も重要な課題となった。

Homogeneous DD 構造で用いられている有機 low- $k$  膜は、SiOCH 膜と比較してプラズマ誘起ダメージが少ないという利点があったが<sup>4)</sup>、有機 low- $k$  材料のコスト面での課題等から、現世代のデバイスでは Homogeneous DD 構造がほとんどのデバイスメーカーで用いられるようになった。しかし、 $k = 2.5$  以下の非常に低い比誘電率を持つ low- $k$  SiOCH 膜を Homogeneous DD 構造に用いた場合、プラズマ照射に伴うダメージ層形成と、ダメージ層への吸湿に起因した  $k$  値上昇の課題が、 $k = 2.5$  あるいは、それ以下の porous SiOCH 世代で顕著になり、 $k = 2.5$  程度の値が SiOCH 膜を使用した  $k$  値低下の限界ではないかとも言われ始めている。そのため、実際のデバイスに適応される low- $k$  材の  $k$  値は、近年ではほとんど下がらなくなってきたのが現状であり、今後の微細化を進めていく上で大きな課題となっている。

更に、上述したように、有機 low- $k$  膜へのプラズマ照射に起因したダメージ量は、SiOCH 膜と比較して小さい事が報告されており<sup>4)</sup>、 $k = 2.0$  を実現する材料の有力な候補として、再び有機 low- $k$  材が注目される可能性もある。

又、形状制御性の関連では、porous SiOCH を使用した Homogeneous DD 構造では配線底のラフネスや信頼性の課題が発生する。それに伴い、Homogeneous DD 構造の派生形として、トレンチレベルとビアレベルに組成や  $k$  値の異なる SiOCH を用いた構造が提案されている。

又、最新の状況では、マスク材料との高選択比、及び微細化に起因した隣接 Via ホール同士の電気的なショートの問題を解決する目的でセルフアラインビアを実現する為に、TiN を用いたメタルハードマスクを使うプロセスが積極的に開発されている。メタルマスクを使ったエッチングを行うと、エッチング中にスパッタされたメタルのウェハへの再付着や、あるいはチャンバー壁に付着したメタル材料によるプロセス変動等の課題が発生し、エッチングエンジニアにとっては大きな課題の一つとなっている。

今後の DD 配線の動向は、プラズマによるダメージ制御がその大きな決定因子の一つとなっている。その中で、上述したように製造コストの観点からは SiOCH がその第 1 候補となっているが、SiOCH を用いた DD 構造において更なる low- $k$  化が困難となっている現状では、ダメージ制御を実現出来る膜が将来的に採用されていく可能性が高いと考えられる。

本章では、上記、有機 low- $k$  膜のエッチングにおいて、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによるエッチング

が主流になった経緯を示す<sup>2,3)</sup>。第4章においては、さらに有機 low-*k* 膜の具体的な高精度制御方法や、特に DD 配線を作製する際のダメージ制御について述べる。現在では、我々の検討以外にもエッチングメカニズムについては幅広く研究がなされており、その検討結果については参考文献を参照されたい<sup>5-15)</sup>。

この H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによる有機膜のエッチングは、有機 low-*k* のエッチング以外にも、多層レジストのエッチングや SiOCH 膜を使用した Homogeneous DD 構造のアッシングプロセス、あるいはその他の有機膜エッチング全般に適応可能であり、今後の新しいデバイス開発に向けた有機膜エッチングを行う上でも貴重な知見になると考えられる。

本章では有機 low-*k* 材料として PAE [Poly(arylethers)] (図 3.2) を用いたが、後述する PAr (Polyarylene) (第4章) とエッチング特性はほぼ一致する事は確認済みである。更に、今回の検討結果はその組成が C、H、O から成る有機膜全般のエッチングに適応可能である。

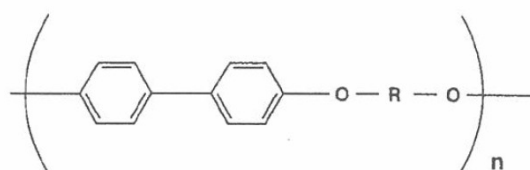
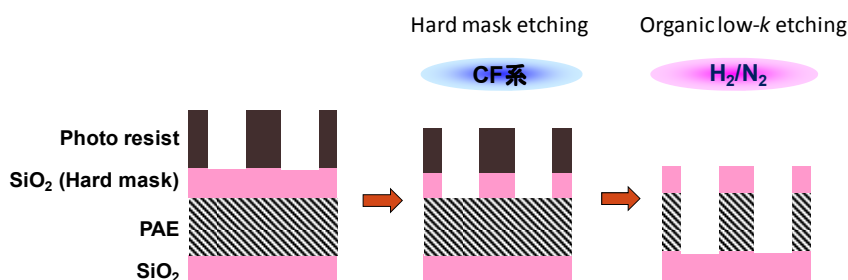


図 3.2 PAE の化学構造

### 3.2 実験

サンプルは、フォトレジスト/SiO<sub>2</sub>/PAE/SiO<sub>2</sub> の積層構造を用いた (図 3.3)。PAE 膜はスピンコートにより成膜し、成膜後に 400℃ のアニールを行った。SiO<sub>2</sub> ハードマスクは通常の PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) 法により成膜した。SiO<sub>2</sub> ハードマスク上にフォトレジストマスクを形成し、通常の CF 系の条件でエッチングした。その後、O<sub>2</sub>/He、N<sub>2</sub>/He、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、あるいは NH<sub>3</sub> プラズマにより PAE のエッチングを行った。この際、同じく有機膜であるフォトレジストは PAE と同時に除去される。すなわち、SiO<sub>2</sub> をハードマスクとして PAE のエッチングを行う為、通常のアッシングプロセスが必要無い点が大きな特徴となる。逆に、アッシングを行ってしまうと、同時に PAE も除去される。

図 3.3 ハードマスクによる有機 low-*k* (PAE) のエッチング表3.1 有機low-*k* エッチング用ガスの選択

ガス種	懸念事項
O <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub>	CO、CO <sub>2</sub> 等の脱ガス
Cl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub>	配線金属材料(Al、Cu、・・・)の腐食
Cl <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub>	ハードマスク(SiO <sub>2</sub> 、SiN、・・・)材料との低エッチング選択比
N <sub>2</sub> <sup>16,17)</sup> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> <sup>18)</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>19)</sup>	懸念事項無し

PAE の組成はフォトレジストの組成と似ていることから、多層レジストのエッチングに用いられるガスを用いるのが最適と考えた。表 3.1 に PAE のエッチングに適していると思われるガス系と、それぞれの課題を列挙する。

O を含むプラズマはダメージ層からの CO や CO<sub>2</sub> の脱ガス、Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> のような腐食性ガスを含む場合は Cu、Al 及びバリアメタル材料の腐食、更に、Cl<sub>2</sub> や CF<sub>4</sub> ではハードマスク材料とのエッチング選択比が低い事が考えられた。そこで、本検討では O<sub>2</sub> をリファレンスとし、N<sub>2</sub><sup>16,17)</sup>、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub><sup>18)</sup>、及び NH<sub>3</sub> プラズマ<sup>19)</sup>を用いた有機 low-*k* 膜のエッチングを検討した。これらのガスはこれまで多層レジストのエッチングガスとして用いられてきたが、それを有機 low-*k* エッチングへ適用した。O<sub>2</sub> の場合はガスの希釈、N<sub>2</sub> の場合は放電の安定性を目的として He ガスを添加した。O<sub>2</sub>/He、あるいは N<sub>2</sub>/He プラズマによるエッチングには、ECR (Electron cyclotron resonance) エッチング装置を用い、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、及び NH<sub>3</sub> プラズマでの有機 low-*k* エッチングには、ヘリコン波エッチング装置を用いて検討を行った。

エッチング後に、タングステン (W) CVD を用いて、ビア内にコンタクト (W プラグ)

を形成し、W CVD の埋め込み特性の評価も行った。昇温脱離ガス分析法 (TDS) により脱離物 (脱ガス) の評価も行った。近年のデュアルダマシン構造では配線材料に Cu を使うのが一般的である。配線の形成は、溝 (トレンチ) をエッチングした後、Ta や TaN から成るバリアメタル及びシード Cu をスパッタリングでトレンチ内に成膜し、更に、メッキで厚い Cu を成膜してトレンチを埋めた上で余剰の Cu を Chemical mechanical polishing (CMP) で削り、平坦化する手法が用いられている。しかし、low-*k* の開発当初は、Cu 配線を量産へ適用する困難さから従来の Al 配線を使用する検討もなされており、その目的で W プラグ評価を行った経緯がある。

本章では、Al 配線を形成する為の W CVD の埋め込み特性と、ダメージ層からの脱ガス量の比較を行ったが、Cu 配線における脱ガスの影響の評価は行わなかった。しかし、Cu 配線においても、low-*k* 膜のダメージ層から放出される脱ガスが、Ta や TaN から成るバリアメタル材料の酸化を引き起こし、その酸化は配線の信頼性劣化を発生させる。よって、Cu 配線の場合も、こうしたエッチング後の脱ガスの抑制は、極めて重要な課題である。

### 3.3 O<sub>2</sub> 系ガスでの有機 low-*k* エッチング特性

図 3.4 に O<sub>2</sub>/He プラズマでエッチングした PAE の断面形状を示す。RF バイアスパワーは 200 W に設定した。有機 low-*k* と O は非常に反応性が高く、蒸気圧の高い CO 等を反応生成物として形成することでサイドエッチングが発生する可能性が高い。その抑制の目的で基板温度は-50℃に設定した。しかし、図 3.4 のようにホール下部で寸法が広がる (ボーイング) 形状になった。上部において寸法広がりが抑制されたのは SiO<sub>2</sub> ハードマスクのスパッタ物が再堆積したためと考えられる。そこで、この形状を改善する目的で RF バイアスパワーを 500 W に増加して評価したところ、異方性加工を実現できる事が分かった。図 3.5 にウェット洗浄後の断面形状を示す。

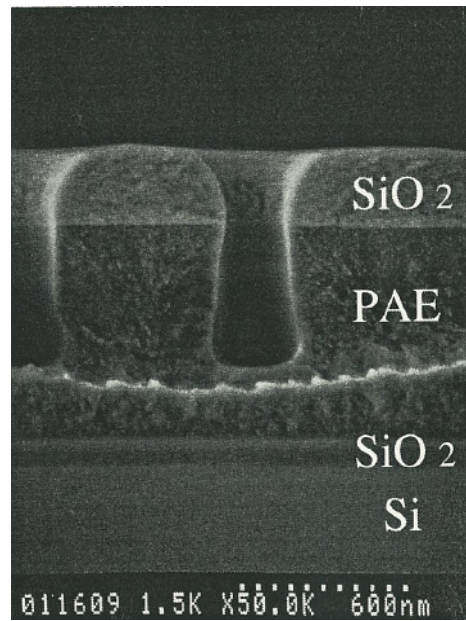


図 3.4  $\text{O}_2/\text{He}$  プラズマによるエッチング後の PAE 断面形状。  
RF バイアスパワー200W。基板温度 $-50^\circ\text{C}$ 。

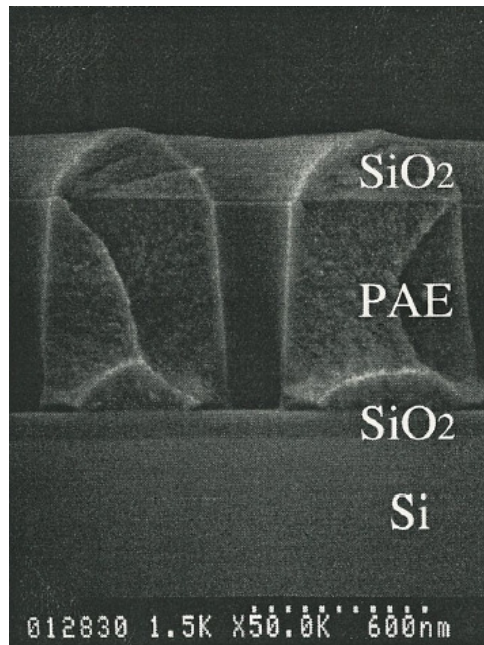


図 3.5  $\text{O}_2/\text{He}$  プラズマによるエッチング後の PAE 断面形状。  
RF バイアスパワー500W。基板温度 $-50^\circ\text{C}$ 。

次に、マイクロオージェ電子分光法 ( $\mu$ -AES;  $\mu$ -auger electron spectroscopy) を用いて、ウェット洗浄前の側壁堆積物の評価を行った。図 3.6 に PAE に形成したホールの側壁、及び SiO<sub>2</sub> ハードマスクの断面で計測した  $\mu$ -AES スペクトルを示す。PAE の側壁には Si と O が存在する事が明らかとなった。又、PAE 側壁の Si と O のスペクトルは、SiO<sub>2</sub> ハードマスクのスペクトルとは異なっており、特に Si の O に対する相対ピーク強度比が大きくなった。この PAE 側壁の Si のスペクトルは、バルク Si のものと非常に近い形をしている事が分かった<sup>20)</sup>。以上より、マスクからスパッタされて放出した Si や O 原子は PAE 側壁に再付着し、O と PAE との反応を抑制した結果、異方性加工が実現された。

しかし、PAE 部分のボーイングは無くなったが、SiO<sub>2</sub> ハードマスクのファセッティング (肩落ち) が顕在化した。SiO<sub>2</sub> ハードマスクは、PAE と共にそのまま層間絶縁膜の一部として配線構造に用いられる事から、こうした肩落ちはメタル配線を形成した際の短絡 (ショート) 不良を引き起こす等、致命的な欠陥となりうる。よって、こうしたマスクの肩落ちを抑制する必要がある。

次に、O<sub>2</sub>/He プラズマで PAE にビアホールを形成したサンプルに、CVD 法を用いてブランケット W (タングステン) 成膜し W プラグ形成を行った。W CVD の成膜では、十分な成膜速度を得る為に、通常 300°C 以上の高温プロセスを用いている。図 3.7 に埋め込み後の断面写真を示す。W の埋め込み不良が発生している事が分かる。この原因を調査する為に、O<sub>2</sub>/He プラズマを照射した PAE 膜からの脱ガスを、TDS を用いて評価した。Si 基板上にブランケット PAE 膜を成膜して評価した。

図 3.8 に O<sub>2</sub>/He プラズマ処理後、及び未処理の PAE サンプルから得た CO<sub>2</sub> ( $m/e=44$ ) の TDS スペクトルを示す。プラズマ処理した PAE からは 130°C 以上で CO<sub>2</sub> の信号が大きく増加した。プラズマ未照射のサンプルからはこうした脱ガスは見られない。CO<sub>2</sub> の脱離物は O ラジカル、あるいはプラズマから同時に照射される VUV/UV 光とラジカルの相互作用による有機 low-*k* ダメージ層からの脱ガスに起因していると考えられる。

以上の結果より、多層レジスト等の有機膜のエッチングに一般的に用いられている O<sub>2</sub> を含むガス (O<sub>2</sub>/He, O<sub>2</sub>/Ar, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 等) や、CO、SO<sub>2</sub> 等を有機 low-*k* 膜のエッチングに使用すると、後の工程においてダメージ層からガスが発生する可能性がある事が分かった。したがって、これらのガス系は PAE のエッチングにはふさわしくないと判断した。

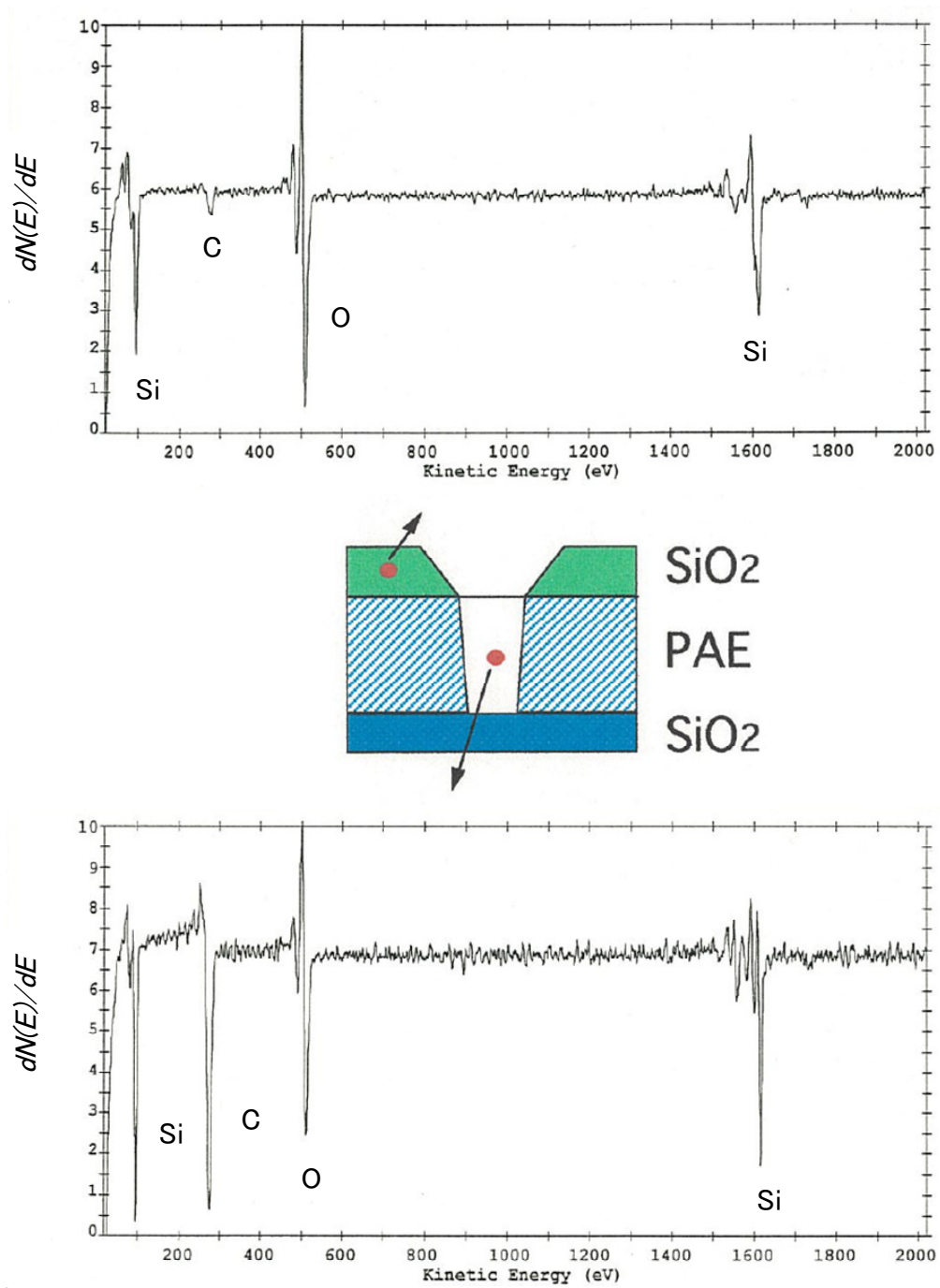


図 3.6 μ-AES による PAE 側壁の分析 (O<sub>2</sub>/He プラズマエッチ後)  
(上) SiO<sub>2</sub> ハードマスク、(下) PAE 側壁



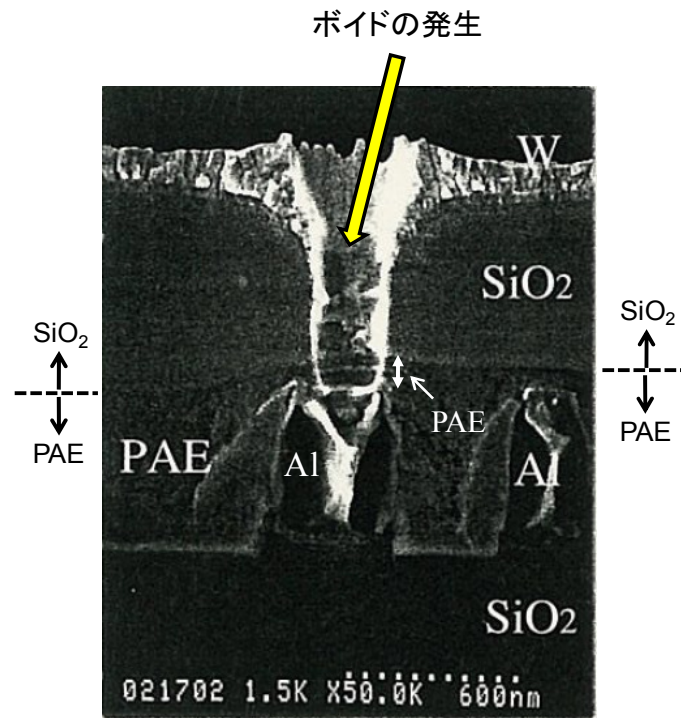


図 3.7 W プラグ形成後の断面 SEM 写真。  
( $\text{O}_2/\text{He}$  プラズマによるエッチング後)

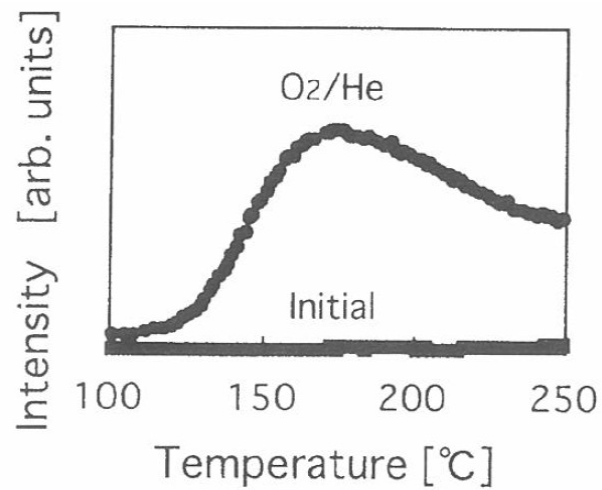


図 3.8 PAE の TDS スペクトル ( $\text{CO}_2$ ;  $m/e=44$ )。  
( $\text{O}_2/\text{He}$  プラズマエッチング後、及び初期膜 (Initial))

3.4 N<sub>2</sub> 系ガスでの有機 low-*k* エッチング特性

表 3.1 にまとめた各ガスの特性を考慮した結果、次に、N<sub>2</sub>/He ガスを PAE エッチングの候補として検討した。装置は ECR (Electron cyclotron resonance) エッチング装置を用いた。N<sub>2</sub> ガスのみでは放電がやや不安定であったため、放電を安定させる目的で He を添加した。N<sub>2</sub> と He の流量は、それぞれ 48 sccm と 200 sccm に設定した。圧力、下部電極に印加する RF 電力、及び下部電極温度は、1 Pa、70 W、-50° に設定した。

図 3.9 に示すように、N<sub>2</sub>/He プラズマを用いて PAE の異方性加工を実現出来た。図 3.10(b) に N<sub>2</sub>/He でエッチングした後の PAE 側壁の $\mu$ -AES スペクトルを示す。側壁に CN からなる保護膜が形成されている事が分かった。この CN 系の保護膜により、プラズマ中の N ラジカルと PAE の反応が抑制された結果、異方性加工が実現出来たと考える。CN 膜による側壁保護効果は、Nagai 等の論文でも報告されている<sup>7)</sup>。

図 3.11 に N<sub>2</sub>/He でエッチング後のビアホールにブランケット W を成膜した後の断面写真を示す。O<sub>2</sub>/He の場合と異なり、問題無く埋め込みが可能である事が分かった。図 3.12 に N<sub>2</sub>/He と O<sub>2</sub>/He プラズマによるエッチング後の TDS スペクトル (m/e=44 ; CO<sub>2</sub>) の比較を示す。N<sub>2</sub>/He プラズマによるエッチング後は CO<sub>2</sub> の脱ガスが抑制され、その結果、良好な W プラグが形成されたと考えられる。

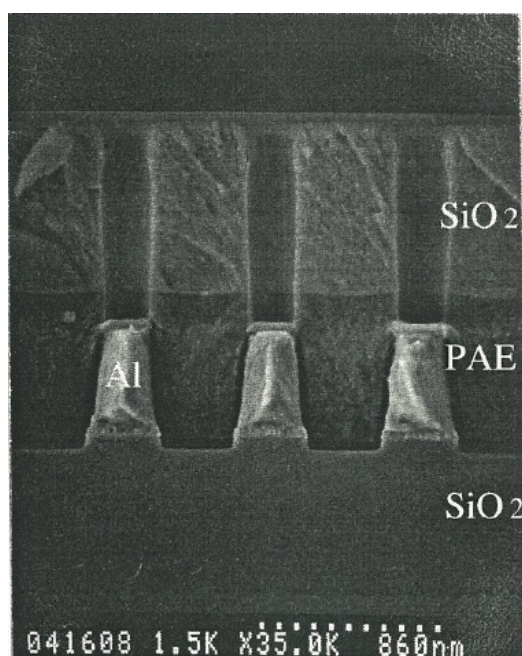


図 3.9 N<sub>2</sub>/He プラズマによるエッチング後の PAE 断面形状。

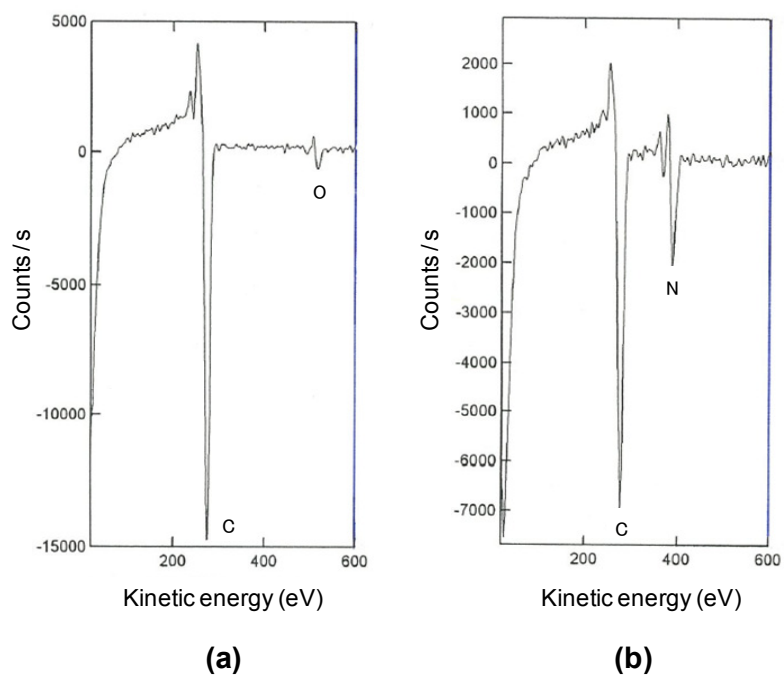


図 3.10  $\mu$ -AES スペクトル

- (a) 断面のプラズマに曝されていない PAE 部、  
 (b)  $\text{N}_2/\text{He}$  プラズマによる PAE エッチ後の側壁

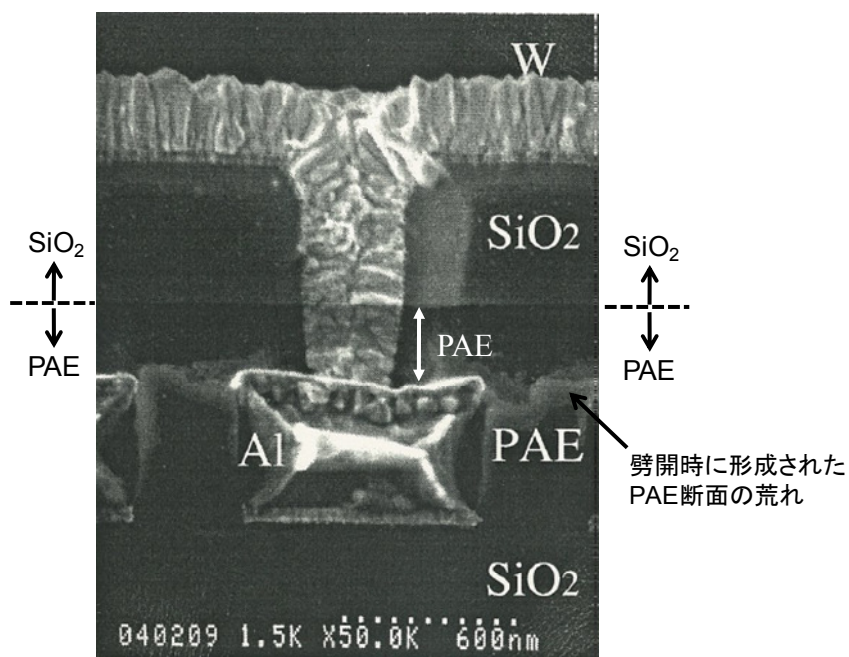


図 3.11  $\text{N}_2/\text{He}$  プラズマによる PAE エッチ後の W プラグ形成

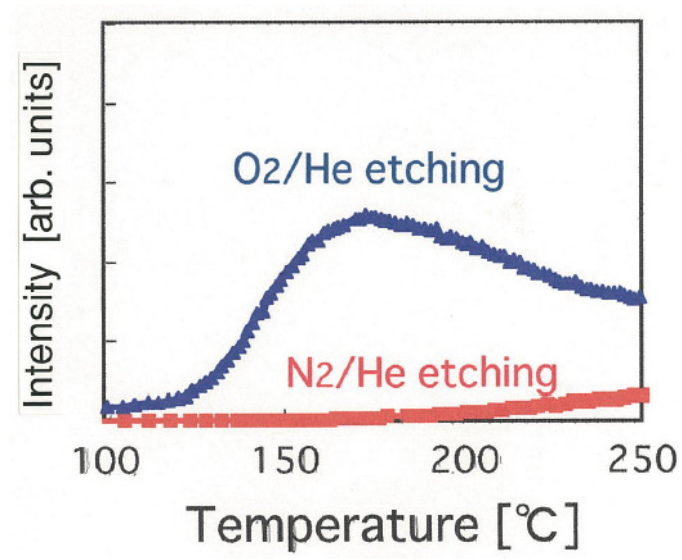


図 3.12 PAE の TDS スペクトル (CO<sub>2</sub>; m/e=44)。  
(N<sub>2</sub>/He プラズマによるエッチング)

### 3.5 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマでの有機 low-*k* エッチング特性

N<sub>2</sub>/He プラズマを用いる事で、良好な形状とダメージ層からの脱ガスの抑制を実現出来たが、エッチレートが 100 nm/min 程度と遅い課題があった。エッチレートを上げる目的で、N<sub>2</sub> プラズマへ H<sub>2</sub> ガスを添加して評価を行った。装置はヘリコン波プラズマエッチング装置を用いた。下部電極に印加する RF 周波数は 13.56 MHz を用いた。ソースパワー、圧力、 $V_{dc}$  はそれぞれ、2000 W、1 Pa、-225 V で固定した。サーモラベルを表面に貼った Si 基板を、同じエッチング条件で処理して測定したウェハ表面の温度は約-10°Cであった。

図 3.13 に、断面 SEM で測定したビアホール ( $\phi$  0.35  $\mu$ m) 中での PAE のエッチレートの H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) 流量比依存性を示す。総流量は 100 sccm に固定した。N<sub>2</sub> 100 % の条件に対して、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の混合プラズマ中で約 1.8 倍のエッチレートが得られる事が分かった。この結果は、PAE 表面において、効率的な表面反応を引き起こすには、H と N の両方のラジカルが必要である事を示している。

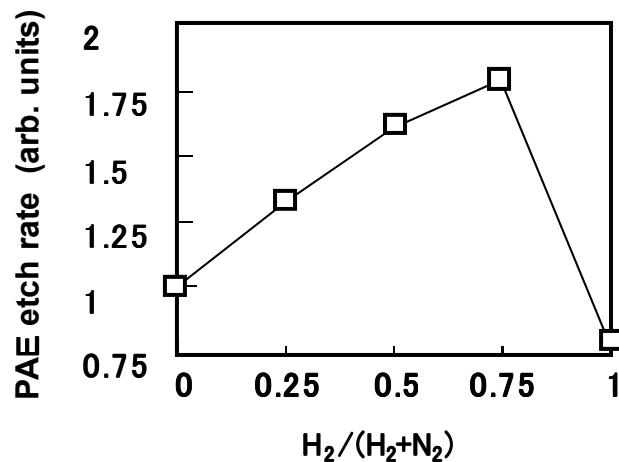


図 3.13 PAE エッチレート比の H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) 流量比依存 (総流量 : 100 sccm)。

N<sub>2</sub> プラズマへの H<sub>2</sub> 添加効果を評価する為、OES スペクトルを取得した (図 3.14)。H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ中では、高い NH 及び CN ピーク強度が得られた事が特徴的であった。図 3.15 に H<sub>2</sub> 流量比と N<sub>2</sub> プラズマのエッチレートで規格化した PAE エッチレート、主要な発光波長のピーク強度の関係を示す。NH (336.0 nm)、CN (388.6 nm)、N<sub>2</sub> (337.1 nm)、CH (431.4 nm)、H (656.3 nm) のピーク強度を示している。特に、CN と NH の発光ピークの挙動がエッチレートと相関がある事がこの結果より明らかとなった。

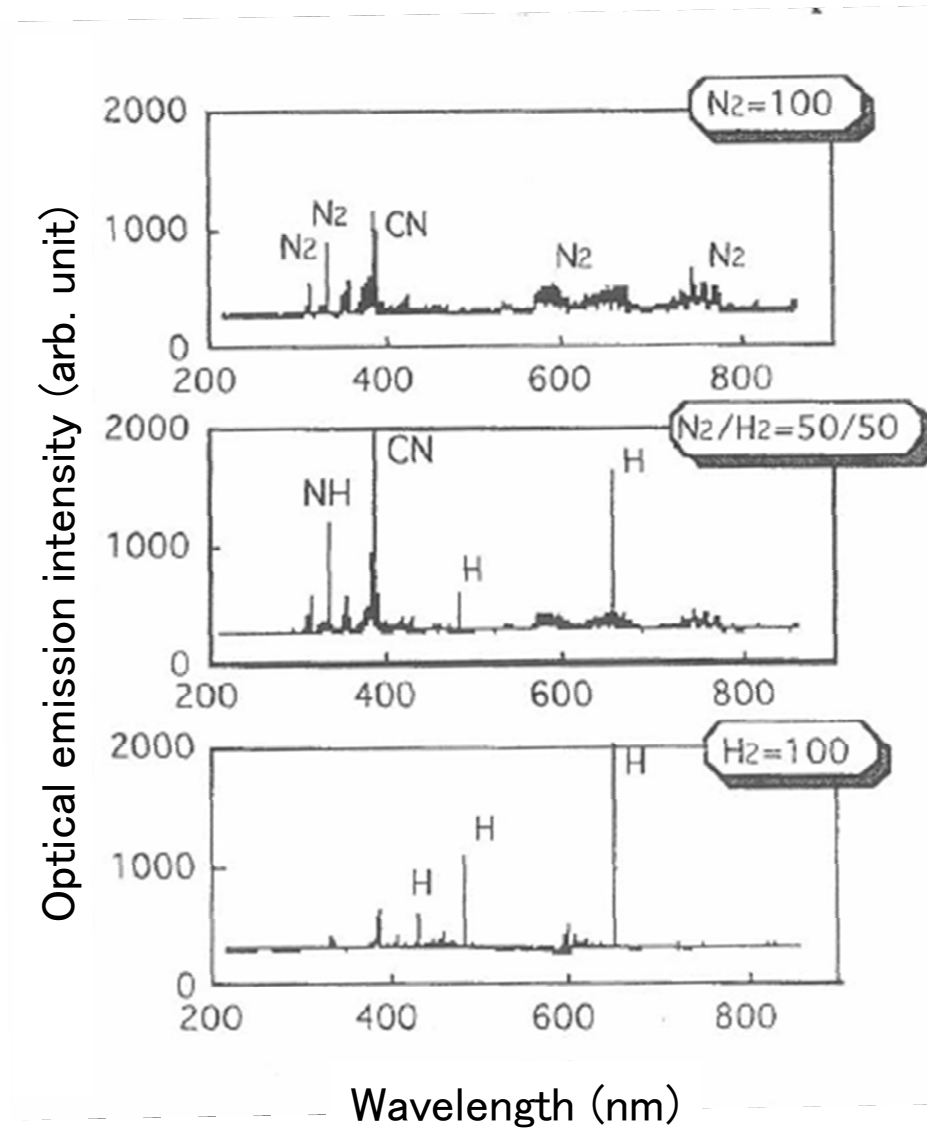


図 3.14 OES スペクトルのガス比依存

(上)  $H_2/(H_2+N_2)=0$ 、(中)  $H_2/(H_2+N_2)=0.5$ 、(下)  $H_2/(H_2+N_2)=1$ 。

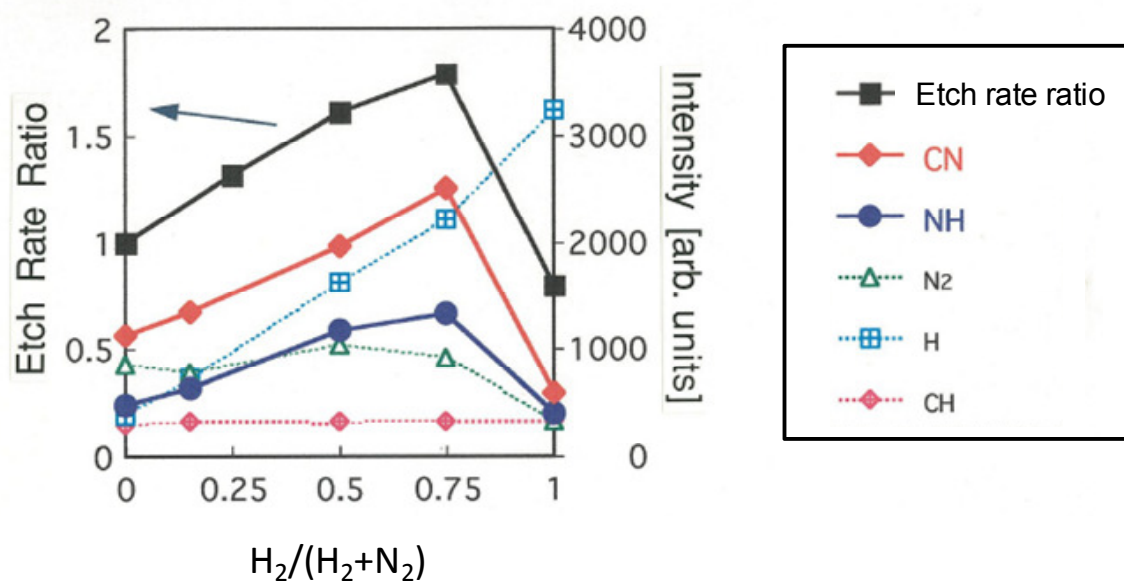


図 3.15 PAE エッチレート比と主要な発光ピーク強度の相関

図 3.16 に  $\text{N}_2$  プラズマ、及び  $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマによる PAE エッチング中の QMS スペクトルを示す。イオナイザーの電子衝突エネルギーは  $0 \text{ eV}$  に設定し、プラズマ中のイオン種を直接測定した。 $\text{H}_2/\text{N}_2$  によるエッチング中には非常に高い  $\text{NH}_3^+$  ( $m/e=17$ ) のピークと、それ以外にも、 $\text{NH}_x^+$  ( $m/e=15\sim 18$ )、 $\text{CN}^+$  ( $m/e=26$ )、 $\text{HCN}^+$  ( $m/e=27$ ) (CN 系化合物) に起因すると考えられるピークが確認された。

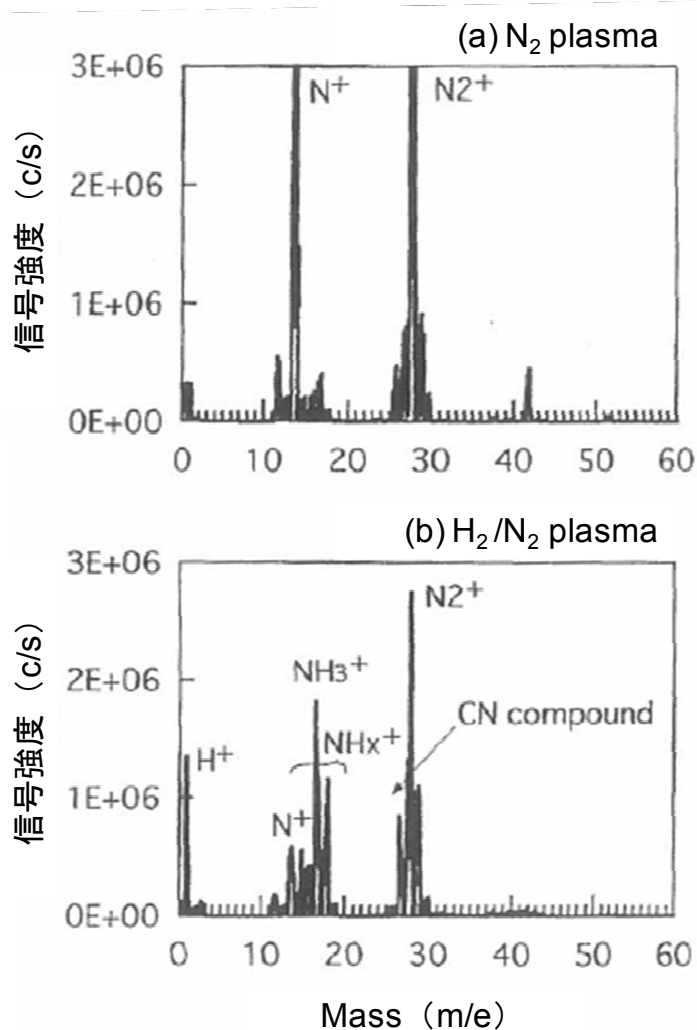


図 3.16 (a)  $\text{N}_2$  又は(b)  $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマによる PAE エッチング中の QMS スペクトル

以上の結果よりエッチングモデルを考察すると、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマによる有機 low- $k$  エッチングでは、 $\text{NH}_x$  ( $x = 1\sim 4$ ) のイオン及びラジカルがエッチャントとなり、CN 系、あるいは HCN から成る反応生成物が生成される事が分かった。

別のグループの報告では<sup>13,14,21)</sup>、ビーム装置によって  $\text{NH}_x^+$  ビームを照射して有機 low- $k$  膜をエッチングした時の反応生成物の評価が行われ、HCN 及び  $\text{C}_2\text{N}_2$  が主要な反応生成物であるとしている。これは、我々のモデルの妥当性を示している。HCN のような蒸気圧の高い反応生成物が形成される事により (図 3.17)<sup>22)</sup>、H ラジカルと N ラジカルの混合プラズマ中で高いエッチレートが得られたと考えられる。



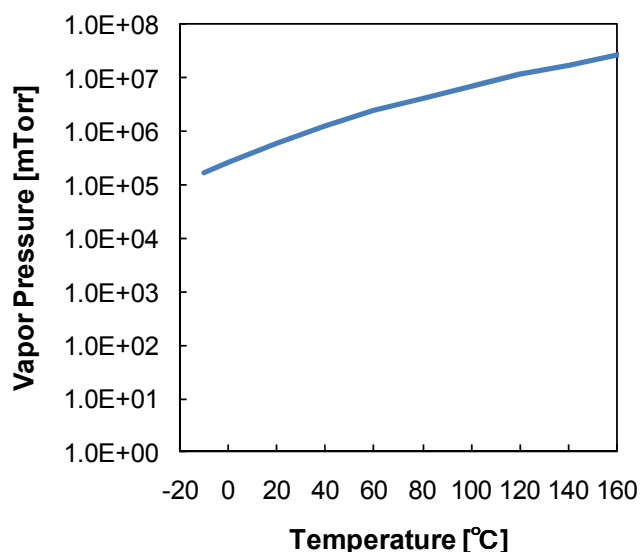


図 3.17 HCN の蒸気圧曲線

我々のグループの別の検討では<sup>4,23)</sup>、H 照射はベンゼン環を切断し、ポリマー中に active site を形成する事が分かっている。その active site で、N と有機ポリマーとの表面反応確率が増加し、H と N の混合する系で効果的に HCN を生成した結果、高エッチレートが得られたと考察される。N リッチな条件では、プラズマ中の H 量が少ないためにポリマー中の active site の生成が抑制される。その結果、有機 low-*k* 膜のエッチレートは低下する。更に、C-N や C=N 等の保護膜が形成され、エッチング反応が抑制される事も、エッチレート低下に寄与していると考察される<sup>7)</sup>。一方、H リッチな条件では、N 量が不足する事により効果的に HCN や C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> が形成されない結果、エッチレートが低下する。又、H リッチな条件では、H<sub>2</sub> のイオン化断面積 (Electron-impact ionization cross section) が小さい事から、プラズマ密度が低くなり、H ラジカル量も少なくなる。この H ラジカル量の低下もエッチレート低下に寄与していると考察される。以上より、高いエッチレートを実現するには、最適な H/N 比を精密に制御する必要がある事が分かる。

図 3.18 に H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによりエッチングした PAE の断面形状を示す。デュアルダマシン構造を作成する上では、その構造によっては、ビアホールとトレンチ形状の両者を同時に加工する必要がある。図 3.18 は、同じ条件でビアホールとトレンチ形状をエッチングした場合の断面 SEM 写真を示しているが、両者とも良好な形状を実現出来た。この結果は、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによる PAE のエッチングがデュアルダマシン加工にも適応可能である事を

示している。図 3.19 に  $H_2/N_2$  プラズマエッチングの PAE の TDS スペクトル測定結果を示す。形状、脱ガス量共に良好な結果が得られた。

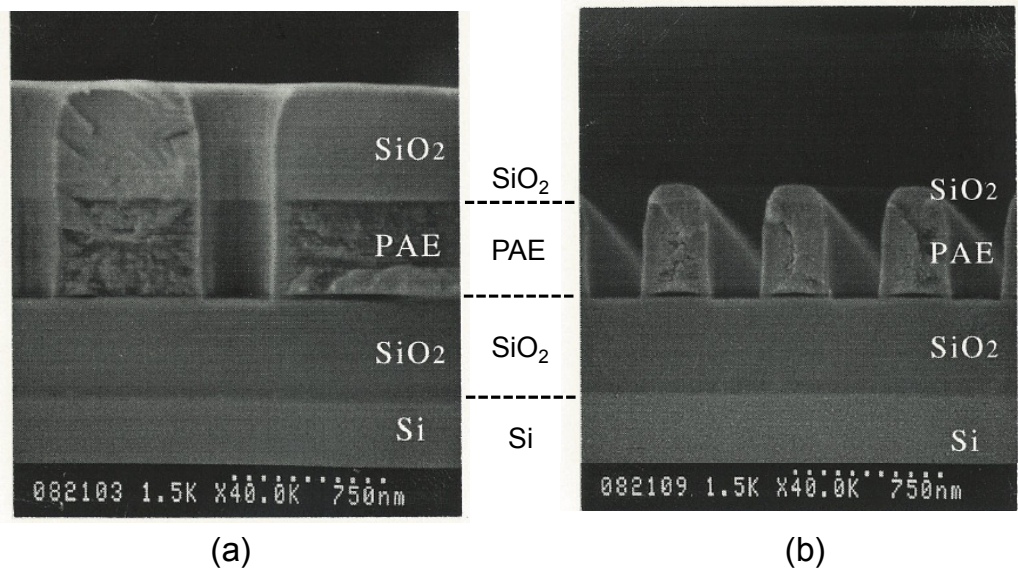


図 3.18  $H_2/N_2$  プラズマでエッチングした (a) ビアホール、及び (b) トレンチ形状

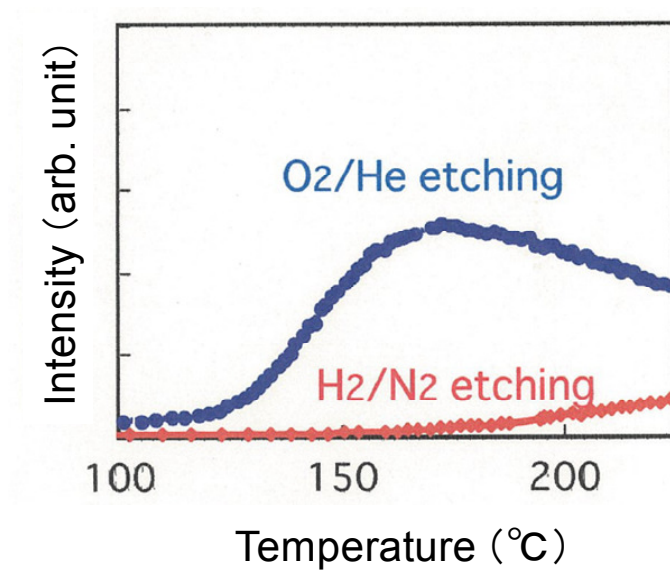


図 3.19 PAE の TDS スペクトル ( $CO_2$ ;  $m/e=44$ )。  
( $H_2/N_2$  プラズマによるエッチング)

3.6 NH<sub>3</sub> プラズマでの有機 low-*k* エッチング特性

有機 low-*k* 膜の更なる高エッチレート化を目的に、NH<sub>3</sub> プラズマによる有機 low-*k* 膜のエッチング評価を行った。圧力、V<sub>dc</sub>、及び下部電極温度を、それぞれ 1 Pa、225 V、-50°C と一定にし、NH<sub>3</sub> (80 sccm) ガスの N と H の比にあわせ、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 60/20 sccm でエッチングした PAE のトレンチパターン内のエッチレートを比較した。その結果、NH<sub>3</sub> プラズマ及び H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマでのエッチレートは、それぞれ 210 nm/min、140 nm/min となり、NH<sub>3</sub> プラズマの方が約 1.5 倍速いエッチレートとなった。この原因を評価する為、プローブによるプラズマ密度 ( $N_e$ ) の評価を行った。その結果、NH<sub>3</sub> プラズマの方が  $N_e$  が高くなる事が分かった [図 3.20 (a)]。これは、NH<sub>3</sub> のイオン化断面積 (Electron-impact ionization cross section) が H<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> よりも大きい事に起因する<sup>24)</sup>。この結果より、高エッチレートを得るには、NH<sub>3</sub> プラズマの方が適している事が分かる。図 3.20 (b) に NH<sub>3</sub> プラズマ中での  $N_e$  と PAE のエッチレートのプラズマソース電力依存性を示す。このように、 $N_e$  はソース電力に対して単調増加する事が分かり、高エッチレートを実現するには高  $N_e$  である必要がある事が分かった。 $N_e$  が高くなると、プラズマ中に効率的に H や N ラジカルが生成される。その結果、高い PAE エッチレートが得られたと考えられる。

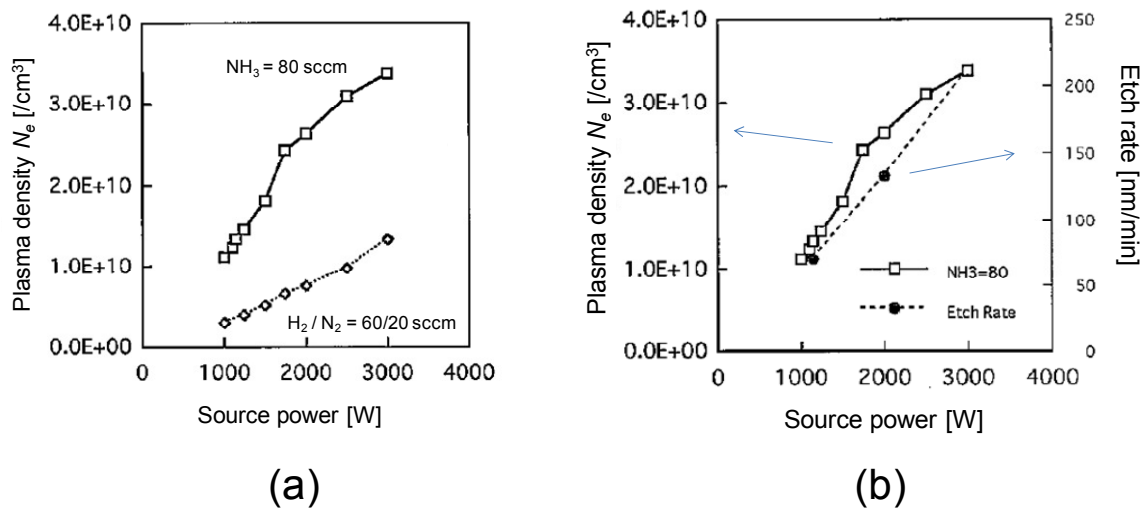


図 3.20 (a) NH<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマのプラズマ密度のソースパワー依存、  
(b) NH<sub>3</sub> プラズマでの  $N_e$  とエッチレートの比較

エッチング形状の制御には、下部電極温度の変更が有効である。図 3.21 に下部電極温度と PAE のアンダーカット量の相関のグラフを示す。高温でのエッチング形状の評価を行うため、Cu 等の難エッチング材料のエッチング用に開発した高温対応の静電チャック<sup>25)</sup>を用いてエッチングを行った。高温にする事で、SiO<sub>2</sub> マスク下の PAE に顕著にアンダーカットが入る事が明らかとなった。これは、高温にする事で、H ラジカルと PAE の反応性が向上した事が主な原因と考えられる。又、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 及び NH<sub>3</sub> プラズマの場合も、N<sub>2</sub> プラズマの時と同様に CN 系の側壁保護膜が形成されている事が報告されているが<sup>7,23)</sup>、高温にする事で、CN 膜の吸着確率が低下し、保護膜が薄くなった事もその可能性の一つとして考えられる。

以上の結果より、高精度な有機 low-*k* の形状制御には、温度制御も非常に重要である事が分かった。又、結果は省略するが、TDS による評価の結果、CO<sub>2</sub> (m/e = 44) 等の脱離物量は、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> によるエッチング後とほぼ同等である事は確認済みであり、プロセスインテグレーションを行う上でも、O<sub>2</sub> プラズマでエッチングした場合のような課題は無い。

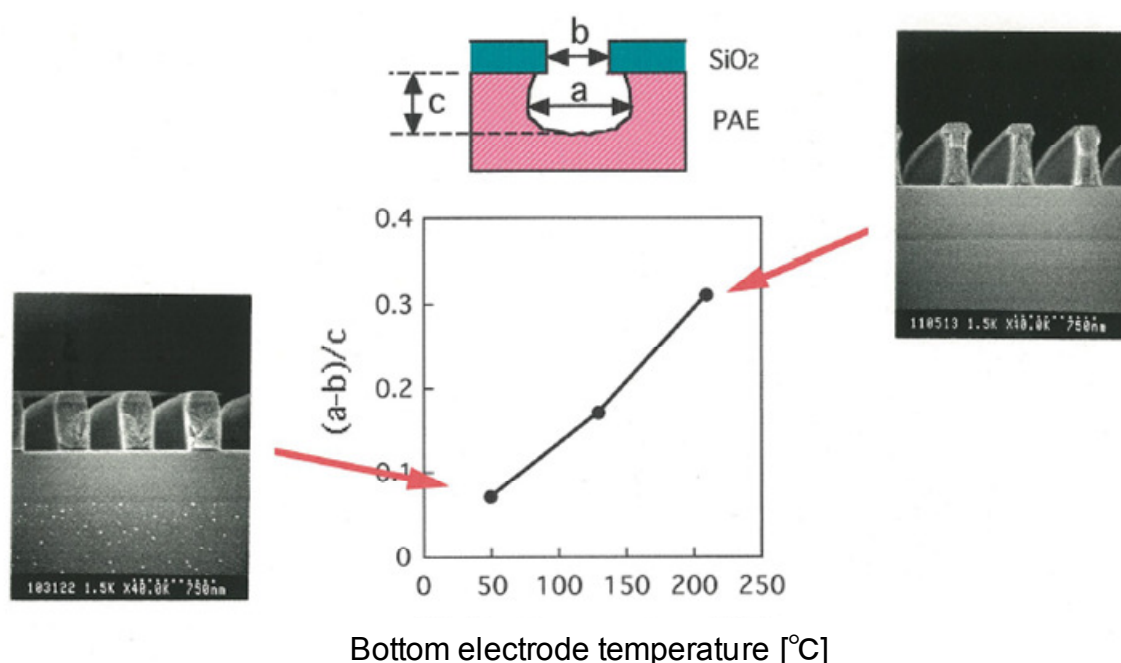


図 3.21 下部電極温度とエッチング形状の相関

### 3.7 まとめ

半導体デバイスの BEOL 工程での RC 遅延を低減する為、Cu/low-*k* デュアルダマシン配線が開発されているが、その構造の歴史的な変遷を整理すると共に、より低誘電率な low-*k* 膜を採用していく上での課題を述べた。その low-*k* 材料の中で、特に有機 low-*k* 膜 (PAE) のエッチングに着目し、そのエッチング特性の評価を行う事で、以下の知見を得た。

- 1) He で希釈した O<sub>2</sub> プラズマを用いて PAE をエッチングした場合、PAE の形状制御性が悪い事が分かった。又、TDS を用いた評価より、O<sub>2</sub> プラズマによって形成されたダメージ層から、130℃以上の温度で CO<sub>2</sub> 等の脱ガスが発生する事が分かった。
- 2) N<sub>2</sub> プラズマによる PAE のエッチングでは、CN 系の保護膜によりサイドエッチの無い異方性加工が実現可能である事が分かった。更に、エッチングで形成されるダメージ層からの脱離物も少ない事が分かった。しかし、エッチレートが非常に遅い課題がある。
- 3) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマを用いると、H と N の同時照射により蒸気圧の高い反応生成物 (HCN) を効率的に生成出来るため、高いエッチレートが実現出来る事が分かった。
- 4) NH<sub>3</sub> は、H<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> と比較しイオン化断面積が大きい事から、プラズマ密度が高くなる。それに伴い、プラズマ中に効率的に H や N ラジカルが生成された結果、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマの場合よりも更に高い PAE エッチレートが得られた。又、PAE を使った配線構造の形状制御には、低温プロセスを用いる事が重要である事が分かった。

以上のような経緯で、有機 low-*k* のエッチングには H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> や NH<sub>3</sub> のガス系を用いるようになった。しかし、以上の結果は定性的な議論であり、より低誘電率な材料の微細構造を高精度に加工するには、H、N ラジカル量の定量的な制御や、基板温度の制御が重要である。尚、本章では比誘電率 (*k*) が 2.8 程度の有機 low-*k* 膜を用いたが、その結果は、*k* の値が 2.5 やそれ以下の porous 有機 low-*k* 膜のエッチングにも応用可能である。

# 参考文献

- 1) D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Shulz, L. Su, S. Luce, and J. Slattery : IEDM Technical Digest (1997)
- 2) M. Fukasawa, T. Hasegawa, S. Hirano, and S. Kadomura, Proceedings of Symposium on Dry Process, Tokyo, Japan (1998) p.175.
- 3) M. Fukasawa, T. Tatsumi, T. Hasegawa, S. Hirano, K. Miyata, and S. Kadomura, Proceedings of Symposium on Dry Process, Tokyo, Japan (1999) p.221.
- 4) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 3621.
- 5) M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, H. Bender, and K. Maex, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 372.
- 6) Y. Morikawa, S. Yasunami, W. Chen, T. Hayashi, and T. Uchida, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 1747.
- 7) H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto, J. Appl. Phys. 91 (2002) 2615.
- 8) H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Hori, and Toshio Goto, J. Appl. Phys. 94 (2003) 1362.
- 9) H. Nakagawa, Y. Morikawa, M. Takano, E. Tamaoka, and T. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. (2002) 5775.
- 10) H. Nakagawa, Y. Morikawa, and T. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. (2002) 6197.
- 11) H. Yamada and S. Hamaguchi, J. Appl. Phys. **96** (2004) 6147.
- 12) A. Martin Hoyas, J. Schuhmacher, C. M. Whelan, M. R. Baklanov, L. Carbonell, J. P. Celis, and K. Maex, J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 1551.
- 13) K. Kurihara, A. Egami, and M. Nakamura, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084907.
- 14) K. Ishikawa, Y. Yamaoka, M. Nakamura, Y. Yamazaki, S. Yamasaki, Y. Ishikawa, and Seiji Samukawa, J. Appl. Phys. 99 (2006) 083305.
- 15) M. Yamashiro, H. Yamada, and S. Hamaguchi, J. Appl. Phys. 101 (2007) 046108.
- 16) I. Higashikawa and T. Arikado, Proceedings of Symposium on Dry Process, Tokyo, Japan

- (1983) 41.
- 17) T. Shibano, M. Yoneda, K. Nishioka, and S. Uoya, Proceedings of Symposium on Dry Process, Tokyo, Japan (1987) 142.
- 18) F. Y. Robb, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1670.
- 19) S. Kadomura and J. Satoh, Extended abstracts (The 51th Autumn meeting), The Japan society of applied physics (1990) 26a-ZF-2, p451.
- 20) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. Riach, “Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data”, Physical Electronics (1996).
- 21) K. Kurihara, K. Karahashi, A. Egami, and M. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 2217.
- 22) C. L. Yaws, “Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients”, Gulf Publishing Company (2007).
- 23) T. Tatsumi, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 6716.
- 24) W. Hwang, Y.-K. Kim, and M. E. Rudd, J. Chem. Phys. 104 (1996) 2956.
- 25) S. Kadomura S. Hirano, and K. Takatsu, Extended abstracts (The 58th Autumn meeting), The Japan society of applied physics (1997) p672.





## 第4章 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによる low-*k* エッチングの表面反応制御

### 4.1 はじめに

第3章では、有機 low-*k* 膜のエッチングにおいて、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによるエッチングが主流になった経緯を示した。しかし、LSI の微細化が進むにつれ、有機 low-*k* を用いたデュアルダマシン構造をエッチングする際に多くの課題が顕在化してきた。本章では、微細化が進んだデュアルダマシン構造をエッチングする際の課題に対し、定量的なエッチング形状及びダメージ制御指針について述べる。

第3章でも述べたように、Low-*k*/Cu 配線構造として、デュアルダマシン（以下、DD と省略）構造が広く用いられている。DD 構造にもいろいろな構造が提案されているが、最も多く用いられている構造が、Homogeneous DD 構造であり、SiOCH 膜がトレンチレベル、ビアレベルの両者に用いられている。この構造の場合、一般的に O<sub>2</sub> を含有するプラズマがアッシングに用いられているが、O は SiOCH 中の CH<sub>x</sub> 基を酸化し、膜中の C を減少させる<sup>1,2)</sup>。この C の含有量が減少した層を、所謂“ダメージ”層と定義する。このダメージ層は大気放置中に吸湿し、比誘電率の増加の原因となるのみならず、配線の信頼性劣化を引き起こす。デュアルダマシンのエッチングで形成されたトレンチ及びビアホールには、配線となる金属が埋め込まれる（図 4.1）。配線は Cu で形成されるが、Cu の拡散を抑制する目的で、Cu と SiOCH の間にバリアメタルがスパッタリングで成膜される。もしダメージ層が吸湿すると、その後の熱工程でダメージ層から H<sub>2</sub>O が放出される。その結果、ダメージ層に接しているバリアメタルが酸化する。このバリアメタルの酸化により、配線の信頼性が劣化する事が報告されている<sup>3)</sup>。

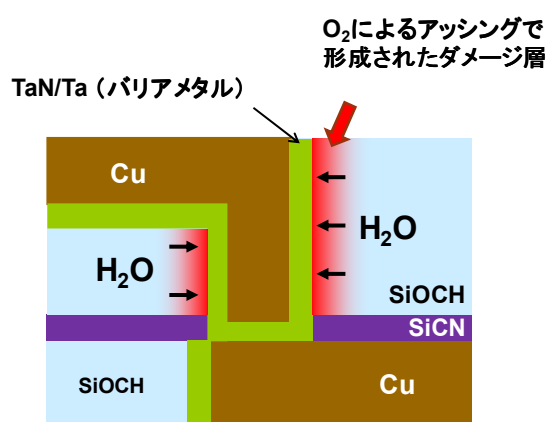


図 4.1 ダメージ層の吸湿によるバリアメタルの酸化

DD 配線を実現する、もう一つの DD 構造としてハイブリッド DD がある (図 4.2)。この構造では、トレンチ層に有機 low- $k$  膜、ビア層に  $\text{SiOCH}$  が用いられる<sup>4)</sup>。ハイブリッド DD のアドバンテージは、 $\text{O}_2$  を含むプラズマを使用するアッシングプロセスが不要な事にある。ハイブリッド DD の場合、有機 low- $k$  膜のエッチングに  $\text{H}_2/\text{N}_2$  又は  $\text{NH}_3$  プラズマが用いられる。その理由は、有機膜の異方性加工が可能であり、ハードマスク及び下層  $\text{SiOCH}$  との高い選択比のエッチングが可能である為である<sup>5-6)</sup>。しかし、ハイブリッド DD では有機 low- $k$  エッチングのオーバーエッチング時に下層の  $\text{SiOCH}$  が  $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマに曝され、ダメージ層が形成される。その結果、デバイス特性劣化を引き起こす。よって、形状制御のみならず下層  $\text{SiOCH}$  のダメージ制御も極めて重要な課題である。それに加え、デバイスサイズの縮小が進むと、配線寸法の高精度制御の為に、有機 low- $k$  エッチング時のハードマスクの肩落ち (ファセッティング) の抑制が非常に重要になる。

本章では、有機 low- $k$  膜のハードマスクの肩落ち、及び、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマによる  $\text{SiOCH}$  ダメージの抑制を目的として検討を行い、表面反応のモデルを提案する。

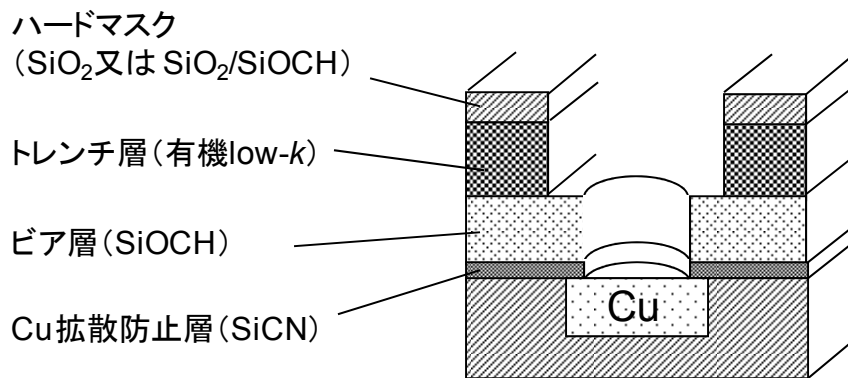


図 4.2 ハイブリッドデュアルダマシン (DD) 構造

## 4.2 実験

有機 low-*k* 膜としてポリアリーレン[Polyarylene (PAr;  $k = 2.65$ )]を用い、PAr のエッチングに用いるハードマスク材料として、SiO<sub>2</sub> ( $k = 4.0$ )と SiOCH ( $k = 2.95$ )を用いた。ハードマスク材料も、デュアルダマシン構造の層間絶縁膜の一部としてそのままデバイスに用いるため、より比誘電率 ( $k$ ) の値が低い事が好ましい。よって、従来の SiO<sub>2</sub> よりも  $k$  値が小さい SiOCH 膜もハードマスクとして用いた。

PAr、SiOCH、SiO<sub>2</sub> のエッチング（スパッタリング）が開始される閾値エネルギーの測定には、ラジカル照射システムを備えたビーム実験装置を用いた（図 4.3）<sup>7)</sup>。H と N のラジカルを供給した状態で Ar<sup>+</sup>イオンビーム（50-500 eV）をサンプル表面に照射した。H と N のラジカル密度は真空紫外吸収分光法（vacuum ultraviolet absorption spectroscopy）を用いて測定した。ファラデーカップを用いてイオン電流とイオン電流プロファイルを測定した。又、段差計を用いる事で、材料のエッチ深さとプロファイルを測定した。

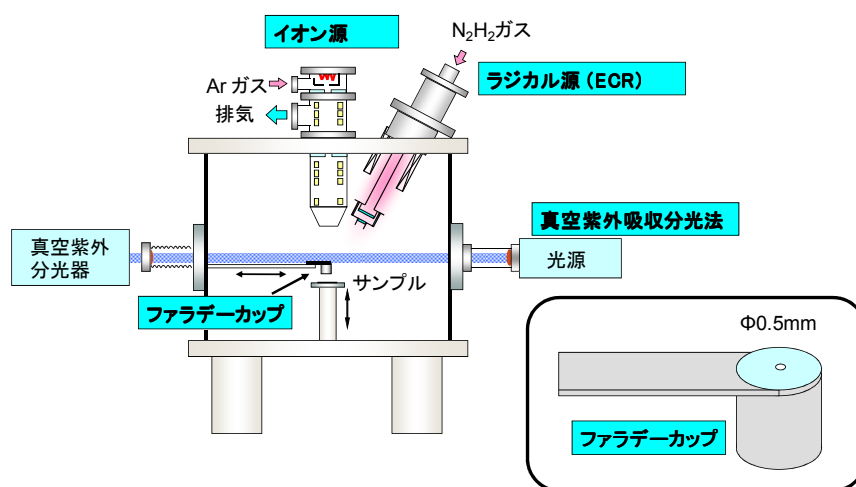


図 4.3 ビーム実験装置の概略図

H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマでのハードマスクの肩落ち評価には、3 周波容量結合型 (CCP) 装置を用いた。肩落ちが発生した場合は、隣接配線との電氣的な短絡 (ショート) が課題となるので、ハードマスクの縦方向の削れでは無く、横方向の寸法の広がり抑制に着目して評価を行った。3 周波 CCP 装置の Si 上部電極には 60 MHz の RF パワーを印加し、下部電極には 27 又は 2 MHz の RF パワーを印加した。圧力及び流量比は、45 mTorr、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 100/100 sccm とした。上部電極への印加電力を 500 W で固定し、下部電極に印加する RF 電力 (50-300 W) と周波数を変化した。下部電極温度は 20°C に設定した。

イオンエネルギー分布関数 (IEDF; ion energy distribution function) はモンテカルロシミュレーションにより計算した<sup>8)</sup>。IEDF の計算には、プラズマ密度 ( $N_e$ ) によって決まるシース膜厚、プラズマポテンシャルの平均値 ( $V_p$ )、self-bias 電圧 ( $V_{dc}$ ) 及び電子温度 ( $T_e$ ) を入力パラメータとし、 $N_e$ 、 $V_p$ 、 $V_{dc}$  については計測値を用いた。 $T_e$  は 3 eV と固定した。実際のプラズマ中には多くのイオン種が存在するが、H のような小さいイオン種以外では IEDF は近い値となるので、主要なイオン種を代表してマスナンバー 28 の N を計算に用いた。又、今回の IEDF の計算では、シース内でのイオンと中性粒子の衝突によるイオンエネルギーの減少については考慮しなかった。

ダメージ評価で用いた SiOCH ( $k = 2.65$ ; 膜厚 160 nm) は PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 法により Si(100) 基板上に成膜した。この実験では、上部 60 MHz、下部 2 MHz の 2 周波励起の容量結合型 (CCP) エッチング装置を用いた。定常状態のダメージを評価する目的で、プラズマ照射時間は全ての条件において 2 min で固定した (確認の目的で、PAr のエッチング時間から算出される実際のオーバーエッチ時間で照射を行い、2 min 照射の場合とのダメージ比較も実施したが、絶対値は多少の違いはあるものの、流量比依存等の傾向は両者で一致している事を確認済みである)。

H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマでの流量比依存評価では、総流量を 500 sccm で固定したまま、流量比のみを変化させた。圧力は 40 mTorr で固定した。下部電極の peak-to-peak 電圧 ( $V_{pp}$ ) と  $V_{dc}$  は高圧プローブを用いて測定した。 $V_{pp}$  の値は、下部電極への印加電力を 200 W に固定したままソースパワーを調整する事で、 $600 \pm 40$  V で一定とした。この手法を用いる事で、全ての条件で SiOCH 表面に照射される入射イオンエネルギーとイオンフラックスをほぼ一定にする事が出来る。この時、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ中の負イオンの数は無視出来る範囲であると仮定した。H<sub>2</sub> プラズマ中には、解離性付着 (dissociative attachment) により負イオンが生成される事が知られている<sup>9)</sup>。しかし、Longo と Boyd は、今回の実験で用いた mTorr の圧力領域では、負イオン/電子密度比は 1 %未満である事を報告しており<sup>10)</sup>、負イオンの

影響は無視出来るものと判断した。

プラズマ吸収プローブ (Plasma absorption probe ; PAP) で測定した H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマプラズマ密度は、H<sub>2</sub> の流量比を 0 から 100 % に変化させた場合、 $5.5 \times 10^{10}$  から  $4.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  へ単調減少した。四重極質量分析計 (Quadruple mass spectrometer ; QMS) を用いる事で、プラズマ中のイオン種の分析を行った。イオナイザーによるイオン化は行わず、イオンの直接サンプリングを行った。QMS はチャンバー壁に設置し、直径  $\phi 0.15 \text{ mm}$  のオリフィスを通してイオン種の測定を行った。

ダメージ層の解析には、次に示す *ex-situ* 分析を行った。膜厚の測定は分光エリプソメトリーを行い、化学結合変化等の測定にはフーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FT-IR)、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) を用いた。又、表面状態の評価の目的で水の接触角の測定も実施した。比誘電率 (*k*) の測定には、Quantox XP システム (KLA-Tencor) を用いた<sup>11)</sup>。SiOCH ダメージ層の吸湿の測定には、昇温脱離ガス分析法 (Thermal Desorption Spectroscopy ; TDS) を用いた。

### 4.3 寸法 (Critical dimension ; CD) の高精度制御

最先端デバイスの BEOL 工程のインテグレーションを行う上で、高精度 CD 制御は増々重要になっており、特に有機 low-*k* エッチング時のハードマスク肩落ちは、DD 配線寸法に大きな影響を及ぼすと共に、隣接配線間の電氣的短絡 (ショート) の発生要因となる為、その抑制は必要不可欠である。そこで、肩落ちがどのような条件で発生するかを評価した。

図 4.4(a) は、PAr、SiOCH、SiO<sub>2</sub> のエッチレートの入射イオンエネルギー依存性を示している。SiO<sub>2</sub> や SiOCH のハードマスク材料のエッチングは、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマを用いた場合は物理スパッタリングが支配的と考えられる。PAr、SiOCH、SiO<sub>2</sub> のエッチング (スパッタリング) が起こる閾エネルギー ( $E_{th}$ ) は、それぞれ 80、120、160 eV であった。ビーム実験での H ラジカル密度、及び N ラジカル密度はそれぞれ、 $2.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  を用いた [ $\text{H}/(\text{H}+\text{N}) = 0.31$ ]。事前に H、N ラジカル比を変えて PAr のエッチレートの H/N 比依存性を評価し、最も PAr のエッチレートが高かった H/N 比 [ $\text{H}/(\text{H}+\text{N}) = 0.31$ ] を用いて実験を行った。山本等が CCP 装置を用いて計測した H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ中の H 及び N ラジカルの値 (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 50/50 sccm) は、それぞれ、 $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  と報告されている<sup>12)</sup>。プラズマエッチング装置での測定値が分かれば、ビーム実験を用いて同じラジカル比で基礎データを取得する事が可能になり、定量的な高精度加工が実現出来る。よって、プラズマ中のラジカル比のモニタリングは、今後、増々その重要性が高まると考えられる。

又、ラジカルと同時に照射したイオン種はビーム実験では Ar<sup>+</sup>を照射したが、プラズマ中では、例えば NH<sub>3</sub><sup>+</sup>のイオンが照射される。よって、イオン種の違いの影響も、今後確認していく必要があると考える。

次に、SiO<sub>2</sub>/SiOCH 積層ハードマスクを持つ PAr サンプルを H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマでエッチングし、ハードマスクの肩落ちを評価した。図 4.4(b)に、下部電極に印加する RF パワーと RF 周波数を変えた場合の、モンテカルロシミュレーションで計算した IEDF を示す。IEDF で求めた高エネルギーイオンのピーク位置 ( $E_{high}$ ) と、エッチング形状との比較を行った。

図 4.4 (c)は RF 周波数 27 MHz、RF バイアスパワー50 W、図 4.4 (d)は RF 周波数 27 MHz、RF バイアスパワー300 W、図 4.4 (e)は RF 周波数 2 MHz、RF バイアスパワー300 W で PAr をエッチングした際の断面形状を示す。ハードマスク全体の膜厚から判断してハードマスクの最上層に SiO<sub>2</sub>が薄く残っていると予想されるが、SiO<sub>2</sub>層と SiOCH 層の界面は確認できなかった。しかし、SiOCH は露出していないことから、SiO<sub>2</sub>の閾値を用いて以下の比較を行った。RF 周波数を 27 MHz として、 $E_{high}$ を SiO<sub>2</sub>の EY の  $E_{th}$  (160 V) 以下に制御する事で、マスクの肩落ちは抑制された[図 4.4(c)]。よって、高選択比加工を実現するには、全てのイオンエネルギーを、PAr とマスク材料の  $E_{th}$ の間に制御する必要がある事が分かる。次世代のデバイスでは、SiO<sub>2</sub>の *k* の値が 4 と高いため、下層の low-*k* 膜をエッチングする時のハードマスクとして、今回用いた SiOCH 膜より更に *k* 値の低い SiOCH のみを使用する事になる。その場合、 $E_{th}$ の値は上記の SiO<sub>2</sub>や SiOCH の値より小さくなる為、IEDF のエネルギー範囲は、数 10 eV の範囲での高精度制御が要求されるようになる。

又、SiOCH を入射イオンに対し、60 ° に傾けてエッチレートの測定を行うと、その閾値は垂直入射 (0 °) の時と比較し、より低くなる事も分かっている (データは省略)。よって、エッチレートの角度依存性についても今後は詳細に評価していく必要がある。

このように、次世代のデバイスではイオンエネルギーの高精度制御が非常に重要であり、適切な周波数や電力の選択が求められる。

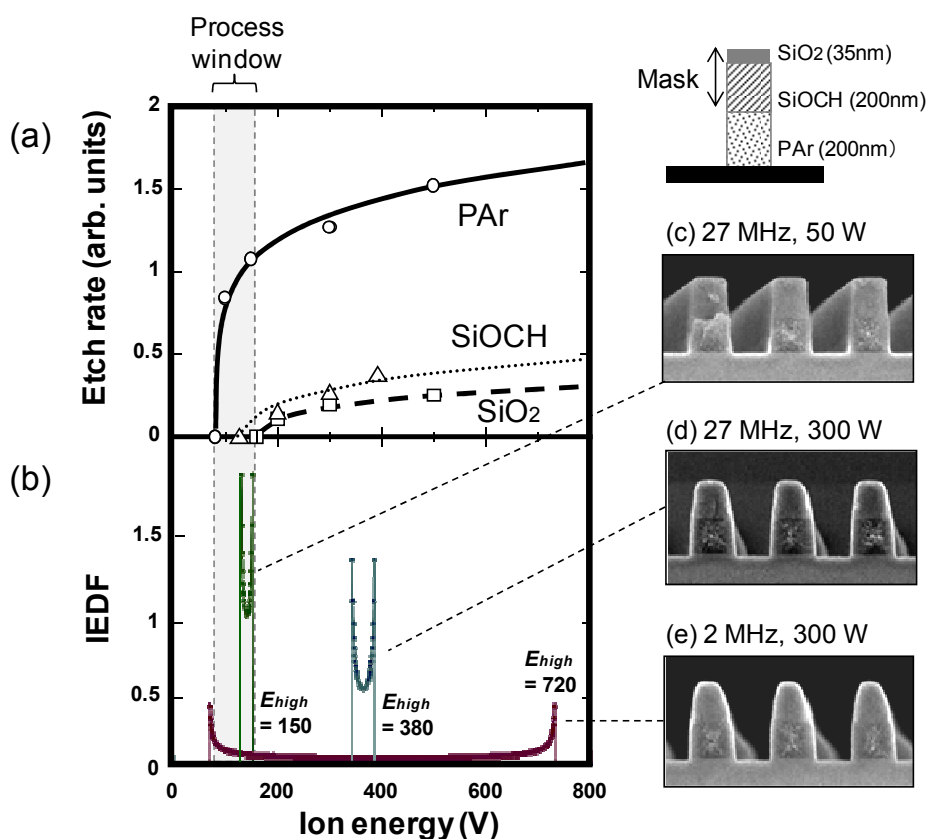


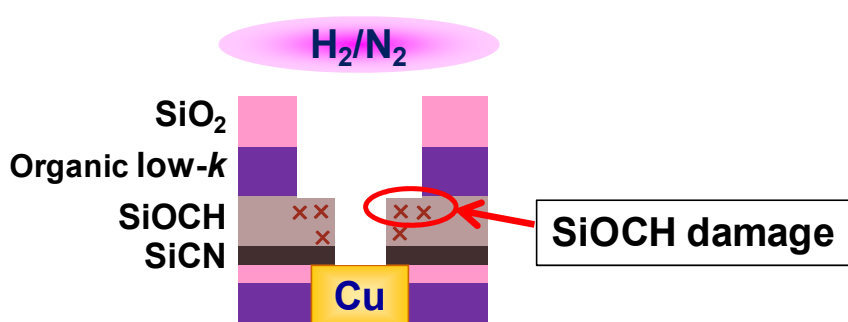
図 4.4 (a) ビーム実験装置で測定した PAr、SiOCH、SiO<sub>2</sub> のエッチレートの入射エネルギー依存 [H/(H+N) = 0.31]、及び (b) CCP 装置の下部電極

(27 MHz 又は 2 MHz) の IEDF の高エネルギーピーク ( $E_{high}$ )。

ハードマスクの肩落ちは  $E_{high}$  を SiO<sub>2</sub> の  $E_{th}$  (160 eV) より下になるように制御する事で抑制出来た(c-e)。その際の PAr エッチレートも十分速いレートが得られた。IEDF はモンテカルロシミュレーションにより計算した。

#### 4.4 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ照射による SiOCH 膜の比誘電率上昇

前節では、有機膜エッチング時のハードマスクの肩落ちの抑制について述べたが、ここからは、ハイブリッド DD のビアレベルに用いている SiOCH ダメージの抑制について述べる。H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマを用いたトレンチ層の有機 low-*k* エッチングのオーバーエッチング時に下層の SiOCH にダメージが形成される (図 4.5)。比誘電率 (*k* 値) の増加を最小化する目的で、SiOCH ダメージの H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 流量比依存を評価した。

図 4.5 Hybrid デュアルダマシン (DD) 構造での H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによる SiOCH ダメージ

ダメージ評価では、Si 基板上に CVD で成膜した SiOCH ( $k = 2.65$  ; 膜厚 160 nm) を用いた。上部 60 MHz、下部 2 MHz の 2 周波励起の容量結合型 (CCP) エッチング装置を用いた。総流量を 500 sccm で固定したまま、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の流量比のみを変化させた。圧力及び  $V_{pp}$  は 40 mTorr、600 V で一定とした。H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の流量比依存性を評価する場合は、プラズマ照射時間は 120 s で固定した。ただし、TDS によるダメージ層中の吸湿量 (H<sub>2</sub>O (m/e = 18)) を評価した場合のみ、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の流量比依存に加えエッチング時間も変えて (23-120 s) 処理を行った。又、ダメージ層中の吸湿量を評価する場合は、プラズマ照射後に大気中で 2 週間サンプルを放置した後に  $k$  値や TDS の評価を行った。 $k$  値の評価は Quantox XP システムを用いた。

図 4.6(a)は、SiOCH の H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ照射前後での  $k$  値上昇 ( $\Delta k$ ) の H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 流量比依存性を示す。本実験では、 $k = 2.65$  の SiOCH を用いたが、プラズマ照射により  $k = 3.65$  程度まで上昇し、SiO<sub>2</sub> の  $k$  値 (約 4.0) に近い値まで上昇する事が分かった。 $\Delta k$  の H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 流量比依存性は、3 つの領域に分類される事が分かった。領域 (I) は、N リッチな条件領域であり、100 % N<sub>2</sub> 条件では  $\Delta k$  の値は大きい、H<sub>2</sub> が少量添加されると  $\Delta k$  は減少する。領域 (II) で示した H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) のガス流量比が 0.2-0.8 程度の領域では、H<sub>2</sub> 流量の増加と共に単調に  $\Delta k$  は増加する。H リッチな領域 (III) では、H<sub>2</sub> 流量の増加と共に、 $\Delta k$  は逆に減少し、100 % H<sub>2</sub> 条件では、最も  $\Delta k$  の値は小さくなる。以降、H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) のガス流量比の領域を (I) ~ (III) に分類して議論する。

$k$  値増加の理由としては、1) 組成の変化や初期とは異なる化学結合が生成されたダメージ層が生じた事による SiOCH 膜の層構造の変化、2) ダメージ層中への吸湿、の 2 つの理由が考えられる。そこで、TDS 測定を行い、ダメージ層中の水分が  $k$  値上昇に及ぼす影響を評価した。H<sub>2</sub>O (m/e = 18) の脱ガス量の評価を行った結果、全てのサンプルから H<sub>2</sub>O の脱離が 230°C 以上で見られた。これは、構造内に化学吸着した H<sub>2</sub>O 量を示している。100%



N<sub>2</sub>、あるいは 100% H<sub>2</sub> の条件では、SiOCH 表面に物理吸着した H<sub>2</sub>O のピーク（230°C 以下の基板温度で現れる H<sub>2</sub>O のピーク）も確認された。しかし、後者の物理吸着した H<sub>2</sub>O は、実デバイスの作製（プロセスインテグレーション）においては、例えばバリアメタルのスパッタ前に行われる 250° 以下程度の熱プロセス中に容易に脱離する事から、デバイス特性にはほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

図 4.6(b)に、上述したダメージ層内に化学吸着した H<sub>2</sub>O 量と *k* 値上昇の関係を示す。その結果、230°C 以上の温度で脱離する化学吸着した H<sub>2</sub>O 量と、 $\Delta k$  はほぼ比例関係にある事が確認された。これは、室温での H<sub>2</sub>O の比誘電率が 80 程度と高い事が原因であり、少量の H<sub>2</sub>O が含有されただけで、*k* 値上昇へ及ぼす影響が大きいためであると考ええる。

図 4.6(b)中に矢印で記載した *y* 軸のオフセット量は、化学構造変化による *k* 値上昇を示すと考えられる。ここで、化学構造変化とは、「組成の変化や初期とは異なる化学結合が生成されたダメージ層が生じた事による SiOCH 膜の層構造の変化」を示しており、SiOCH 中から CH<sub>3</sub> 基が脱離し Si-OH 基が形成される事や、イオン照射により表面に高密度な Si-O リッチ層が形成される事等の全ての化学構造変化を含む。吸湿による *k* 値上昇に比べて値は小さいが、化学構造変化による *k* 値上昇もある事がこの結果より示唆される。

図 4.6(b)において、H<sub>2</sub>O 量と  $\Delta k$  がほぼ比例関係となったその他の要因として、プラズマ照射直後のダメージ膜の化学構造が、その後の大気放置により H<sub>2</sub>O が吸着した事で 2 次的な化学構造変化を引き起こし、その結果として比誘電率を上昇させる事も考えられた。Yamamoto 等は<sup>12)</sup>、プラズマ照射直後に（大気曝露無しで）SiOCH の化学結合を FT-IR で *in-situ* 計測し、更に大気放置後に再び同様の評価を行った。その結果、大気放置前後で、Si-NH<sub>2</sub>、Si-OH の信号強度の変化や Si-O-Si ピーク位置のシフト等を報告しており、H<sub>2</sub>O 吸着による 2 次的な化学構造変化がある事を報告している。

Suzuki 等は<sup>13)</sup>、プラズマ照射直後にチャンバー内で *in-situ* で屈折率を測定し、更に大気放置後、及び加熱処理後に再び屈折率の評価を行った。その結果、大気放置後に屈折率は増加するが、200°C、2 時間の加熱処理を行うと再びプラズマ照射直後の状態まで屈折率が低下する事を報告した。大気放置後の屈折率の増加は、H<sub>2</sub>O 吸着に伴う化学構造変化の影響も含んでいると思われる。しかし、Suzuki 等の結果は、200°C 程度の熱処理で H<sub>2</sub>O を脱離させると、屈折率も大気曝露前の状態に戻る事を示しており、大気曝露による 2 次的な化学構造変化も、加熱処理によりプラズマ照射前の状態に回復する事を示唆している。

実際のプロセスを考えた場合、仮にダメージが生成された場合も、熱処理を行った直後に H<sub>2</sub>O の透過性の低い膜を真空中で成膜出来れば、比誘電率の上昇を抑制出来る事を示し

ている。よって、*k* の値が 2.5 以下の porous SiOCH を使う最先端のデバイスでは、ポアシーリングと呼ばれる、吸湿保護膜を成膜する技術が非常に重要になる事が分かる。

比誘電率は、電子分極、原子分極、配向分極の 3 つの成分から決定されるが、Boa 等は量子化学計算 (GAUSSIAN' 03) を用いて、low-*k* 膜へのプラズマ照射が比誘電率上昇に及ぼす影響を評価した<sup>14)</sup>。特に、ダメージ層中への吸湿による *k* 値上昇と化学結合変化による *k* 値上昇の比較を行った。吸湿の影響の評価では、Si-OH 結合に直接 H<sub>2</sub>O 分子を吸着して比誘電率と相関のある双極子モーメントを計算した。化学構造変化の影響を評価する際は、Si-CH<sub>3</sub> 結合を、Si-OH、Si-NH<sub>2</sub>、及び Si-O 結合に変化させ、同様に双極子モーメントの変化を計算した。その結果、H<sub>2</sub>O 吸着による双極子モーメントの増加は、化学結合変化によるものよりも 1 桁以上大きい事を報告した。以上に示した Boa 等の結果も、H<sub>2</sub>O 吸着が比誘電率の増加の主要因である事を示唆しており、我々の実験結果と同様の結論を示している。

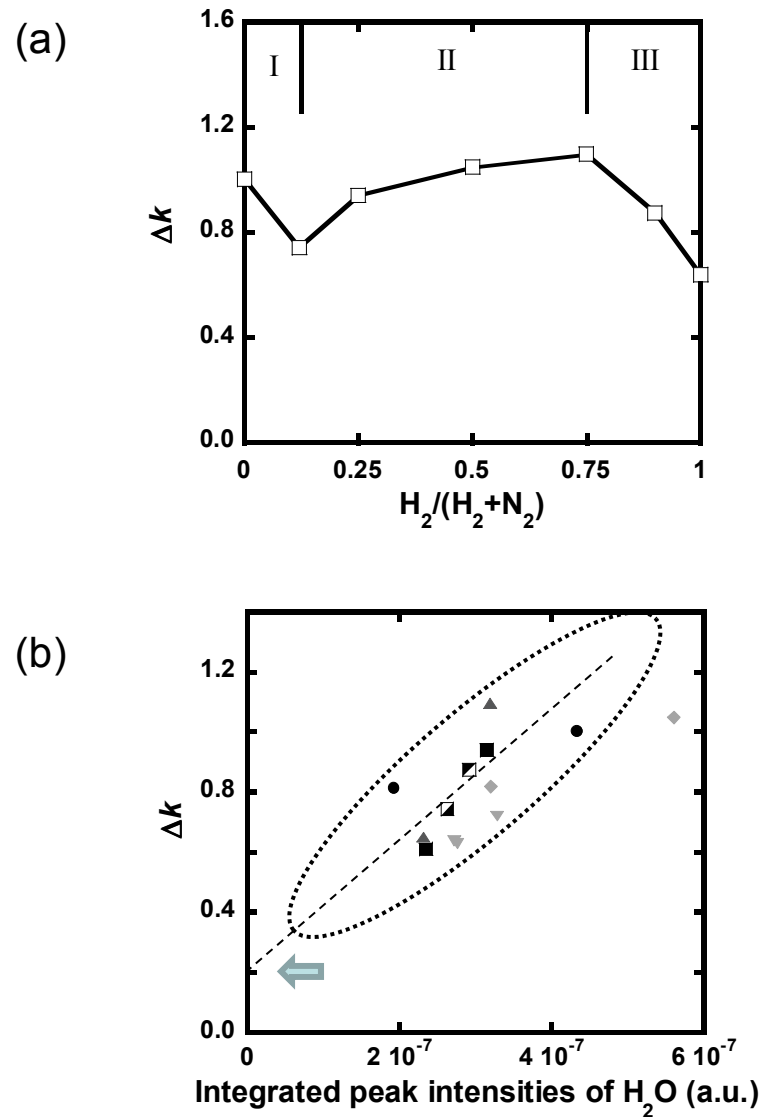


図 4.6 (a) H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)ガス流量比を変化させてプラズマ照射した SiOCH 膜の比誘電率の増加量 ( $\Delta k$ ) の H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)流量比依存性。ここで、(I)、(II)、(III) は本文中で記載した H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)流量比の 3 つの領域を示している。

(b)  $\Delta k$  の TDS で測定したダメージ層中の吸湿量 [H<sub>2</sub>O (m/e = 18) 強度の積分値] 依存性。矢印は本文中で記載した y 軸のオフセット量を示す。

TDS データは、異なる処理時間 (23~120 s)、異なる流量比 [H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) = 0~1] でプラズマ処理された全てのデータを含む。プラズマ照射後に大気中で 2 週間サンプルを放置した後、*k* 値や TDS 評価を行った。

#### 4.5 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ照射による SiOCH の化学構造変化 (膜全体)

前節で述べた吸湿量は、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ照射による SiOCH の化学構造変化に依存する。そこで、ダメージ層の構造変化を評価した。図 4.7 は FT-IR で測定した膜全体の Si-CH<sub>3</sub> 結合量を Si-O-Si 結合量で規格化した値の H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) 流量比依存を示す。膜厚により Si-CH<sub>3</sub> 量は変化してしまう為、Si-O-Si の信号強度で規格化した。図中に記載した I, II, III は、図 4.6(a) 中の領域(I)-(III)に対応する。図 4.7 より、Si-CH<sub>3</sub> 結合は H<sub>2</sub> 流量の増加と共に単調減少する事が分かった。この結果は、Si-CH<sub>3</sub> 結合は H ラジカルにより切断され、ダングリングボンド、あるいは H 終端された Si-H 結合がプラズマ照射中に形成された事を示している。プラズマ処理後に SiOCH 膜が大気に曝されると、ダメージ層中への吸湿により Si-H 結合は Si-OH 結合に変化する。よって、Si-CH<sub>3</sub> 結合の減少量は、Si-OH 結合の増加量と相関があると考えられる。又、形成された Si-OH 結合は、その極性によって H<sub>2</sub>O を吸着し、比誘電率を増加させるので、以降、Si-OH 結合を H<sub>2</sub>O の吸着サイトとして議論を進める。

Si-CH<sub>3</sub> からの CH<sub>3</sub> 基の脱離については、近年の報告では<sup>12,15)</sup>、H ラジカルのみよりも、H ラジカルと VUV/UV 光、及びイオンの相互作用、あるいは H ラジカルと VUV/UV 光の相互作用の影響が非常に大きい事が報告されており、今後は特に紫外線照射等も詳細に議論していく必要がある。

図 4.7 より、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ中の H<sub>2</sub> 流量比が増加すると、吸着サイト (Si-OH 結合) の数は単調に増加する事が分かる。図 4.8(a) 中に領域 (II) で示した H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) のガス流量比が 0.2-0.8 程度の領域では、 $\Delta k$  の値も単調に増加する。これは、H<sub>2</sub>O の吸着サイト数の増加に伴い、吸湿量が増加した事が原因と考えられる。

しかし、図 4.8(a) における領域 (I) (N 比率の高いプラズマ) では、吸着サイト (Si-OH 結合) の数が少ないにも関わらず、 $\Delta k$  の値は増加することが分かった。

同様に、領域 (III) (H 比率の高いプラズマ) では、吸着サイト (Si-OH 結合) の数が多いにも関わらず、 $\Delta k$  の値は減少した。

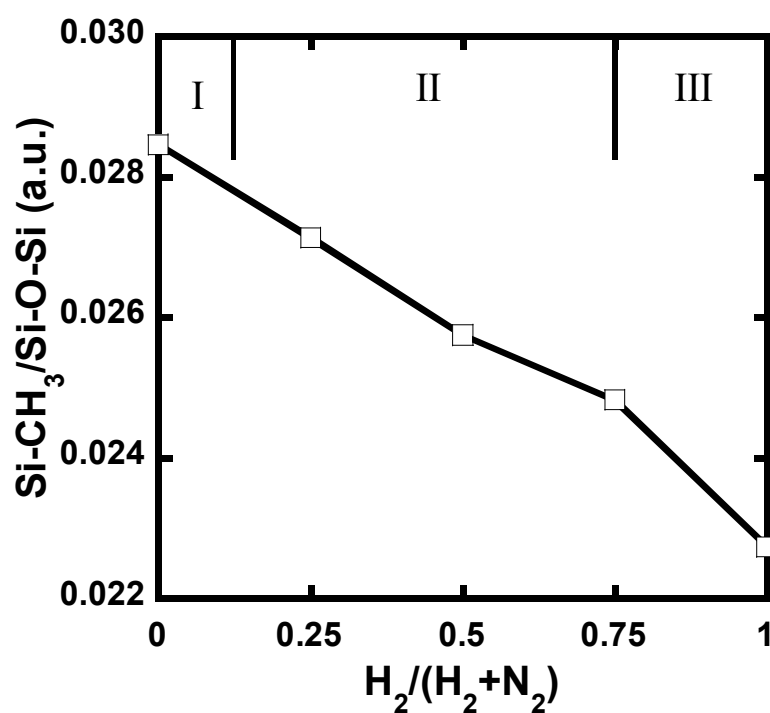


図 4.7 FT-IR で測定した  $\text{Si-CH}_3$  結合量の  $\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{N}_2)$  流量比依存。  
 膜厚の違いの影響を補正する目的で、 $\text{Si-CH}_3$  結合量 ( $1300 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ ) を  $\text{Si-O-Si}$  ( $1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$ ) の量で規格化した。  
 図中に記載した I, II, III は、図 4.5(a) 中の領域(I)-(III)に対応する。  
 未処理サンプルの  $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$  は 0.037 である。

#### 4.6 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ照射による SiOCH の化学構造変化（表面）

前節では、膜全体についての評価を行ったが、ここでは、SiOCH 表面付近を XPS を用いて評価した[図 4.8(a)]。4.4 節において、 $\Delta k$  の変化から分類した領域(I)では、N-Si 結合 (N(1s)ピーク中の 398 eV) と C-N 結合 (N(1s)ピーク中の 400 eV) が H<sub>2</sub> 流量比の高い条件と比較して増加した。XPS による組成分析より、領域(I)では SiON 層が形成されている事が明らかになった。又、SiOCH 表面には C-N 結合を含有するアミド基が生成された。アミド基は H<sub>2</sub>O と水素結合する事から<sup>16)</sup>、極めて親水性が高い事が知られている。一方、SiON はデバイスのパッシベーション層に用いる検討がなされる等、元来透湿性が低い膜であるのに加え、イオン照射により高密度化された SiON 表面は吸湿を抑制する働きがあると考えられる。そこで、SiOCH 表面でのアミド層と SiON 層の深さ方向分布を推測する目的で、SiOCH 表面を XPS 角度分解法で計測した。図 4.7(b)に、100 % N<sub>2</sub> プラズマ照射した後の N(1s)スペクトルの N-C 結合と N-Si 結合に対応した信号強度の比を光電子出射角 45° と 90°（垂直）について示した。その結果、アミド基を多く含む層は、SiON 層の上に形成されている事が分かった。よって、SiON 層に吸湿を抑制される事無く、アミド層で多くの吸湿が起こったと考えられる。

H<sub>2</sub> の流量比を増加すると、プラズマからの N フラックスの減少に伴い、アミド基を多く含む層と SiON 層は両者とも薄膜化する。又、H 添加に伴い、蒸気圧の高い HCN を効率的に生成する為、アミド層の膜厚はその除去反応によっても薄くなると考えられる。

図 4.7 に示したように、H 比率の多い領域(III)では、Si-CH<sub>3</sub> 結合の膜中の残留量は非常に少ないにも関わらず、表面では多くの C-Si (283.4 eV) 結合が残留した。図 4.8(c)は、表面の水の接触角の H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)流量比依存を示す。100% H<sub>2</sub> プラズマに照射された SiOCH 表面は、相対的に疎水性の表面になる事が分かった。SiOCH 表面に多くの Si-CH<sub>3</sub> 結合が残留している為に、最表面はより疎水性になった。Si-CH<sub>3</sub> の多く残留した SiOCH は膜密度も高く、ダメージを受けていない SiOCH の組成に近いので、ダメージを受けた表面よりもバルク中への H<sub>2</sub>O の浸透を抑制すると考えられる。内部の CH<sub>3</sub> 基の減少量は大きい、最表面で H<sub>2</sub>O の進入を抑制した結果、吸湿が抑制され、 $\Delta k$  の増加があまり起こらなかったと考えられる。

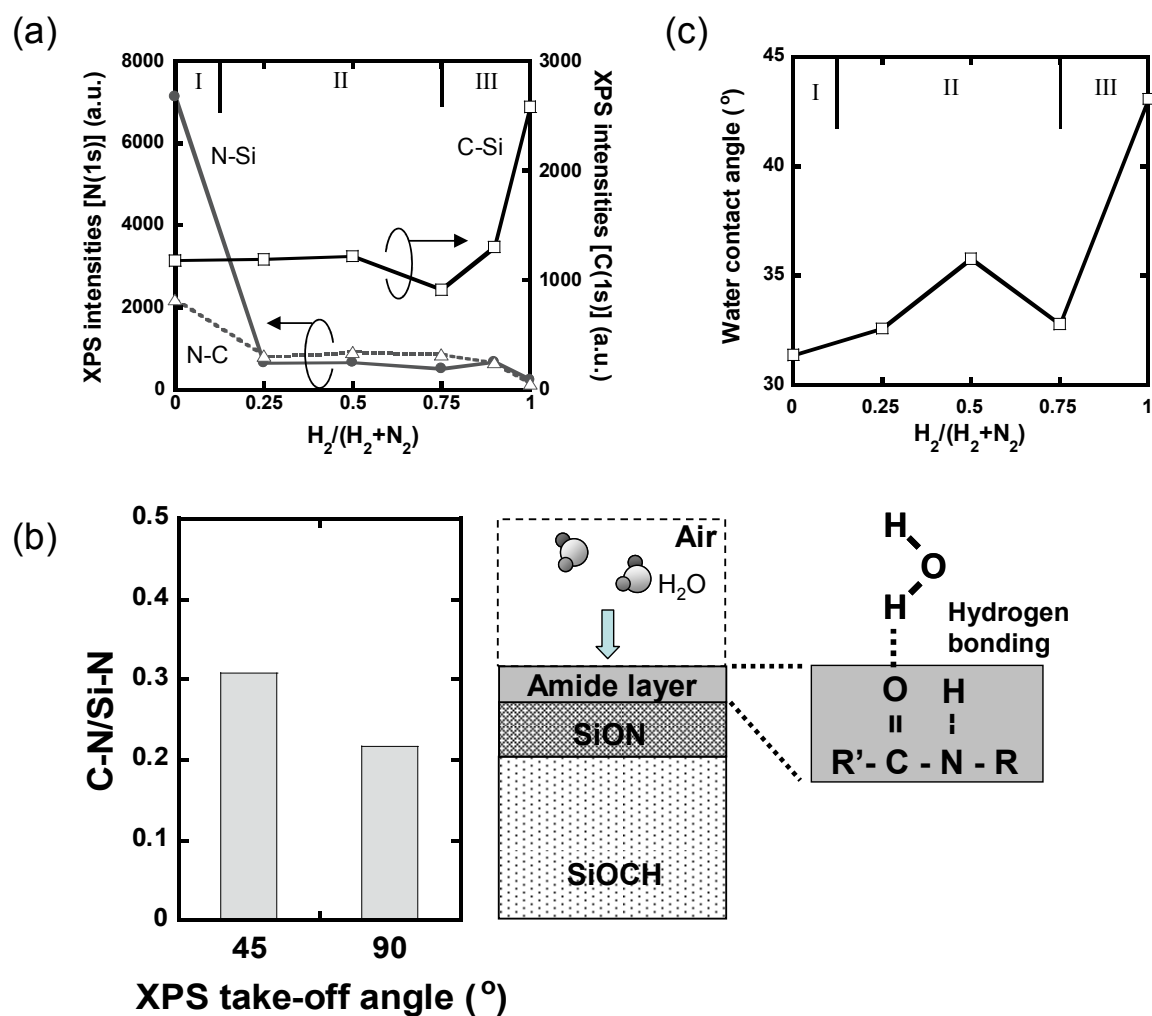


図 4.8 (a) XPS で測定した N(1s) フォトエミッションスペクトル中の N-Si (398 eV) と N-C (400 eV) のピーク強度、及び C(1s) フォトエミッションスペクトル中の C-N (283.4 eV) ピーク強度、(b) 100 %  $\text{N}_2$  プラズマ照射後の C-N/N-Si 比の XPS 角度依存、及び c) SiOCH 表面の接触角の  $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{N}_2)$  依存性。右下に SiOCH 表面構造の概略図も示す。

#### 4.7 SiOCH ダメージの深さ方向分布

SiOCH ダメージの生成要因は、イオン、ラジカル、及び真空紫外/紫外線 (VUV/UV) 照射によるダメージの3つに分類される<sup>17)</sup>。Takashima 等は porous SiOCH のブランケット膜のダメージ生成メカニズムを解析した結果、イオンによるダメージが支配的である事を報告している<sup>17)</sup>。Worsley 等<sup>18)</sup>、あるいは Fuller 等<sup>19)</sup>はパターン形成された SiOCH 膜の側壁のアッシングダメージ評価を行い、イオン照射が側壁ダメージにおいても支配的である事を報告している。よって、SiOCH 中のイオンの深さ方向分布は、ダメージ生成メカニズムの理解に非常に重要な役割を担っていると考えられる。

図 4.9(a)は、QMS で測定した H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ中のイオン種の H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)流量比依存を示す。100 % H<sub>2</sub> プラズマでは、H<sub>3</sub><sup>+</sup>が主要なイオン種であり、100 % N<sub>2</sub> プラズマでは、N<sub>2</sub><sup>+</sup>が支配的なイオン種であった。H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合プラズマでは、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、及び N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>が SiOCH 表面に多く照射される事が分かった。全てのマススペクトルの測定結果は、Nagai 等<sup>6)</sup>により報告された誘導結合型 (ICP; inductively coupled plasma) エッチング装置の結果とほぼ一致する結果となった。

図 4.9(b)は、モンテカルロシミュレーション (SRIM) を用いた主要イオン種の SiOCH 中の深さ方向分布を示している。加速エネルギーは 600 eV に設定した。m/e = 28 (N<sub>2</sub>)、m/e = 18 (NH<sub>4</sub>)、及び m/e = 3 (H<sub>3</sub>)の投影飛程 ( $R_p$ ; projected range) は、それぞれ、4.3、4.5、10.3 nm となった。よって、H を多く含有する条件では、イオンが深く進入する為、ダメージは膜中深くで多く形成される一方、表面のダメージ生成は抑制された。その結果、N を多く含む条件と比較して表面に Si-CH<sub>3</sub> 結合が多く残留し、より疎水性表面になったと考察される。

イオンと同時に照射される H ラジカルにより Si ダングリングボンドがプラズマ中で H 終端されるが、それによって、H<sub>2</sub>O の膜内部への拡散が抑制された可能性も考えられるが、今回の実験結果からは、表面のダメージが少ない事が H<sub>2</sub>O 拡散を抑制しているのではないかと考察される。



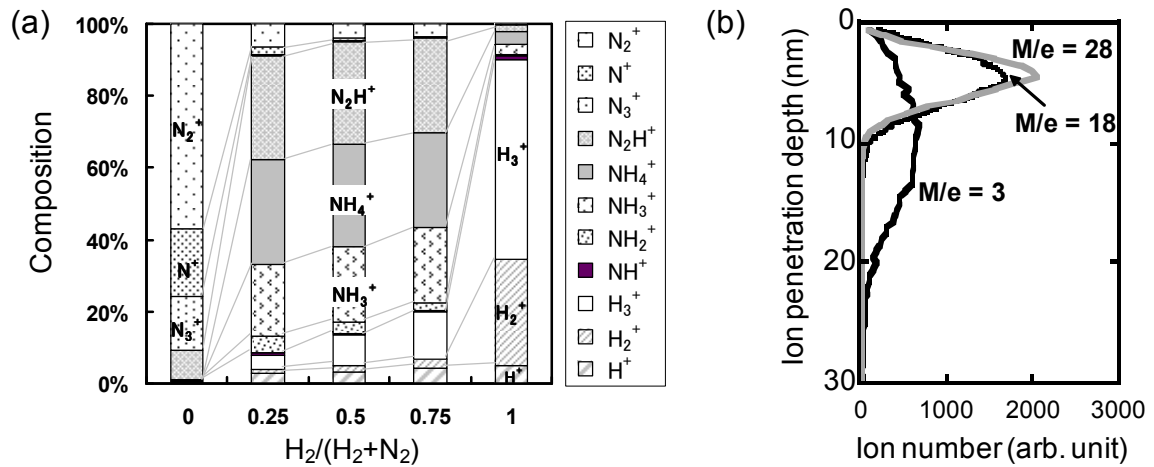


図 4.9 (a) QMS で測定したイオン種（測定時の基板は  $\text{SiO}_2$  膜を使用）、及びモンテカルロシミュレーションで計算した  $m/e = 28$  ( $\text{N}_2$ )、 $m/e = 18$  ( $\text{NH}_4$ )、 $m/e = 3$  ( $\text{H}_3$ ) の  $\text{SiOCH}$  中の進入深さ分布。

表 4.1 は  $\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{N}_2)$  流量比が 0、0.5、1 の時の  $\Delta k$  の深さ依存を示す。膜厚 53 nm 及び 79 nm の 2 種類の膜厚のサンプルの  $\text{SiOCH}$  の  $k$  値の測定を行い、単純な直列容量の計算から膜厚 53~79 nm の領域の平均的な  $k$  値を計算した（図 4.10）。100%  $\text{N}_2$  プラズマの場合、主要イオン ( $\text{N}_2^+$ ) の進入深さが浅い事から、 $\Delta k$  は表面から 53 nm の範囲に局在した。H を加える事で、 $\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_2^+$ 、 $\text{H}^+$  といった小さいイオンがプラズマ中で生成され、それらのイオンが膜中深くまで進入した結果、表面から 53nm 以下の領域のみならず、53~70 nm の深い領域においても  $\Delta k$  が確認されるようになった。

又、 $\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{N}_2)=0.5$  の流量比でプラズマ処理した際の、表面から 53nm 以下の領域の  $\Delta k$  が 5.30 と非常に高くなった。この原因は現在分かっていないが、今後、 $\Delta k$  の  $\text{SiOCH}$  膜厚依存を評価する事で説明していきたいと考えている。

最もダメージ生成に支配的と考えられるイオンに着目した、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマ中の  $\text{SiOCH}$  の  $\Delta k$  の増加を支配する要因を示す概略図を図 4.11 にまとめた。 $\Delta k$  を最小化する為には、膜全体の  $\text{H}_2\text{O}$  の吸着サイトの生成を抑制すると共に、大気放置中の  $\text{H}_2\text{O}$  の膜中への透過を抑制する為に表面のダメージを抑制する事が重要である事が分かった。そのためには、最適な  $\text{H}_2/\text{N}_2$  流量比の制御を行う事が必要である事が分かった。更に、イオンエネルギーの精密な制御を行う事も、 $\Delta k$  の深さ方向分布を制御する為に、必要不可欠である事が分か

った。

又、今回はイオンに着目したが、VUV/UV 照射やラジカルがダメージ生成に与える影響を大きいと考えられる。よって、今後はより詳細にイオン以外の影響についても評価を行っていく必要がある。

今後は、更なる低誘電率化を実現する為に、膜中に空孔を含有した、所謂 porous SiOCH 膜 ( $k < 2.5$ ) を使用していく必要がある。Porous 膜の場合は、プラズマによるダメージ生成は不可避である。しかし、仮にダメージ層が形成された場合も、加熱処理を行い、吸着した H<sub>2</sub>O を脱離させた後で、真空中で H<sub>2</sub>O の透過性の低い膜を成膜する事で、H<sub>2</sub>O の吸着に起因した顕著な  $k$  値上昇を抑制出来ると考えられる。

表4.1 Depth dependence of  $\Delta k$ .

Depth range from the surface <sup>a</sup>	$\Delta k$		
	H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )= 0	H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )= 0.5	H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )= 1
0-53 nm	1.56	5.30	1.69
53-79 nm	0.03	0.57	0.80

<sup>a</sup> Variation of thicknesses after plasma exposure is less than  $\pm 2$  nm by adjusting initial thicknesses.

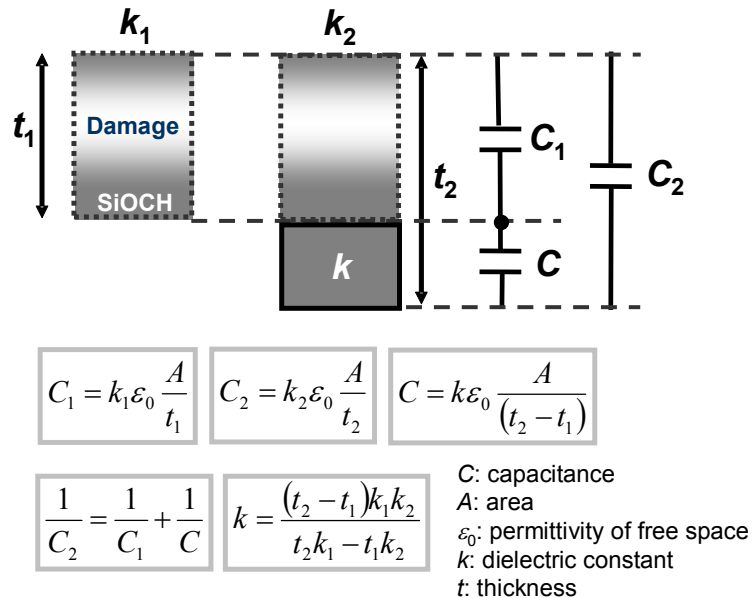


図 4.10  $k$  値深さ方向分布解析の数式と概略説明図。 $\Delta k$  の深さ依存性は膜厚の異なる 2 種類のサンプルの  $k$  値を測定し、上記式を用いて導出した。

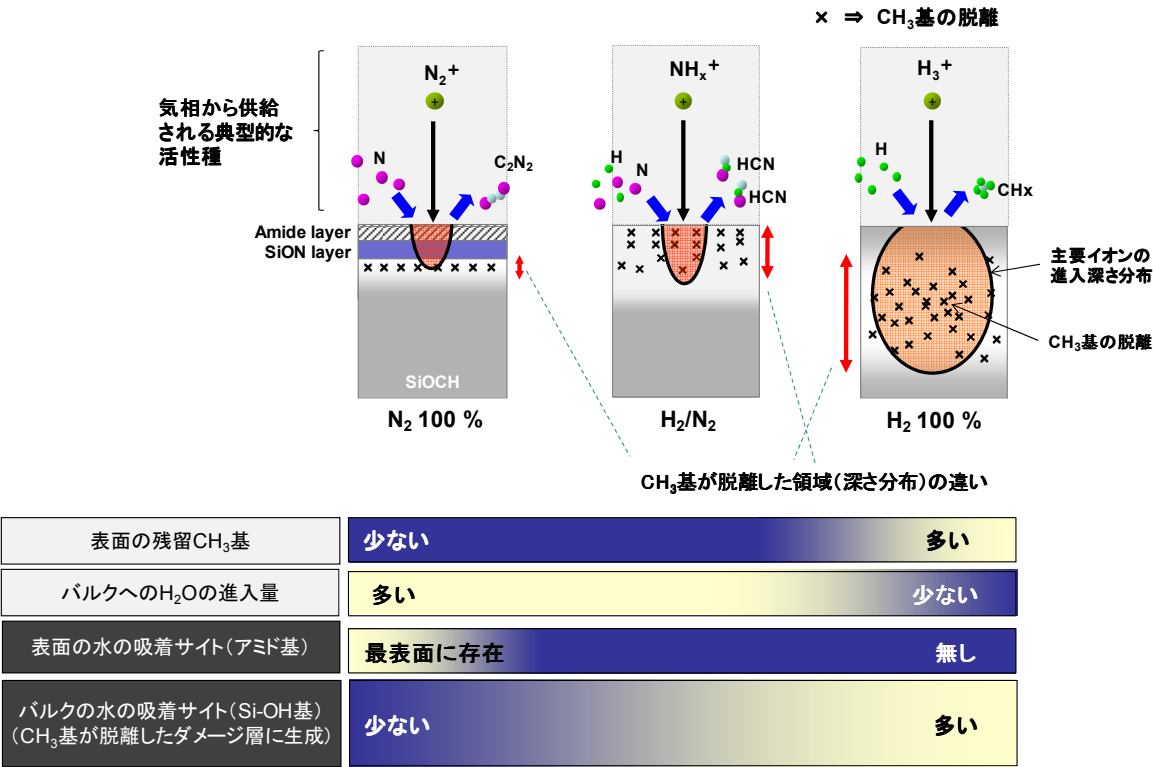


図 4.11 イオンによるダメージに着目した SiOCH の $\Delta k$  制御に関する表面反応モデル。

#### 4.8 まとめ

本章では、有機 low-*k* 膜の一種である PAr を BEOL 工程のハイブリッド DD 構造に適応し、その時のエッチングの課題を示すと共に、エッチング時のハードマスク肩落ちの抑制に向けた定量的エネルギー制御指針を示した。又、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマ中での SiOCH ダメージ評価を行い、以下の知見を得た。

- 1) ビーム実験を用いて、H ラジカルと N ラジカルの比が  $H/(H+N)=0.31$  の条件で、Ar<sup>+</sup> イオンを 500 eV で入射した際の PAr、SiOCH、及び SiO<sub>2</sub> のエッチング（スパッタリング）反応が起こる閾エネルギー（ $E_{th}$ ）を測定した。その結果、PAr、SiOCH、及び SiO<sub>2</sub> の  $E_{th}$  はそれぞれ 80、120、160 eV であった。又、CCP エッチング装置においてシミュレーションを用いて IEDF を計算し、IEDF の高エネルギー側のピークエネルギー（ $E_{high}$ ）を PAr のエッチングが起こる閾値エネルギー [ $E_{th}(\text{PAr})$ ] 以上で、かつハードマスク SiO<sub>2</sub> のスパッタリングが起こる閾値エネルギー [ $E_{th}(\text{SiO}_2)$ ] 以下に設定した [ $E_{th}(\text{PAr}) < E_{high} < E_{th}(\text{SiO}_2)$ ]。その結果、マスクの肩落ちを抑制出来たと共に今後の制御指針を示した。
- 2)  $\Delta k$  の値は SiOCH 膜のダメージ層中に化学吸着した H<sub>2</sub>O の量と明確な正の相関がある。
- 3) ダメージ層中の吸湿量は、H<sub>2</sub>O の吸着サイト（Si-OH 及びアミド）の数と、大気中の H<sub>2</sub>O の SiOCH 膜中への透過性により決まる。
- 4)  $\Delta k$  の深さ分布は、プラズマからのイオン種とエネルギーで決まる進入深さに依存する。

以上から、有機 low-*k* 膜エッチング中のハードマスクの肩落ちを抑制するには、入射イオンエネルギーの高精度制御が重要である事が分かった。又、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマで生成される SiOCH 膜のダメージ層の比誘電率の増加を抑制するには、ダメージ層中の吸湿を制御する事が非常に重要であるという、今後の制御指針を得た。

## 参考文献

- 1) T. Furusawa, D. Ryuzaki, R. Yoneyama, Y. Homma, and K. Hinode, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, G31 (2001).
- 2) D. Shamiryan, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (5), 1923 (2002).
- 3) K. Yatsuda, T. Tatsumi, K. Kawahara, Y. Enomoto, T. Hasegawa, K. Hanada, T. Saito, Y. Morita, K. Shinohara, and T. Yamane, *Proceeding of the IEEE International Interconnect Technology Conference*, San Francisco, U.S.A., June 7–9, 2004, p.90.
- 4) R. Kanamura, Y. Ohoka, M. Fukasawa, K. Tabuchi, K. Nagahata, S. Shibuki, M. Muramatsu, H. Miyajima, T. Usui, A. Kajita, H. Shibata and S. Kadomura, *2003 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, Kyoto, Japan, June 10–12, 2003, p.107.
- 5) M. Fukasawa, T. Hasegawa, S. Hirano, and S. Kadomura, *Proceedings of Symposium on Dry Process*, Tokyo, Japan, Nov. 11-13, 1998, p.175.
- 6) H. Nagai, S. Takashima, M. Hori, and T. Goto, *J. Appl. Phys.* 91, 2615 (2002).
- 7) T. Tatsumi, *Applied Surface Science* 253, 6716 (2007).
- 8) D. Vender and R. W. Roswell, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 18, 725 (1990).
- 9) A. P. Hickman, *Phys. Rev. A* 43, 3495 (1991).
- 10) S. Longo and I. D. Boyd, *Chem. Phys.* 238, 445 (1998).
- 11) H. De Witte, S. Passefort, W. Besling, J. W. H. Maes, K. Eason, E. Young, Z. M. Rittersma, and M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.*, 150, F169 (2003).
- 12) H. Yamamoto, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Ito, M. Sekine, M. Hori, T. Kaminatsui, H. Hayashi, I. Sakai, and T. Ohiwa, *J. Appl. Phys.* 109, 084112 (2011).
- 13) T. Suzuki, H. Yamamoto, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori, *Proc. of The 27th Symposium on Plasma Processing*, Yokohama, Japan, 2010, A6-05.
- 14) J. Bao, H. Shi, J. Liu, H. Huang, P. S. Ho, M. D. Goodner, M. Moinpour, and G. M. Kloster, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26, 219 (2008).
- 15) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.* 103, 073303 (2008).
- 16) D. A. Dixon, K. D. Dobbs, and J. J. Valentini, *J. Phys. Chem.*, 98, 13435 (1994).
- 17) S. Takashima, S. Uchida, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori, *Proceedings of International Symposium on Dry Process*, Jeju, Korea, Nov. 28-30, 2005, p.31.

- 18) M. A. Worsley, S. F. Bent, N. C. M. Fuller, T. L. Tai, J. Doyle, M. Rothwell, and T. Dalton, J. Appl. Phys. 101, 013305 (2007).
- 19) N. C. M. Fuller, M. A. Worsley, S. Nitta, T. Dalton, T. L. Tai, S. Bent, T. Magbitang, G. Dubois, R. Miller, W. Volksen, M. Sankar, and S. Purushothaman, Proceeding of the IEEE International Interconnect Technology Conference, San Francisco, U.S.A., June 5–7, 2006, p.24.

## 第5章 プラズマ壁相互作用を考慮した SiN エッチングの変動制御

### 5.1 はじめに

第3、4章では、 $H_2/N_2$  プラズマ中の H が有機 low- $k$  エッチングや SiOCH 膜へのダメージ生成に及ぼす影響を述べた。大島等の報告によれば、 $H_2/N_2$  プラズマによる有機 low- $k$  のエッチングでは、チャンバー壁に Cu 配線に起因した Cu が付着すると、プラズマ中の H ラジカルの失活が起こり、有機 low- $k$  のエッチレートが変動する事が報告されている<sup>1)</sup>。有機 low- $k$  のエッチング以外で H を含むプラズマを用いる工程に、 $CH_xF_y$  プラズマを用いた SiN エッチングがある。SiN エッチングも有機 low- $k$  エッチングの場合と同様に、チャンバー壁の状態によってプロセス変動が起こる可能性が高いと考えられる。そこで、本章では、 $CH_xF_y$  プラズマ中の H とチャンバー壁との相互作用に着目し、SiN エッチングのプロセス変動に及ぼす影響を評価した。SiN のエッチングは、BEOL 工程のみならず FEOL 工程にも幅広く用いられており、Si、 $SiO_2$  のエッチングと並び最も重要な工程の一つである。

エッチレートの十分な安定性を確保するには、高精度なプラズマ壁相互作用の制御が必要である。図 5.1 はトランジスタにおけるゲート構造を形成する際のエッチングプロセスの課題を示す。これまで、我々のグループではチャンバー壁に堆積した C-F ポリマー層の膜厚に依存し、プラズマ中のフルオロカーボンラジカル密度が変動する事を報告してきた<sup>2,3)</sup>。又、チャンバー壁への C-F ポリマーの堆積速度がチャンバー壁の温度に強く依存し、壁表面の C-F ポリマーの膜厚の違いによって、 $SiO_2$ 、SiN、Si のエッチレートの変動を引き起こすという報告もなされている<sup>4)</sup>。

SiN エッチレートの変動は、デバイスの寸法 (Critical dimension; CD)、形状、LWR (Line width roughness ; ライン左右のエッジの局所的なゆらぎにより生じるライン幅の変動) の量や、ダメージ量の変動を引き起こし、最終的にデバイス特性や歩留まり低下を引き起こす要因となる。上記のばらつきを制御する為に、統計分析を用いた予測モデルが開発され、既に量産工場においても導入されている<sup>5-9)</sup>。

近年、LSI 生産の高効率化を目指した「EES (equipment engineering system)」と呼ばれる技術が量産現場に導入されている。EES は、リアルタイムに装置自身が持っている全てのデータ収集を行い、エッチング特性を統計的に解析するシステムである (図 5.2)。通常、装置のプロセスレシピとして入力する制御因子 (control factors) (例えば、「圧力」、「RF パワー」といった入力パラメータ) の大部分は、EES データとして直接モニタリングされる。

一方、例えばチャンバーの壁状態のような誤差因子（noise factors）のばらつきは、監視する事は困難である。その原因は、プラズマの内部パラメータやチャンバー壁状態の直接モニタリング装置が、量産装置には装備されていないためであり、プラズマのチャンバー壁状態による変動等を加味した高精度エッチレート予測モデルが切望されている。

本章では、チャンバー壁状態の変化に伴う SiN エッチレート変動のメカニズムを解析すると共に、EES パラメータと発光スペクトル（OES）を用いた統計モデルにより SiN エッチレートの予測技術開発に関する検討を行った。OES は量産工場の装置に具備されている唯一のモニタリング装置であり、この技術を量産工場に展開する上では、OES を用いる事が最善と判断した。

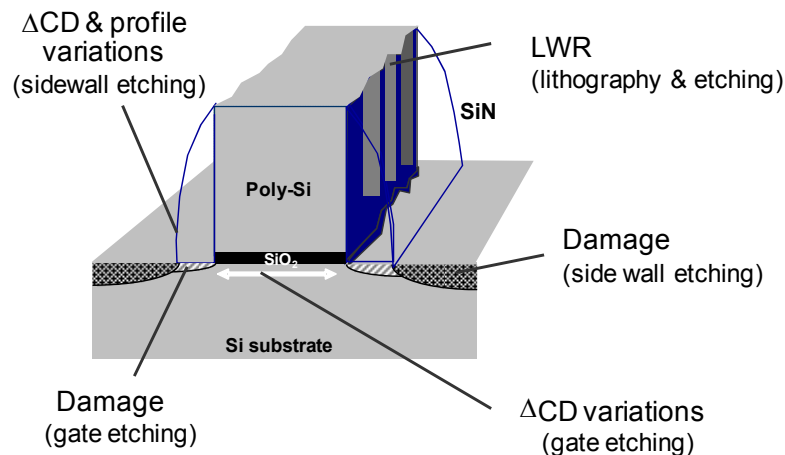


図 5.1 FET（Field effect transistor）のゲート構造の形成に関連したプロセス課題。  
サイドウォール SiN エッチングの特性変動は、 $\Delta$ CD、形状、ダメージの変動を引き起こす。



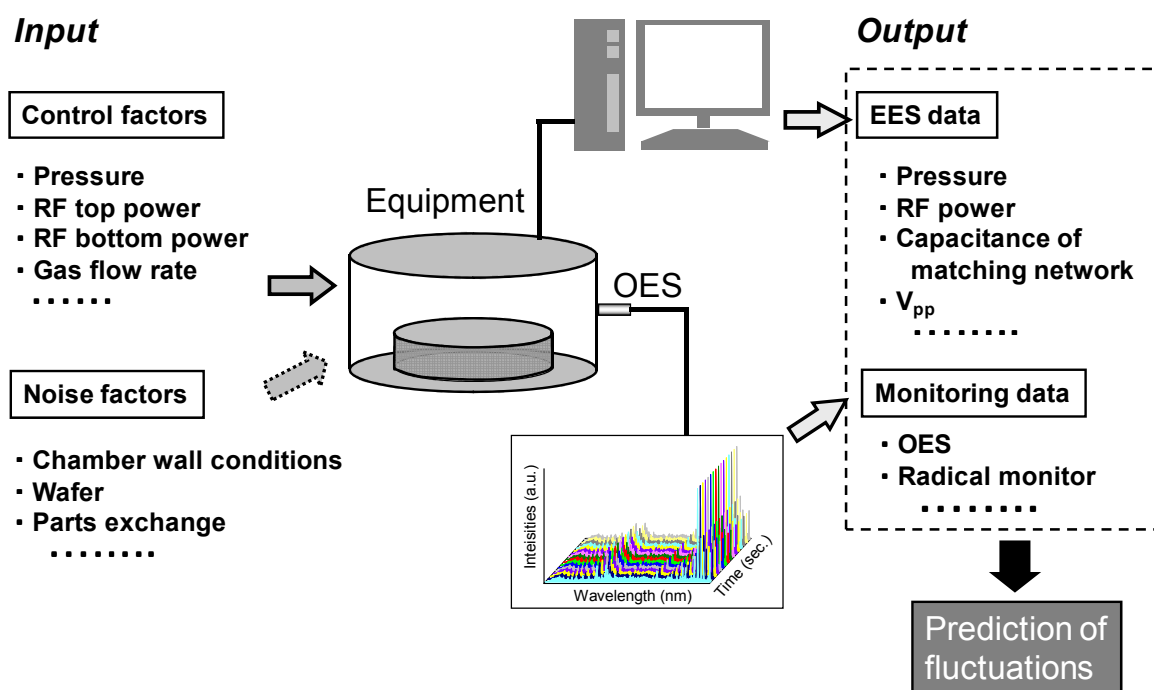


図 5.2 EES の概略図。 Control factor はプロセスレシピとして入力される。一方、Noise factor も強くエッチングに影響を及ぼす。現在の量産装置では、モニタリング装置がほとんど無いため、Noise factor の変動の監視が困難である。チャンバー壁に起因した変動 (Noise factor) をモニターする為、EES データのみによる従来の統計モデルと、EES データに OES の信号を加えた統計モデルによる予測精度の比較を行った。

## 5.2 実験

SiN のエッチングには、上部 60 MHz、下部 2 MHz の 2 周波励起の容量結合型 (CCP) エッチング装置を用いた。エッチレートと、チャンバー壁の表面状態の相関を評価する目的で、noise factors であるチャンバー壁を故意に変化させた。具体的には、プロセスチャンバーのクリーニング（及び表面酸化）の目的で行う  $O_2$  プラズマ処理の時間を変化させた (0-900 s)。それに引き続き、 $C_4F_8/Ar$  プラズマを用いて、処理時間を変えて C-F ポリマー堆積を行い (0~180 s)、それぞれの処理時間を様々な組み合わせで行う事で、初期のチャンバー壁状態を変化させた。又、チャンバー内パーツである Si 上部電極、及び石英パーツを装置のメンテナンスの際に交換した。その後、SiN を  $CH_2F_2/O_2/Ar$  プラズマでエッチングした (30 s)。圧力、ソースパワー及び下部電極の RF 電力は、それぞれ 30 mTorr、1000 W、300 W で一定とした。上下電極のギャップは 35 mm を用いた。上部電極、下部電極及びチャンバーの側壁温度は、それぞれ 60、20、60°C に設定した。SiN のエッチング量は分光エリプソメトリーで測定した。EES パラメータと OES 信号データを用いた統計モデルにより、SiN エッチレートの変動予測を行った。統計モデルの解析には、面内 17 ポイントのエッチレート測定値の平均値を用いた。OES の測定は、0.5 nm ステップで 200 ~ 800 nm の波長を計測した。発光は石英窓を介した光ファイバーを通して分光器で測定した。発光の測定はチャンバー側壁にある石英窓から行った。0.1 s 刻みで測定した 0~30 s の OES 強度の平均値を統計モデルの作成に採用した。SiN エッチング後に表面に堆積した薄い C-F ポリマー膜厚の測定を行う際も、分光エリプソメトリーを用いた。

## 5.3 SiN のエッチレート変動

図 5.3 はチャンバー壁へ堆積した C-F ポリマー膜厚を故意に変化させた際の SiN のエッチレート変動を示す。SiN のエッチレートは、140 ~ 190 nm/min の間で大きく変動する事が分かった。SiN のエッチング前に  $C_4F_8/Ar$  プラズマで 300 s 処理し、厚い CF ポリマーをチャンバー内壁に堆積した場合、SiN のエッチレートは最も速くなった (約 190 nm/min)。

このエッチレートの変動データと、同時に取得した装置信号 (EES データ) を元に、SiN エッチレートの変動予測モデルを統計解析により求めた。

EES データのみによる従来の統計予測では、OES の信号データは用いていない。ここでは、OES の信号データは用いず、EES データのみを使用して、統計的なエッチレートの変動予測を行った。

予測モデルを作成する為のトレーニングデータセット (training data set) を用い、上記エ

エッチレートと強い相関を持つパラメータを用いて、部分的最小二乗（partial least squares ; PLS）法により予測モデルを作成した。PLS 回帰は、重回帰分析で課題となる多重線形性の問題が無く、こうした予測モデルを作成する際に、最も頻繁に使用されている手法である<sup>10-11)</sup>。予測モデルを作成した際の標準回帰係数を比較するとマッチング回路のキャパシタ容量や  $V_{pp}$  の係数が大きかった。ここで、標準回帰係数は予測式への寄与率の大きさを示している。

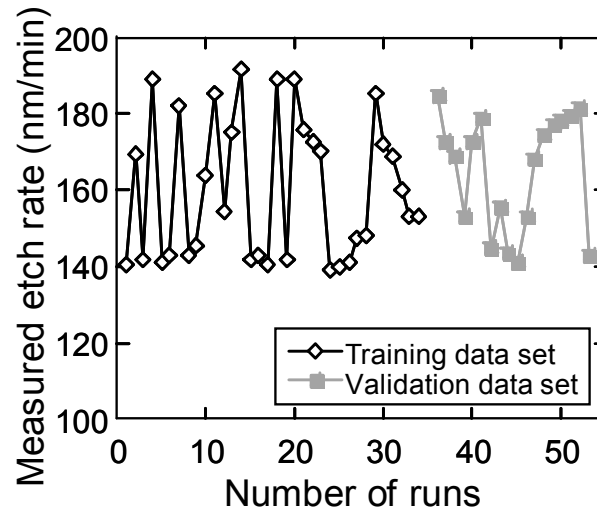


図 5.3 SiN エッチレート変動。エッチレートはチャンバー壁状態により 140～190 nm/min の間で大きく変動する。

PLS モデルは下記の式で記載される。

$$y = \sum_{j=1}^n b_j x_j + C \quad (5.1)$$

今回の回帰モデルでは、エッチレートを目的変数  $y$  に設定し、モデルを作成した。ここで、 $n$  は EES データの数、 $x_j$  は圧力、RF パワー、ガス流量等の EES データを示す。 $C$  は定数である。回帰分析を行う事で、測定したエッチレートの値と、式 (5.1) で予測した値の差が最小になるような  $b_j$  (回帰係数) を抽出する。回帰係数の値が大きい場合、そのパ

ラメータがエッチレートに寄与する割合が大きい事を意味している。

次に、予測モデルの精度を、検証用データセット (validation data set) を用いて確認した。

図 5.4 に示したように、少量の誤差は含まれるが、測定値と予測エッチレートで比較的良好一致が見られる事を確認した。その際の決定係数 (寄与率)  $R^2$  は 0.88 であった。

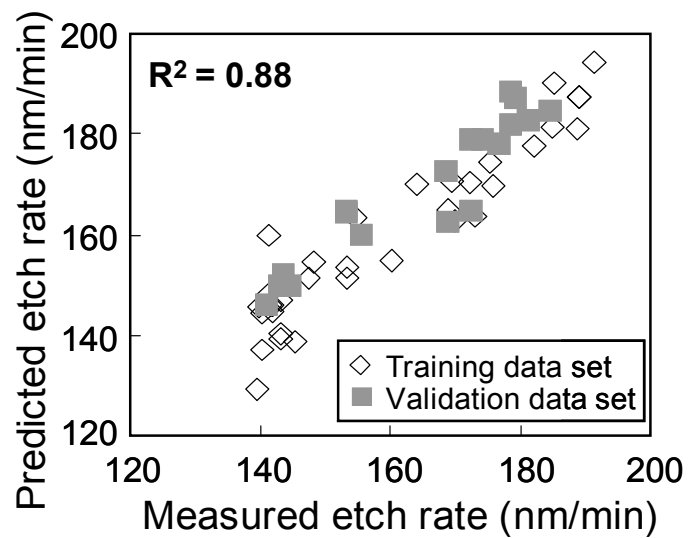


図 5.4 EES データのみを用いた SiN エッチレートの予測。

#### 5.4 エッチレート均一性のばらつき

前節では、チャンバー壁や、チャンバーパーツの表面状態が変わった際の平均的なエッチレートの変動に関する評価を行ったが、本節では、同様の壁状態での面内均一性の変動について評価を行った。図 5.5 は (a) 装置メンテナンスでチャンバーパーツを交換した直後、(b) パーツ交換後に通常実施する  $O_2$  プラズマでのクリーニング後、(c) 壁に過剰な C-F ポリマーが堆積した状態 (CF ポリマーの堆積しやすい条件でエッチングした後の壁状態を模擬)、(d) 長期間エッチングプラズマに曝された状態 (定常状態) での、SiN エッチレートの均一性を示している。状態 (a) では、エッチレートが最も低下するのに対し、条件 (b) では急激に上昇した。又、条件 (c) では、ウェハのエッジ部分で顕著にエッチレートが増加した。チャンバー壁状態は変えたが、制御因子としての入力パラメータは全てのエッチング条件で同じであることから、壁の状態によって平均的なエッチレートのみならず、面内均一性も変動する事が分かった。

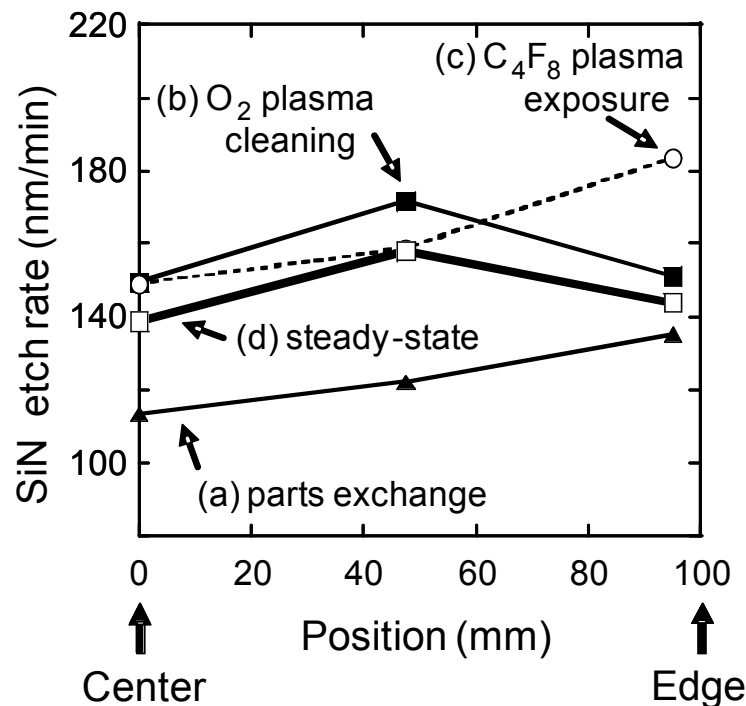


図 5.5 壁状態を変えた場合の SiN エッチレートの面内均一性の変動  
 (a) チャンバー内パーツ交換直後、(b)  $O_2$  クリーニング後、  
 (c) 壁への過剰 C-F ポリマー堆積後、(d) 定常的な壁状態、

### 5.5 SiN エッチングにおける表面反応

前節では、プラズマと壁の相互作用により平均的なエッチレートやその面内均一性が変動する事を述べた。しかし、エッチレートの変動は、壁状態によりチャンバー中のラジカル密度などが変動した結果引き起こされたものであり、そのレート変動メカニズムの解明には、SiN のエッチングメカニズムを理解する事が重要である。そこで、本節では、SiN のエッチングメカニズムについて考察を行った。

SiN エッチレートは、高エネルギーイオン照射下では、プラズマから表面に照射される全ての  $CF_x$  種中の F の総量 ( $\Gamma_{F-total}$ ) と表面反応確率 ( $s$ ) に依存すると考えられる。 $s$  の値は、入射フラックス中の H の量、SiN 上の C-F ポリマー膜厚、ウェハ温度、入射イオンエネルギーに依存する (第6章で、SiN エッチレートに及ぼす紫外線の影響も述べるが、実際は紫外線照射による表面反応確率の増加の効果もある。しかし、本実験は高エネルギーイオン照射の状態を考えており、紫外線の影響は無視出来る範囲であると仮定した)。Tatsumi 等は  $SiO_2$  のエッチングモデルを提案した<sup>12)</sup>が、SiN のエッチングメカニズムでは H が非常に大きな影響を及ぼす点特徴的である。そこで、Tatsumi 等のモデルを元に、H の影響を含めた SiN エッチングモデルを考察した (図 5.6)。

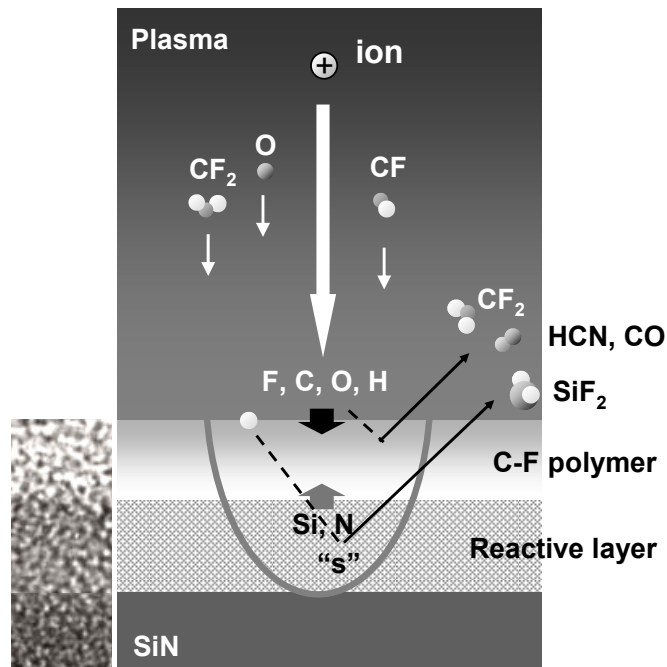


図 5.6 SiN エッチングの表面反応モデル。図中の  $s$  は反応層中の表面反応確率を示している。

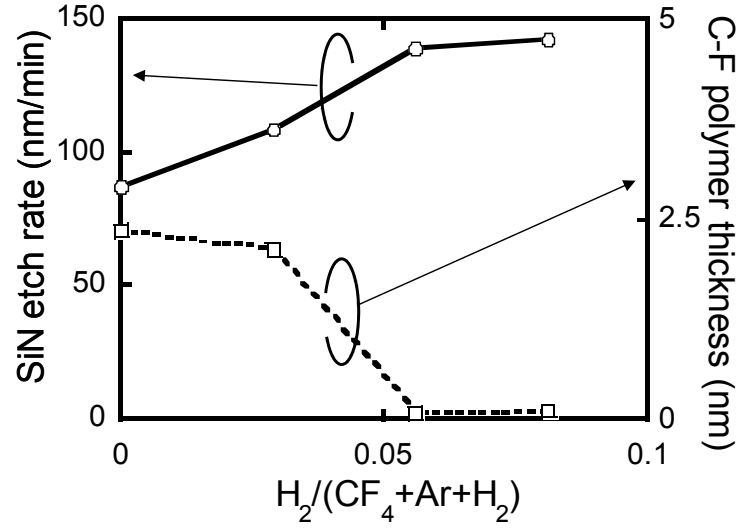


図 5.7 SiN エッチレートと C-F ポリマー膜厚の  $CF_4/Ar/H_2$  プラズマ中の  $H_2$  流量比依存性。

SiN のエッチングは通常 CF 系のエッチングガスが用いられるが、例えば  $CH_xF_y$  プラズマ等に含まれる H の影響を評価した報告例はほとんど無い。CF 系プラズマ中の H の添加効果を評価する為、 $CF_4/Ar$  プラズマ中に流量比を変えて  $H_2$  を添加し、SiN のエッチレートを測定した。図 5.7 は、 $CF_4/Ar/H_2$  プラズマ中において  $H_2$  流量を変化させた時の SiN エッチレートと、SiN 上の C-F ポリマーの膜厚を示している。装置は 2 周波励起の CCP 装置を用い、圧力は 50 mTorr を用いた。 $CF_4/Ar = 40/300$  sccm の条件に  $H_2$  を 0～30 sccm の範囲で添加した。処理時間は 30 s で固定した。H を加える事で SiN のエッチレートは増加し、今回の条件では約 6 % の  $H_2$  を加えた所で飽和した。これは、SiN 上の C-F ポリマー膜厚が減少した事に起因する。Tatsumi 等の報告<sup>12)</sup>では、 $SiO_2$  エッチングの定常状態での C-F ポリマー膜厚は、C の粒子バランス方程式で記載される事が述べられているが、これを SiN のエッチングに対応する形に拡張した。SiN エッチングの場合、C は気相からの H と、SiN 基板からの N により  $HCN$ <sup>13-16)</sup>のような蒸気圧の高い反応生成物を生成する事で、非常に効率的に除去される。よって、エッチングの定常状態における SiN 膜上の C-F ポリマー中の C の粒子バランス方程式は下記で記載される。

$$\rho \frac{dT_{C-F}}{dt} = \Gamma_{C-total} - L_{ion} - L_O - L_F - L_{H,N} = 0 \quad (5.2)$$

ここで、 $\rho$  は C-F ポリマーの密度、 $\Gamma_{\text{C-total}}$  は  $\text{CF}_x$  フラックス中の入射 C 原子の総個数、 $L_{\text{ion}}$ 、 $L_{\text{O}}$ 、 $L_{\text{F}}$ 、 $L_{\text{H,N}}$  は、それぞれ、イオン、O、F、H と N（例えば、HCN や  $\text{C}_2\text{N}_2$  生成）による C の除去能力（除去項）に相当する。

デバイス作製工程において、 $\text{SiO}_2$  と高選択比が必要な SiN エッチングを行う際は、一般的に  $\text{CH}_x\text{F}_y$  系のガスを用いている。この理由は、H を含有しているプラズマの場合、 $\text{SiO}_2$  上には厚い C-F ポリマーが堆積する一方、SiN 上の C-F ポリマーのみが HCN 等を生成する事で効率的に除去され、SiN の高エッチレートが得られる為であると考えられる。

以上に述べてきたが、SiN エッチレートを安定に保つには、ラジカル密度を一定の値に制御する必要がある。しかし、 $\text{CF}_x$  や H ラジカル密度は、チャンバー壁の材料により生成/消滅速度が変化し<sup>3)</sup>、その結果、プラズマ中のラジカル密度変動が起こる。そこで、H ラジカル密度と壁材料の相互作用を評価する目的で、ウェハの表面材料を、Si、 $\text{SiO}_2$ 、C-F ポリマーと変化させた場合の  $\text{H}_2/\text{Ar}$  プラズマ中の発光スペクトルの評価を行った（図 5.8）。

実験には上部 60 MHz、下部 2 MHz の 2 周波励起 CCP 装置を用いた。壁状態による H ラジカル密度の相対的な密度変化を評価する為に、アクチノメトリー法を用いた。アクチノメトリー法では、波長 656 nm の H の発光と 750 nm の Ar の発光の強度比を用いた。

その結果、H ラジカルは C-F ポリマー上で  $\text{CH}_x$  を生成する事で消費され、少し減少するのに対し、Si のような導電体表面では失活あるいはエッチング反応によって消費され、顕著に密度が減少した。H ラジカルは導電体表面では、再結合して  $\text{H}_2$  分子を脱離すると報告されている。その反応は、古典的な 3 体プロセス（three-body process）として記載される<sup>3,17,18)</sup>。



ここで、M は Si 表面を表す。Takashima 等は実験的に H の表面損失確率を評価し、H ラジカルは導電体表面での再結合により容易に失活する事を報告している<sup>18)</sup>。（報告されているステンレス上あるいはハイドロカーボン壁上での H 原子の表面損失確率は、それぞれ 0.15 と 0.07 であるが、これはイオン照射の無い状態での値である点に注意を要する。）

又、本章では述べてこなかったが、第 6 章では VUV/UV 照射による SiN エッチングの増速効果がある事を述べる。一方、 $\text{SiO}_2$  膜では VUV/UV 照射によるエッチングの増速効果は確認できなかった。H を含むプラズマでは、135-180 nm 程度の波長範囲に非常に高強度の発光スペクトルが観察される事が分かっており、こうした H に起因した VUV 照射が SiN



のエッチレートを増加させる原因とも考えられる。

本章では主に HCN の生成に着目したが、今後は紫外線照射波長の違い等も詳細に評価していく必要があると考える。

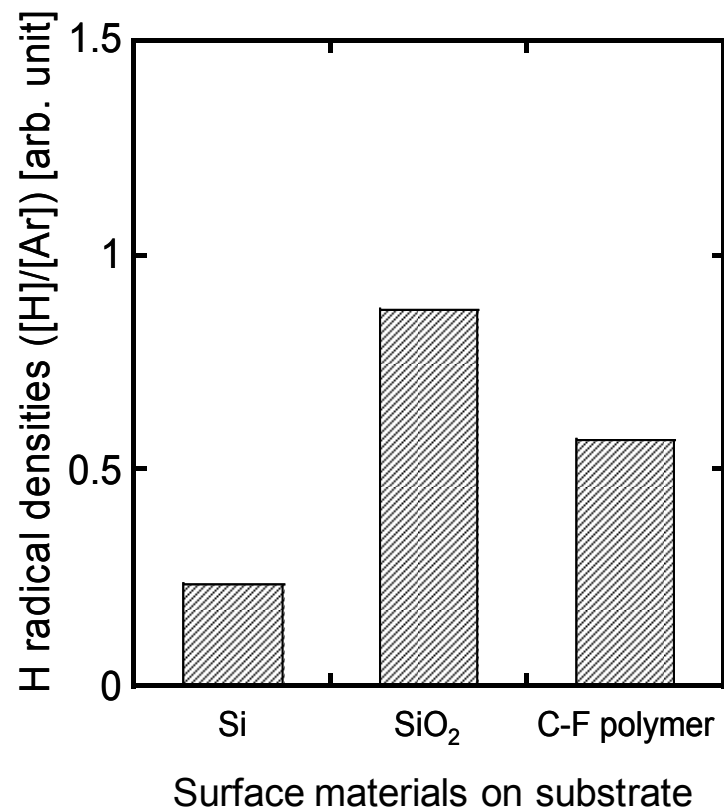


図 5.8 H ラジカル密度の基板表面材料依存性

### 5.6 ラジカル密度の変動

エッチングチャンバーの内面は、Si 製の上部電極、石英パーツ、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜を表面に形成した壁材で構成されている。メンテナンス等でチャンバーパーツを交換した直後は[図 5.9(a)]、H ラジカル密度は導電性の Si 上部電極上で失活する事で減少する。H ラジカル密度が減少すると、H による C-F ポリマーの除去が抑制され、SiN 上の C-F ポリマー膜厚が増加する。その結果、SiN エッチレートは減少する。

パーツ交換後は、通常  $\text{O}_2$  プラズマクリーニングを実施するが[図 5.9(b)]、Si 電極表面が酸化されると、電極表面での H の失活が抑制される。その結果、SiN エッチレートは増加する。

過剰な C-F ポリマーがチャンバー壁に堆積した状態では[図 5.9(c)]、チャンバー壁上の C-F ポリマーから  $\text{CF}_x$  が脱離するため、ウェハエッジ部のエッチレートのみが増加する(図 5.5)。今回エッチングで用いた 30 mTorr の条件では、分子の平均自由行程は約 2.7 mm である為、局所的なウェハエッジ部のみでのエッチレート上昇が起こったと考えられる。平均自由行程の計算では、分子の衝突半径を約 2 Å と仮定した。

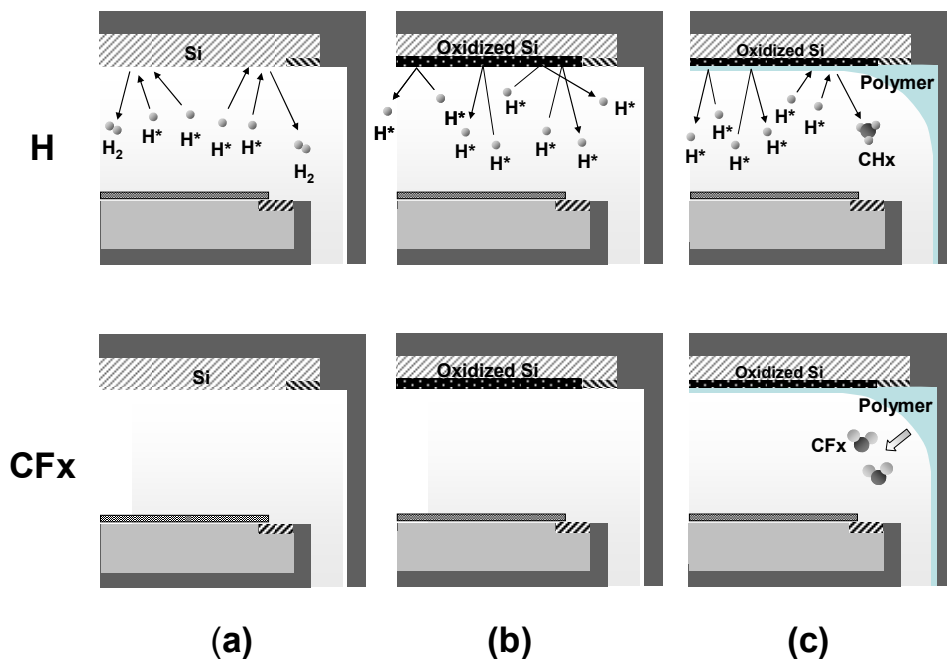


図 5.9 プラズマチャンバー壁相互作用の概略図。(a) チャンバーパーツ交換直後；導電性 Si 表面での H ラジカルの失活、(b)  $\text{O}_2$  プラズマクリーニング後；Si が酸化され表面での H ラジカル失活が低減、(c) エッチングプロセスを繰り返す C-F ポリマーが堆積した状態；C-F ポリマーからの  $\text{CF}_x$  脱離とわずかな H ラジカル消費

## 5.7 高精度エッチレート予測

5.6 節では、壁状態によるラジカル密度変動を述べ、面内均一性への影響を議論した。しかし、予測に用いる EES データは装置の平均的な信号を扱っている場合がほとんどであるため、現状の統計モデルでは主にエッチレートの平均値を予測する場合が多い。次節では、面内均一性も含めたエッチレート予測手法の提案を行うが、本節では、プラズマ壁相互作用によるラジカル密度の変動をモニターする為、OES によるチャンバー内の発光信号の変化を従来の EES データに加えてエッチレート予測を行い、高精度予測の可能性について評価した。

まず、チャンバー中に導入したガスの解離、チャンバー壁からの脱離、基板表面から放出される反応生成物等に関連する 171 の波長を選択した。次に、エッチレートと関連のある波長の抽出の目的で、主成分分析 (Principal component analysis ; PCA) を統計解析に用いた。PCA を用いる事で、データのばらつきを最もよく表す波長を抽出する事が可能になる。今回、上記 171 の波長から、PCA を用いる事で 35 の波長を抽出した。次に、更なる波長の抽出を行う目的で、重回帰分析 (Multiple Regression Analysis) とステップワイズ法を組み合わせ、エッチレート  $y$  を目的変数とし、最終的に 3 波長を抽出した。回帰モデルは下記で記載される。

$$y = \sum_{j=1}^n a_j x_j + C \quad (5.4)$$

ここで、 $n$  は OES 波長の数、 $a_j$  は回帰係数、 $x_j$  は OES の波長を示す。ステップワイズ法は、重回帰分析の最適変数の組み合わせを求める為、回帰モデルから各項をシステムティックに加えたり、除去したりする手法である<sup>19)</sup>。最終的に抽出された波長は、336.0 nm (SiF)、440.5 nm (SiF)、656.5 nm (H) の 3 つであり、重回帰分析から、最も SiN エッチレートと関連があると判断された。当初、波長 200 -300 nm 程度の範囲に存在する CF や CF<sub>2</sub> に関連した発光波長も抽出されると予想していたが、統計的な手法では抽出されなかった。

図 5.10 に、チャンバー内壁に過剰に CF ポリマーが堆積した場合 (壁状態 (a)) と、定常状態の壁状態 (壁状態 (b)) での SiN エッチレートの面内分布を示す (データは、図 5.5 と同じ)。プラズマ中の CF ラジカル密度の変化が最も大きいと予想される壁状態(a)では、エッチレートの変化が大きいのはウェハ外周部分のみである。しかし、統計モデルによる予測にはウェハ面内の平均的なエッチレートを用いており、このような違いが、CF 系のラジカルに帰属する波長が抽出されなかった原因の一つであると考えている。

図 5.10 に示したように、本実験では OES の信号はチャンバー側壁からモニタリングした。プラズマ中での発光の自己吸収が無視出来る（光学的に薄いプラズマ；optically thin）場合は、OES の信号はチャンバーの動径方向の発光信号の積分値となるが、発光の自己吸収が大きい場合、OES 窓の反対側やチャンバー中心部分の発光は、プラズマ中での自己吸収により吸収され、OES の信号は、OES 窓近傍のチャンバー側壁の情報を多く含む場合も考えられる。このような自己吸収の大きい条件の時も、平均的なエッチレートに対する標準回帰係数（対象とする波長の寄与の大きさ）を求めると、標準回帰係数が低くなる可能性が考えられる。よって、将来的には面内分布のモニタリングの重要性が非常に高くなると考えられる。

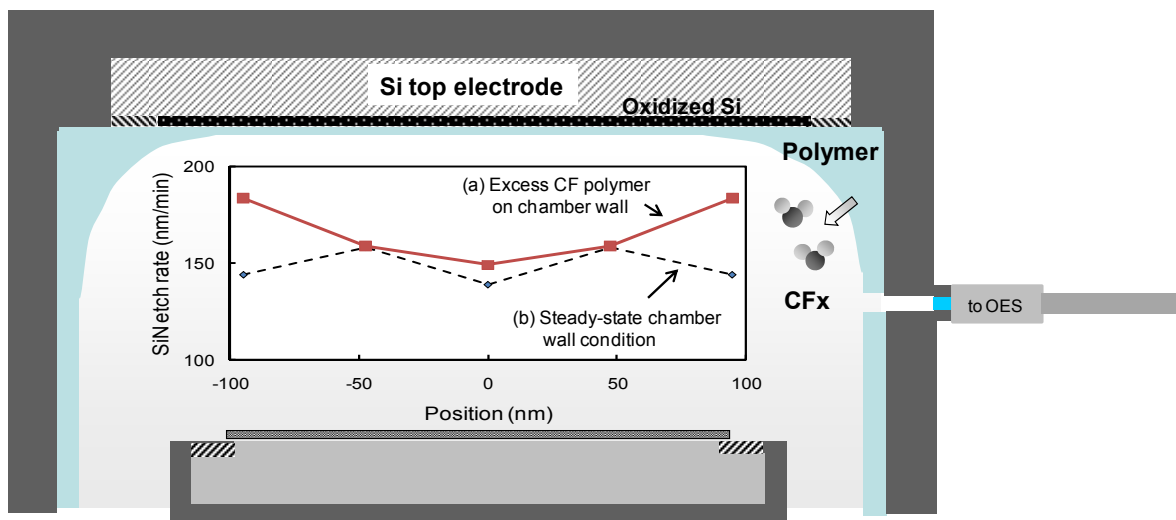


図 5.10 SiN エッチレートの面内分布の比較と OES 用の光学窓の配置。

- (a) チャンバー壁に過剰な CF ポリマーを堆積した場合
- (b) 定常状態の壁状態

上記抽出した OES データを EES データに加え、再度 PLS によるエッチレート予測モデルを作成した。その結果を図 5.11 に示す。この結果、決定係数は EES データのみを用いた予測モデルと比較して非常に高くなり( $R^2=0.97$ )、予測精度が大幅に向上した。これにより、EES データに加え、物理モデルに基づくデータを同時に用いる事で、エッチレート変動の高精度予測が可能である事を示す事が出来た。

今回のように、統計モデルに OES 信号を取り入れるというような考えは、プラズマを専門とする技術者・研究者にとっては「あたりまえ」の技術として見えるかもしれない。

しかし、こうしたプロセス変動を議論する学会とプラズマを議論する学会は、相互作用が極めて少ないのが現状である。そのため、物理的な意味がほとんどない EES データのみを用いて、本来、物理的なメカニズムに支配されているはずのプロセス変動を予測する試みがなされてきた。しかし、近年、ようやく統計予測モデルの中に、物理モデルに基づく信号を取り入れていく方向に向かいつつある。

そこで、本研究では、実データを元に物理モデルを組み込む事の重要性を提案した。OES 信号のように容易に取得出来るデータを用いただけでも、予測精度を向上出来る事を示し、両者の融合の重要性を示した。

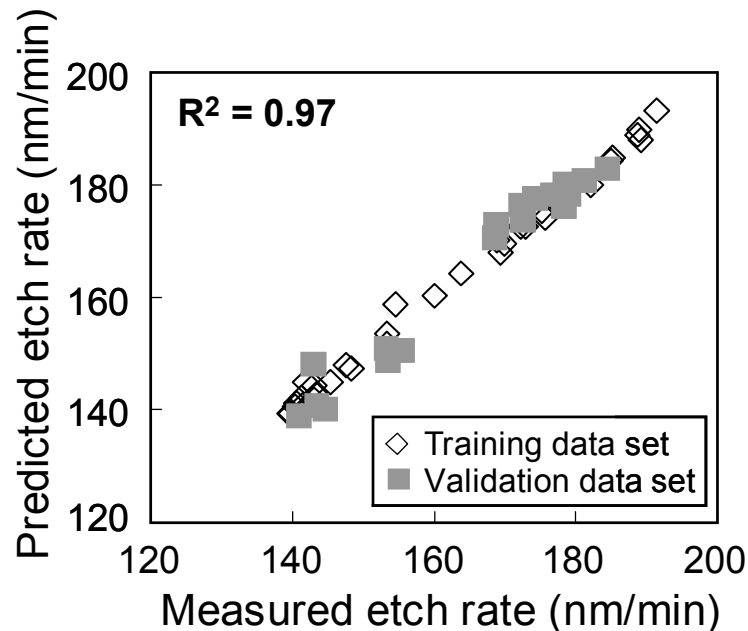


図 5.11 OES 分析と EES データの融合による高精度エッチレート予測

## 5.8 ラジカル空間分布のシミュレーション

5.4 節で述べたように、プラズマ壁相互作用はエッチレートの均一性に非常に大きな影響を及ぼす一方、現状の予測モデルはエッチレートの平均値しか用いていない。横川等は、エッチング装置の Si 上部電極に 5 つの小さな石英窓を配置し、測定した発光の動径方向分布からリアルタイムにエッチレートの面内分布を予測した<sup>20)</sup>。しかし、量産工場で使用している装置では、チャンバー側壁に一つだけ小さな OES 用の窓があり、そこから発光をモニターしているのみである。よって、発光の動径方向分布の評価を行う事は困難な状況にある。そこで、今回チャンバー壁表面での表面損失確率を導入したラジカル空間分布シミュレーションを開発した。このシミュレーションを用いる事で、チャンバーのパーツ交換、クリーニング、C-F ポリマーの過剰堆積等の効果を組み入れたラジカル空間分布の予測が可能となる。

通常、気相のシミュレーションで用いられる連続体（流体）モデルは、ガス流れと拡散を考慮しつつ、流体方程式と化学反応を同時に解く必要がある<sup>21)</sup>。しかし、この場合は計算時間が膨大になるという課題がある。よって、今回は単純化したアルゴリズムを開発した。まず、チャンバー空間を小さなセルに分割した。プラズマ密度を陽光柱理論により決定した上で、化学反応の連立常微分方程式を各セル内で独立に解いた[式(5.5)]。チャンバー内の電子温度は動径方向によらず一定と仮定した。

$$\frac{dn(i,t)}{dt} = \sum k n(i,t) n(j,t) - \frac{n(i,t)}{\tau_r} - \frac{n(i,t)}{\tau_n} \quad (5.5)$$

ここで、 $n(i,t)$ は、着目したイオンやラジカル等の粒子密度、 $n(j,t)$ は粒子  $i$  と反応する相手の粒子密度、 $\tau_r$  と  $\tau_n$  はそれぞれ、排気と拡散の特性時間を示し、 $k$  は反応速度定数を表す。本研究では、H ラジカル密度を計算で求めたので、 $n(i,t)$ は H ラジカルの密度を示し、 $n(j,t)$ として H ラジカルと反応する 6 種類の粒子 ( $e, H_2, H_2^+, H, H_3^+, H^+$ ) を考慮した。計算では、表 5.1 に示す 10 種類の気相反応を計算した<sup>22)</sup>。

表5.1 計算に用いた気相反応\*

$H_2 + e$	$\rightarrow$	$H_2 + 2e$
$H_2 + e$	$\rightarrow$	$H + H + e$
$H_2^+ + e$	$\rightarrow$	$H^+ + H + e$
$H_2^+ + H_2$	$\rightarrow$	$H_3^+ + H$
$H + e$	$\rightarrow$	$H^+ + 2e$
$H_3^+ + e$	$\rightarrow$	$H + H_2$
$H_3^+ + e$	$\rightarrow$	$H^+ + 2H + e$
$H_2^+ + H$	$\rightarrow$	$H^+ + H_2$
$H^+ + H_2$	$\rightarrow$	$H_2^+ + H$
$H^+ + 2H_2$	$\rightarrow$	$H_3^+ + H_2$

\* 参考文献22より抜粋

式 (5.5) 右辺の第1項と第2項は、化学反応による粒子の生成と排気による粒子のロスを示している。第3項が粒子の表面損失確率 ( $s$ ) を含んだ粒子のチャンバー壁への付着、又は拡散による粒子のロスを表している。上記シミュレーションの詳細は、参考文献を参照されたい<sup>22)</sup>。上部電極、及びチャンバー壁の  $s$  を独立に変更する事で、チャンバー壁がラジカル密度分布に及ぼす影響を計算出来る。

図 5.12 は  $H_2$  プラズマ中での H ラジカル密度の空間分布のシミュレーション結果であり、200 mm ウェハの中心から周辺までの位置に相当するチャンバー内の分布を示す。

Takashima 等は、ステンレス上あるいはハイドロカーボン壁上での H 原子の表面損失確率は、それぞれ 0.15 と 0.07 であると報告している<sup>18)</sup>。よって、上部電極の表面状態として考えられる Si、C-F ポリマー、 $SiO_2$  上での H ラジカルの  $s$  を 0.15、0.1、0.05 とそれぞれ仮定した。それ以外のチャンバー壁の  $s$  は 0.1 に固定した。イオン照射があると  $s$  の値は増加するが、Takashima 等の値はイオン照射の無い状態（アフターグロー領域）での  $s$  を示している。今回の実験も含め、エッチング装置では、通常壁へのイオン照射があると考えられ、今回用いた  $s$  の値は、実際よりもやや低く見積もっている可能性が高い点に注意を要する。

シミュレーションで計算された H ラジカルの動径方向分布は、チャンバー壁からの  $CF_x$  の放出によるウェハエッジ部での局所的なエッチレート増加を除き、SiN の均一性の測定結果（図 5.5）と定性的な傾向は一致した。

SiN エッチレートの測定値は、半径 50 mm の部分で、全ての条件でエッチレートが増加

したが、シミュレーションで計算される H ラジカル密度は、中心から遠ざかるにつれ、単調に減少する結果となった。これは、エッチレートの面内分布は、H の分布以外に、入射イオンエネルギー、イオンフラックス、CF<sub>x</sub> 量、C-F ポリマー膜厚、ウェハ温度、電極や壁上でのラジカルの吸着/放出係数等、全ての面内分布に依存しているためであり、今後は、こういった面内分布の予測を行う事が可能な技術開発を行っていく必要がある。

近い将来に、高精度エッチレート、及び面内分布予測を実現する為には、a) エッチレートを再現できる定量的プラズマ-表面反応モデル、b) プラズマ-壁相互作用モデルとその相互作用がプラズマパラメータの変動に与える影響の理解、c) プラズマパラメータの空間分布を測定可能な新しい *in-situ* モニタリング装置、あるいは従来の EES と融合したシミュレーション開発が非常に重要になると考えられる。その実現には、量産工場で用いられる装置に装備可能な *in-situ* モニタリング装置開発の加速や、シミュレーションの為の、気相や表面反応素過程のデータベースの充実が強く望まれる。

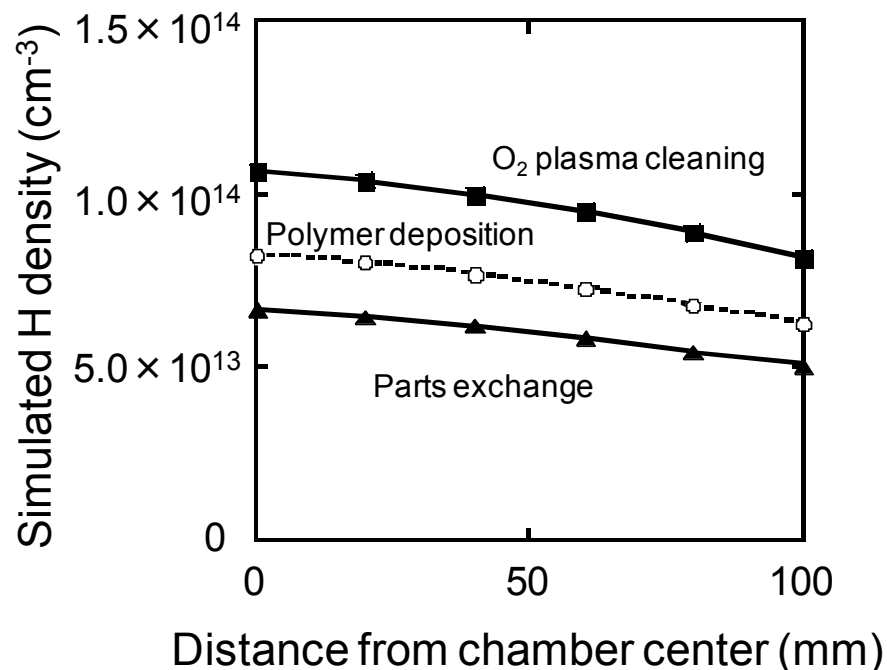


図 5.12 O<sub>2</sub> クリーニング、C-F ポリマー堆積、及びパーツ交換後の H<sub>2</sub> プラズマ中の H ラジカル密度分布の計算結果。



## 5.9 まとめ

本章では、チャンバー壁状態によって引き起こされる SiN エッチレートの変動メカニズムについて検討を行うと共に、EES パラメータと OES スペクトルを用いた統計モデルによるエッチレート予測を行った。今回得られた知見を以下にまとめる。

- 1) SiN エッチレートは、チャンバー内壁の状態により、140～190 nm/min の範囲で大きく変化した。
- 2) CF<sub>4</sub>/Ar プラズマに H<sub>2</sub> を添加すると、SiN 上の CF ポリマー膜厚が減少し、SiN のエッチレートが増加した。
- 3) CH<sub>x</sub>F<sub>y</sub> プラズマからの H と、SiN 膜からの N が CF ポリマー中の C と反応し、蒸気圧の高い HCN を生成する事で、SiN 上に堆積する CF ポリマーが効率的に除去されるモデルを提案した。HCN が生成された結果、H を含むプラズマ中では SiN 上の CF ポリマー膜厚が減少し、SiN のエッチレートが速くなると考察される。
- 4) チャンバー内の H ラジカル密度は、チャンバー壁材料により大きく変化した。特に導電性の Si 基板上では顕著に H ラジカル密度が低下した。Si 製の電極を交換した直後に、最も SiN のエッチレートが低下したが、Si 電極上で H ラジカルが失活した結果、プラズマ中の H ラジカル密度が低下したと考察される。
- 5) 物理モデルを考慮した上での統計解析によって抽出された H を含む OES 信号を、従来の EES パラメータに新たに加える事で、SiN エッチレート変動予測精度を向上出来る ( $R^2 = 0.97$ ) 事が分かった。

企業において、科学的・定量的なエッチングプロセス開発を行う上での一番の課題は、開発・量産現場で用いられている装置には、波長 200-800 nm に対応した OES しか装備されていない点が大いと考えられる。現在の量産工場には、その長期的な装置管理の目的で、プロセス変動予測技術開発が活発化され、AEC/APC (Advanced Equipment Control / Advanced Process Control) conference 等が開催されている。その中では、従来の統計的な解析のみに基づく予測 (ブラックボックスモデル) では、予測精度に限界があると言われ

ている。

一方、プラズマの研究者は、完全な物理モデル（シミュレーションによるホワイトボックスモデル）による予測を行っている。しかし、プラズマ及び表面等の基礎的なデータベースの不足から、その実現には時間が必要であると考えられている。

その解決策として、本章で提案したように、従来の統計的な予測に加え、物理モデルで予測出来る部分については、融合していく（グレーボックスモデル）方向に進みつつある。

その実現には、現在の量産工場で用いられるエッチング装置に少しでもプラズマモニタリングツールを導入していく必要があり、その点が今後の大きな課題となっている。

又、理想的にはシミュレーションを用いる事で、形状等の予測を行う事が非常に重要になってくるが、シミュレーションの高精度化には、気相及び表面等のデータベースが不足しており、特に、実際のエッチングで用いているような混合ガスのプラズマでは、シミュレーションによる完全な予測は困難な状況である。そうした状況の改善には、プラズマの素過程のデータベースの充実が強く望まれる。

## 参考文献

- 1) K. Oshima, T. Tatsumi, K. Nagahata, and K. Shinohara: presented at AVS 52nd Int. Symp. & Exhib., 2005, PS-FrM2.
- 2) K. Nakamura, K. Kumagai, T. Tatsumi, and K. Oshima: Proc. Int. Symp. Dry Process, 2005, p. 99.
- 3) T. Tatsumi: Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 6716.
- 4) M. Schaeckens, R. C. M. Bosch, T. E. F. M. Standaert, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook: J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 2099.
- 5) T. Iwakoshi, K. Hirota, M. Mori, J. Tanaka, and N. Itabashi: Thin Solid Films 516 (2008) 3464.
- 6) J. Yamamoto, T. Tatsumi, T. Yanai, K. Kumagai, K. Nakamura, and K. Matsuda: Proc. AEC/APC Symp. Asia, 2007, FD-O-056.
- 7) H. Takagi, Y. Tanaka, H. Sakayori, T. Tatsumi, and S. Nozawa: Proc. AEC/APC Symp. Asia, 2008.
- 8) G. Spitzlsperger, C. Schmidt, G. Ernst, H. Strasser, and M. Speil: IEEE Trans. Semicond. Manuf. 18 (2000) 374.
- 9) S. Imai: Proc. ISSM, 2006, PC-O-186.
- 10) D. A. White, D. Boning, S. W. Butler, and G. G. Barna: IEEE Trans. Semicond. Manuf. 10 (1997) 52.
- 11) R. Chen, H. Huang, C. J. Spanos, and M. Gatto: J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 1901.
- 12) T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, and M. Sekine: J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 1897.
- 13) M. Fukasawa, T. Hasegawa, S. Hirano, and S. Kadomura: Proc. Symp. Dry Process, 1998, p. 175.
- 14) K. Kurihara, A. Egami, and M. Nakamura: J. Appl. Phys. 98 (2005) 084907.
- 15) H. Nagai, S. Takashima, M. Hori, and T. Goto: J. Appl. Phys. 91 (2002) 2615.
- 16) K. Ishikawa, Y. Yamaoka, M. Nakamura, Y. Yamazaki, S. Yamasaki, Y. Ishikawa, and S. Samukawa: J. Appl. Phys. 99 (2006) 083305.
- 17) A. Roussear, G. Cartry, and X. Duten: J. Appl. Phys., 89 (2001) 2074.
- 18) S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, and K. Yoneda: J. Appl. Phys., 90 (2001) 5497.
- 19) A. T. McCray, J. McNames, and D. Abercrombie: IEEE Trans. Semicond. Manuf. 18 (2005) 458.
- 20) K. Yokogawa, K. Maeda, and M. Izawa: Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 6854.

- 21) T. Yagisawa, K. Maeshige, T. Shimada, and T. Makabe: IEEE Trans. Plasma Sci. 32 (2004) 90.
- 22) N. Kuboi, M. Fukasawa, A. Kawashima, K. Oshima, K. Nagahata, and Tetsuya Tatsumi: Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JD01.

## 第6章 SiN<sub>x</sub>:H エッチング特性に及ぼす真空紫外線/紫外線の影響

### 6.1 はじめに

本章ではエッチング材料中に含まれる水素がエッチング特性に及ぼす影響の検討を行った。近年の半導体デバイスでは、微細化に伴う高精度なエッチング技術が必要とされるだけでなく、新しい材料が多く採用され始めつつあり、それに対応したエッチング技術の確立が非常に重要になっている。例えば、半導体のトランジスタ作製（Front-end-of-line; FEOL）工程では、high-k ゲート技術や歪 Si 技術が、新規材料の導入を加速させている。歪 Si 技術は、MOSFET のチャネル部に、故意に応力を印加する事でトランジスタの移動度を向上させる技術であるが、その応力を印加する膜として、膜中に多くの H を含有させた SiN<sub>x</sub>:H が用いられている（ストレスライナー技術）<sup>1-3)</sup>。Si 中の引張応力は電子移動度を向上させ、圧縮応力は正孔の移動度を向上させる。SiN<sub>x</sub>:H を含め、こういった新しい材料は多くの場合、化学量論的に安定で無い膜が用いられている場合が多く、プロセス中の変質やばらつき等の懸念が従来の膜と比較し多くなりつつある。そこで、特にプラズマ中の材料の安定性に関する理解の重要性が増々高まっている。

SiN<sub>x</sub>:H は、plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)法により成膜され、トランジスタのゲート電極サイドウォール、ゲート電極上のエッチングストoppaとしてのライナー膜、多層マスクの材料、あるいは配線工程でのパッシベーション層として主に用いられている。PECVD 法で成膜される SiN<sub>x</sub>:H 膜は、反応性ガスとして SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> が用いられる事から、通常 10~35 at%程度の水素が膜中に含有されており、含有水素は膜ストレスに大きな影響を及ぼすと報告されている<sup>4)</sup>。

本章では、H 含有量を変化させた SiN<sub>x</sub>:H のエッチングメカニズムに関する検討を行った。Si や SiO<sub>2</sub> のエッチングメカニズムに関する報告は多くなされている。一方、SiN<sub>x</sub>:H のエッチングに関する報告は少ないのが現状である<sup>5-9)</sup>。特に、本検討では、真空紫外/紫外（VUV/UV）光、ラジカル、イオンの照射効果を分離して評価する事に着目した。例えば、SiO<sub>2</sub> のエッチングメカニズムに関する報告は、イオンとラジカルのみに着目した報告がほとんどであり<sup>10-13)</sup>、エッチング中の紫外線照射がエッチング特性に及ぼす影響に関する報告は少ない。しかし、プラズマからは高エネルギーのフォトンが常に照射されており、その影響を詳細に評価する事は、今後エッチングメカニズムを解明していく上でも重要である。

## 6.2 光照射による増速エッチングと透過光の影響

光照射による増速エッチング (Photon-enhanced etching、あるいは Photon-stimulated etching) に関する報告は最近ではほとんど無いが、1980 年代にいくつかの報告がなされている<sup>14-17)</sup>。Winters 等<sup>14)</sup>は、SF<sub>6</sub>ガスと CO<sub>2</sub>パルスレーザー (波長 10μm 程度) の同時照射による Si エッチング検討を行い、反応生成物である SiF<sub>4</sub> の増加を確認した。日本では、Okano 等<sup>15)</sup>が Cl<sub>2</sub>ガスと Hg-Xe ランプ (波長: >200 nm) の同時照射による Si エッチレートを増速を確認した。又、Jackman 等<sup>16)</sup>も Cl<sub>2</sub>ガスと水銀ランプによる Si の増速エッチングを確認した。しかし、これら全ての報告は、光源を用いて外部から故意に光を照射する事でエッチングの増速反応を確認したもので、実プロセス中の発光がどの程度エッチング反応に寄与しているかを確認した報告例は確認できなかった。又、エッチング材料についても、そのほとんどが Si に関するもので、それ以外の材料についての報告例は少ないのが現状である。

そこで、本章では絶縁膜のエッチングガスとして用いられている CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマを用いた SiN<sub>x</sub>:H のエッチングにおいて、VUV/UV、ラジカル、イオンの影響を、第2章で説明した PAllet for Plasma Evaluation (PAPE)<sup>18-20)</sup>を用いて分離し、それぞれの寄与について詳細な評価を行った。

又、照射光の材料中への進入深さも検討を行う上で非常に重要な要素の一つである。光の進入長は、VUV/UV 光の波長、及び材料の吸収係数に依存する。プラズマプロセス中では広範囲のエネルギーの光が放射されるが、比較的低エネルギー (長波長) の光は SiN<sub>x</sub>:H 膜中深くまで進入し、膜のバンドギャップ幅以下のエネルギーの光は、膜を完全に透過する。よって、比較的波長の長い紫外線による膜全体の変質や、SiN<sub>x</sub>:H と Si 基板界面の劣化についても、同様に検討を行った。

## 6.3 実験

SiN<sub>x</sub>:H 膜は PECVD 法により Si(100)基板上に 200nm 成膜した。Si-H 結合や、N-H 結合量は、PECVD の成膜条件を調整する事で変化させたが、成膜温度は 400℃で一定とした。SiN<sub>x</sub>:H の膜特性を表 6.1 に示す。又、熱酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) 膜をリファレンスとして用い、SiN<sub>x</sub>:H 膜と結果を比較した。

表6.1 SiN<sub>x</sub>:H膜特性

	FT-IR			Refractive Index (633 nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Composition (at. %)			Stress (MPa)
	Si-H <sup>a)</sup> /Si-N <sup>b)</sup>	N-H <sup>c)</sup> /Si-N	NH <sup>d)</sup> /Si-N			Si	N	H	
SiN <sub>x</sub> :H (low)	$0.606 \times 10^{-2}$	$4.538 \times 10^{-2}$	$8.771 \times 10^{-2}$	1.90	2.70	33.6	49.7	16.8	-240
SiN <sub>x</sub> :H (mod.)	$3.079 \times 10^{-2}$	$1.723 \times 10^{-2}$	$5.210 \times 10^{-2}$	1.97	2.71	38.5	45.3	16.2	-171
SiN <sub>x</sub> :H (high)	$7.044 \times 10^{-2}$	$1.021 \times 10^{-2}$	$3.413 \times 10^{-2}$	2.05	2.60	42.7	35.4	21.9	247

<sup>a)</sup> Si-H stretching mode ( $\sim 2160 \text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>b)</sup> Si-N asymmetric stretching mode ( $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>c)</sup> N-H stretching mode ( $\sim 3340 \text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>d)</sup> NH bending mode ( $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ ).

以降、Si-H 結合の少ない膜を、SiN<sub>x</sub>:H (low)、次に多い膜を SiN<sub>x</sub>:H (mod.)、最も多い膜を SiN<sub>x</sub>:H (high)と定義して議論を進める。

エッチングは、上部電極に 60MHz、下部電極に 2MHz の高周波を印加する 2 周波励起の容量結合型 (CCP) エッチング装置を用いた。上下の電極間距離は 50 mm、ウェハサイズは 200 mm で、静電チャックの温度は冷媒を用いる事で 20℃に設定した。エッチング中の圧力及びガス流量は、5.3 Pa、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 100/100 sccm に設定した。CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマの VUV 領域を含む発光については沖川等により報告されており<sup>21)</sup>、特に波長 100-200 nm の領域にブロードな発光スペクトルを持つ事が報告されている。O<sub>2</sub> を 100 sccm と比較的高い流量に設定した理由は、PAPE (図 6.1 参照) で用いたレンズ上に C-F ポリマーが堆積するのを抑制する為である。ソースパワーとバイアスパワーはそれぞれ、500 W 及び 0 W に設定した。ウェハへの入射イオンエネルギーは、フローティングポテンシャル ( $\sim 50 \text{ W}$ ) 程度と非常に低いため、PAPE で用いたレンズ材のエッチングを最小限に出来る。

PAPE を用いた実験において、プラズマからの光、ラジカル、イオンの影響を分離する為、図 6.1 の下方に示すように SiN<sub>x</sub>:H 膜を成膜した Si ウェハ上にレンズ及び Si を配置した。MgF<sub>2</sub> (透過波長;  $> 115 \text{ nm}$ )、合成石英 (透過波長;  $> 170 \text{ nm}$ )、ホウケイ酸塩クラウン (BK7) ガラス (透過波長;  $> 300 \text{ nm}$ ) を、サンプル上に隙間 (1.4 mm) をあけて配置する事で、紫外線とラジカルの相互作用がエッチレートへ及ぼす影響を評価した [サンプル (a)、(b)、(c)]。MgF<sub>2</sub> のレンズを用いる事で、VUV 領域の光の影響を評価する事が可能で、Quartz (高エネルギーUV 照射) と、BK7 (低エネルギーUV 照射) の結果を比較する事で、UV 領域の光の影響を評価できる。レンズの直径及び厚さは、25 mm 及び 2 mm と、全てのレンズで一定にした。

上記 3 種類のレンズを直接サンプル上に設置した場合、光照射のみの影響を評価できる

[サンプル (d)、(e)、(f)]。膜厚 725μm の Si 基板は今回の評価で対象とする波長領域の光を透過しない為、Si をサンプル上に隙間 (1.4 mm) を空けて設置する事で、ラジカルのみの影響を評価し [サンプル(g)]、何も置かない場合 [サンプル(h)]；通常のイオン、ラジカル、光が照射された状態でのエッチング] との比較を行う事で、それぞれの影響を詳細に評価できる。

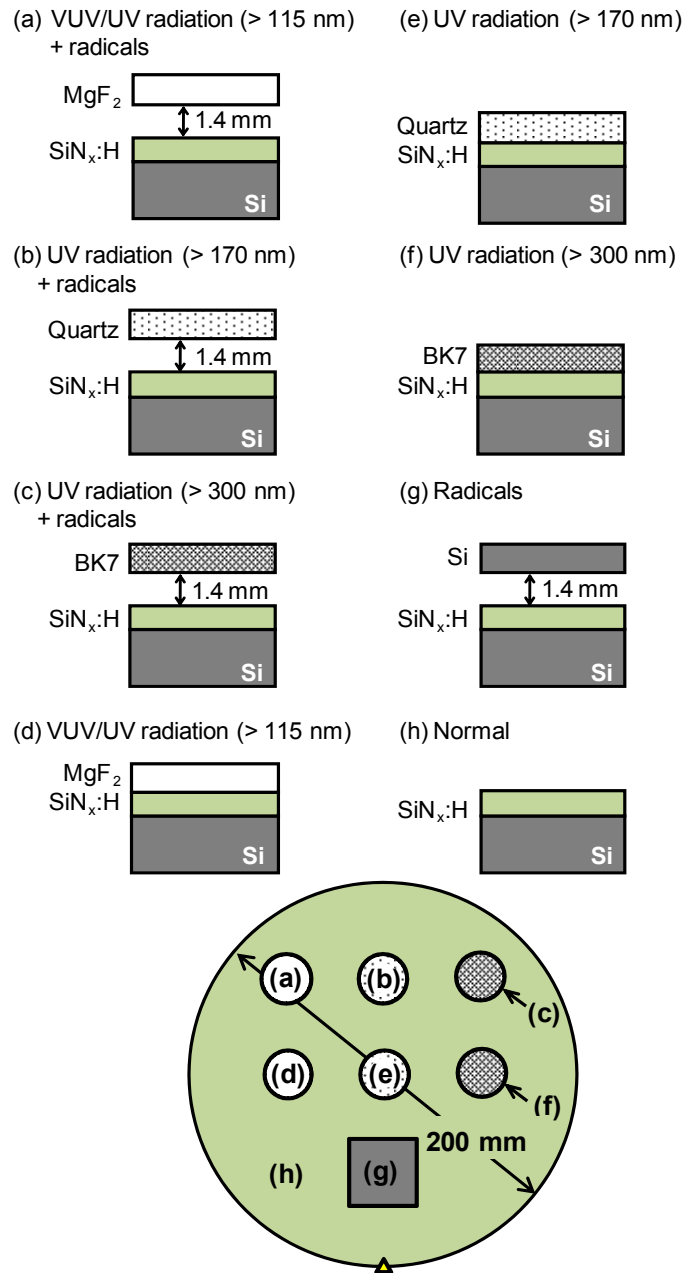


図 6.1 PAPE を用いた実験の概略図



プラズマの照射時間は、サンプル(h)を除き 5min を用いた。通常のエッチング条件 [サンプル(h)] で 5min 処理を行うと、全ての SiN<sub>x</sub>:H が除去されてしまうので、この場合のみ 1min の処理条件に設定した。

SiN<sub>x</sub>:H 膜の光学定数、膜厚の評価には、分光エリプソメトリー (波長領域; 220-760 nm) を用いた。光の透過率の測定の場合のみ、ガラス基板上に SiN<sub>x</sub>:H を成膜した。化学結合の評価には、FT-IR 法を用いた。容量-電圧 (C-V) 特性の評価を行う際は、p 型 Si 基板 (抵抗率: 約 30 Ω・cm) 上に SiN<sub>x</sub>:H 膜を成膜し Quantox (KLA-Tencor)<sup>22)</sup>を用いて、C-V 特性評価を行った。

#### 6.4 光照射による SiN<sub>x</sub>:H 膜の収縮

図 6.2 に SiN<sub>x</sub>:H 及び SiO<sub>2</sub> に VUV/UV/可視 (visible) 領域の光照射を行った場合の膜収縮量を示す [サンプル(d)-(f)]。SiO<sub>2</sub> 及び SiN<sub>x</sub>:H (low) では光照射によりほとんど膜収縮は起こらないのに対し、SiN<sub>x</sub>:H (mod.)及び SiN<sub>x</sub>:H (high)では、膜収縮が確認された。特に、Si-H 結合の多い膜で膜収縮が多い事が分かった。又、波長依存がほとんど無い事から、波長 300 nm 以上の UV 光照射が SiN<sub>x</sub>:H の膜収縮に支配的である事が分かる。

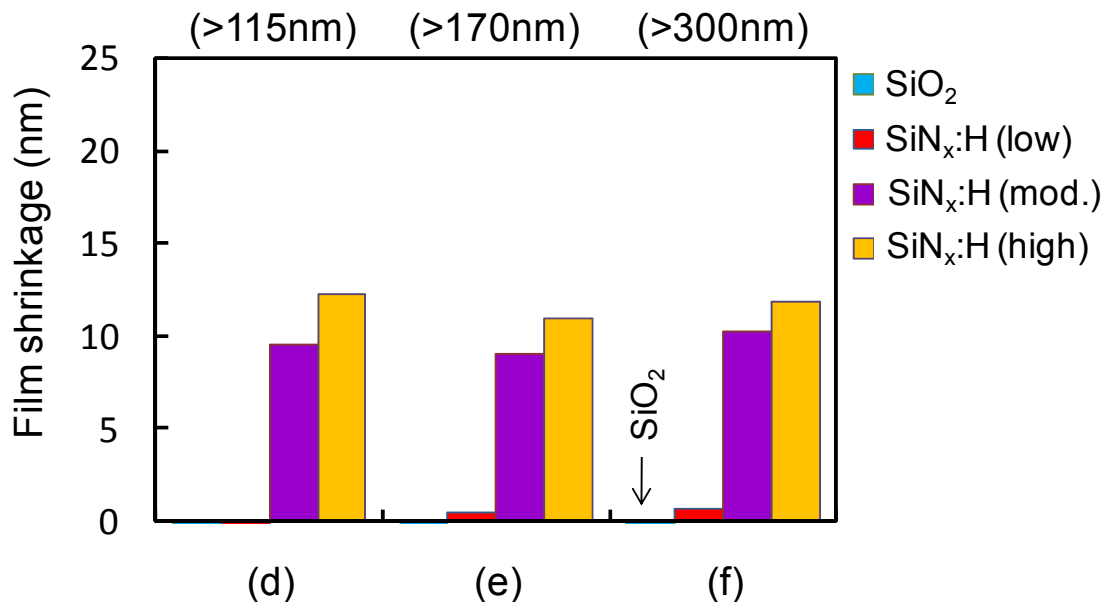


図 6.2 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマからの VUV/UV 照射による SiN<sub>x</sub>:H 及び SiO<sub>2</sub> の膜収縮

又、プラズマからは可視・赤外領域（波長；> 400 nm）の光もレンズを透過して照射されるが、今回用いた SiN<sub>x</sub>:H 膜のバンドギャップのエネルギー（< 400 nm）よりエネルギーが低いため、ほとんどの可視・赤外領域の光は SiN<sub>x</sub>:H 中を透過する。よって、これ以降では UV 領域以下の波長に着目して議論を進める。

図 6.3 に、(a) SiN<sub>x</sub>:H 及び SiO<sub>2</sub> に含まれる化学結合の解離エネルギー（2 原子分子の場合）と、(b) MgF<sub>2</sub>、Quartz、BK7 窓材の透過波長の概略図を示す。Si-H 結合及び N-H 結合は、VUV/UV 照射による光解離（photodissociation）により結合が解離する可能性がある事が分かる。

光照射による化学結合の解離を表す光解離<sup>24-27)</sup>は、光化学（photochemistry）や宇宙の分野で広く研究がなされている。図 6.4 は分子 AB の光解離プロセスの代表的なポテンシャルエネルギー曲線の概略図を示す。

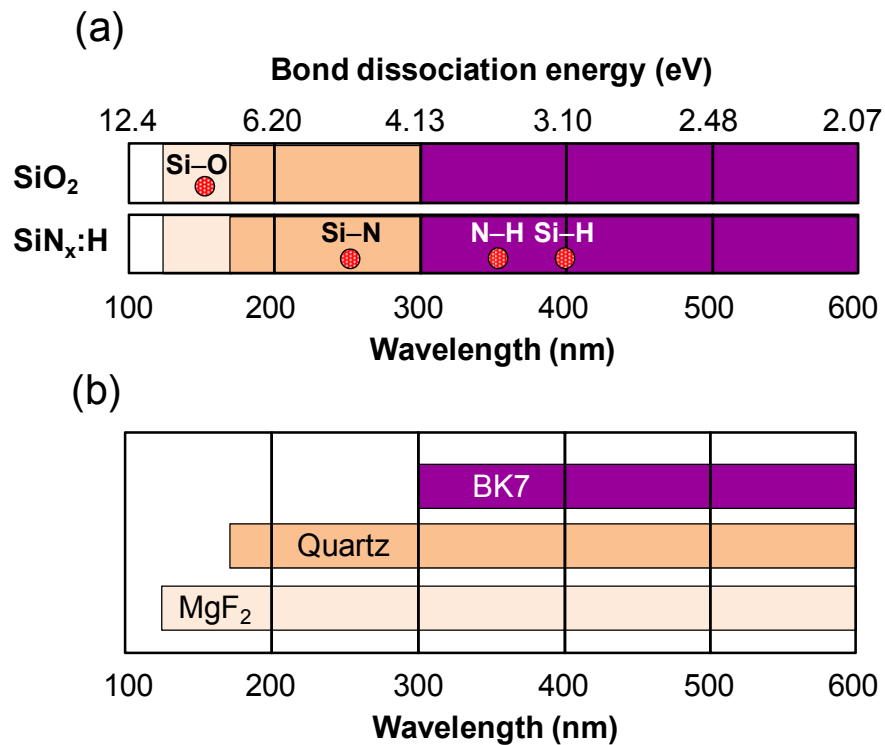


図 6.3 (a) SiN<sub>x</sub>:H and SiO<sub>2</sub> に含まれる化学結合の解離エネルギー ( $D$ )

[2 原子分子の場合 (298K)] と (b) MgF<sub>2</sub>、quartz、BK7 窓材の透過波長の概略図。

Si-O、Si-N、N-H、及び Si-H の  $D$  は、それぞれ 150 nm (8.3 eV)、255 nm (4.9 eV)、353 nm (3.5 eV)、400 nm (3.1 eV)<sup>23)</sup>。

(2 原子分子の場合、結合エネルギーと結合解離エネルギーは等しい)。

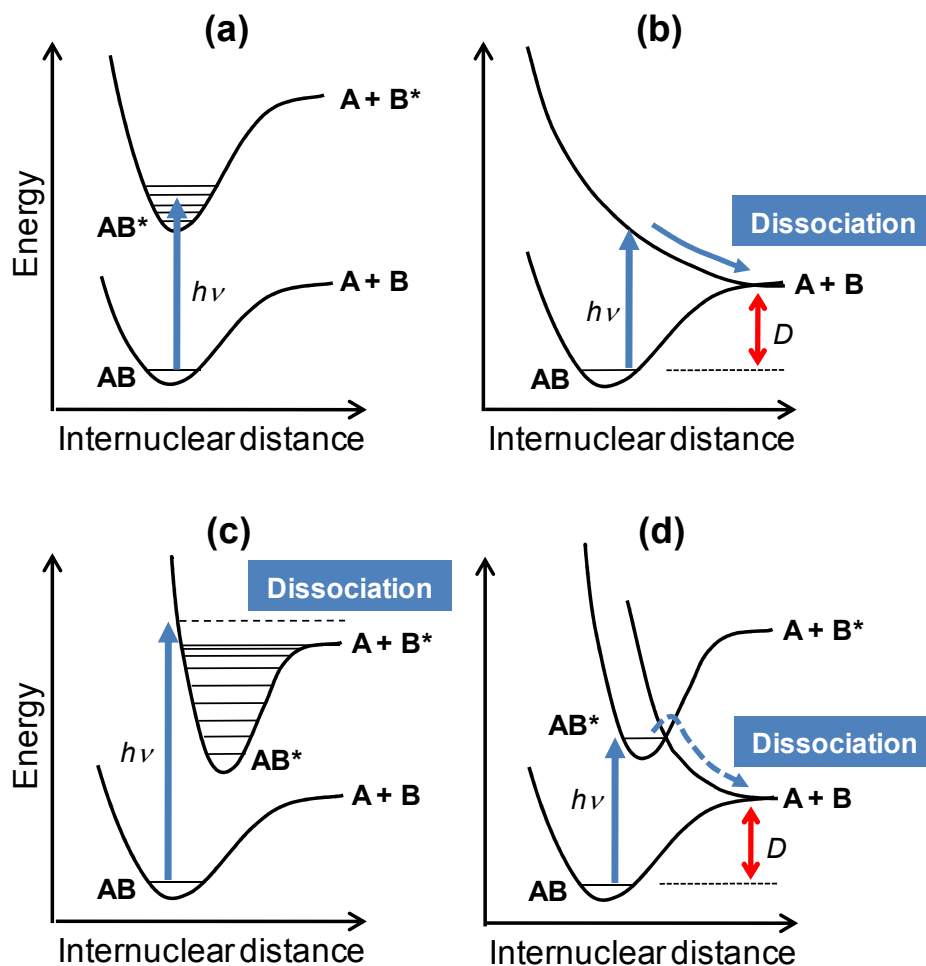


図 6.4 2 原子分子 (AB) の基底状態からの電子励起を示すポテンシャルエネルギー曲線の概略図。(a)安定な励起状態への励起、(b)解離性ポテンシャル曲線への励起、(c)励起状態の解離エネルギーよりも高い状態への励起、(d) 前期解離 (predissociation)。最初に励起した結合状態が解離性のポテンシャル曲線と交差している場合、分子は解離性ポテンシャルに移行し、解離する場合があります、これを前期解離と呼ぶ。 $D$  は分子 AB の結合解離エネルギー、 $h\nu$  は光エネルギーであり、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は周波数を示す。

光解離の最も単純な系は、図 6.4 (b) に示す、基底状態から解離性のポテンシャル曲線への励起（直接解離）であるが、この場合、結合解離エネルギー  $D$  より小さいエネルギーでは解離の可能性は無く、少なくとも  $D$  以上のエネルギーを持つ光を照射する場合、解離の可能性が出てくる事が分かる（必ず解離するとは限らない）。よって、光解離の発生の可能性の有無を判断する一つの目安として、今回結合解離エネルギーを大まかな目安と考えた。よって、例えば最も Si-H 結合を多く含有する SiN<sub>x</sub>:H (high) の場合、VUV/UV 照射により Si-H 結合が解離し、水素脱離が起こった結果、膜収縮が発生したと考えられる。光の波長と材料の光学定数との関係についての詳細は、6.6 節で詳細に議論する。

### 6.5 VUV/UV とラジカルの同時照射が SiN<sub>x</sub>:H エッチングに及ぼす影響

図 6.5 はサンプル(a)-(c)、(g)及び(h)の SiN<sub>x</sub>:H と SiO<sub>2</sub> のエッチレートを示す。SiO<sub>2</sub> の場合、VUV/UV 光とラジカルを同時に照射しても有意なエッチレート増加は確認できなかった。一方、SiN<sub>x</sub>:H の場合、顕著なエッチレート増加が確認された。特に、波長 115nm 以上 (< 10.8 eV) の高エネルギーフォトン照射すると、より高いエッチレートが得られる事が分かった。この結果より、イオンのみならず、VUV/UV 光の照射もラジカルと SiN<sub>x</sub>:H の表面反応を促進する事が明らかになった。

材料依存では、SiN<sub>x</sub>:H 膜中の水素量、あるいは Si-H 結合の量が多いほど高いエッチレートになった。膜密度は両者で大きな違いは無い事から、膜中の化学結合の違いがエッチレート増速反応の違いを生み出す主要因であると考察される。本検討では、SiN<sub>x</sub>:H 上の C-F ポリマーの膜厚は非常に薄い条件を用いた。よって、SiN<sub>x</sub>:H 中の水素が、プラズマから照射される CF 系ラジカルと反応し、蒸気圧の高い HF を形成する、あるいは C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 等を形成して効果的に除去される為に、高エッチレートが得られたと考察される。SiN<sub>x</sub>:H 上に C-F ポリマー層が存在するような場合は、今後、より詳細な議論が必要になる<sup>8,9)</sup>。又、図 6.5 のデータは、光照射に伴う膜収縮も含んでいるが、エッチレートの増速は、膜収縮のほとんど無い SiN<sub>x</sub>:H(low)でも確認された。すなわち、エッチレートの増速反応は、膜収縮ではなく、主に VUV/UV 光照射とラジカルの相互作用によるものであると結論づけられる。

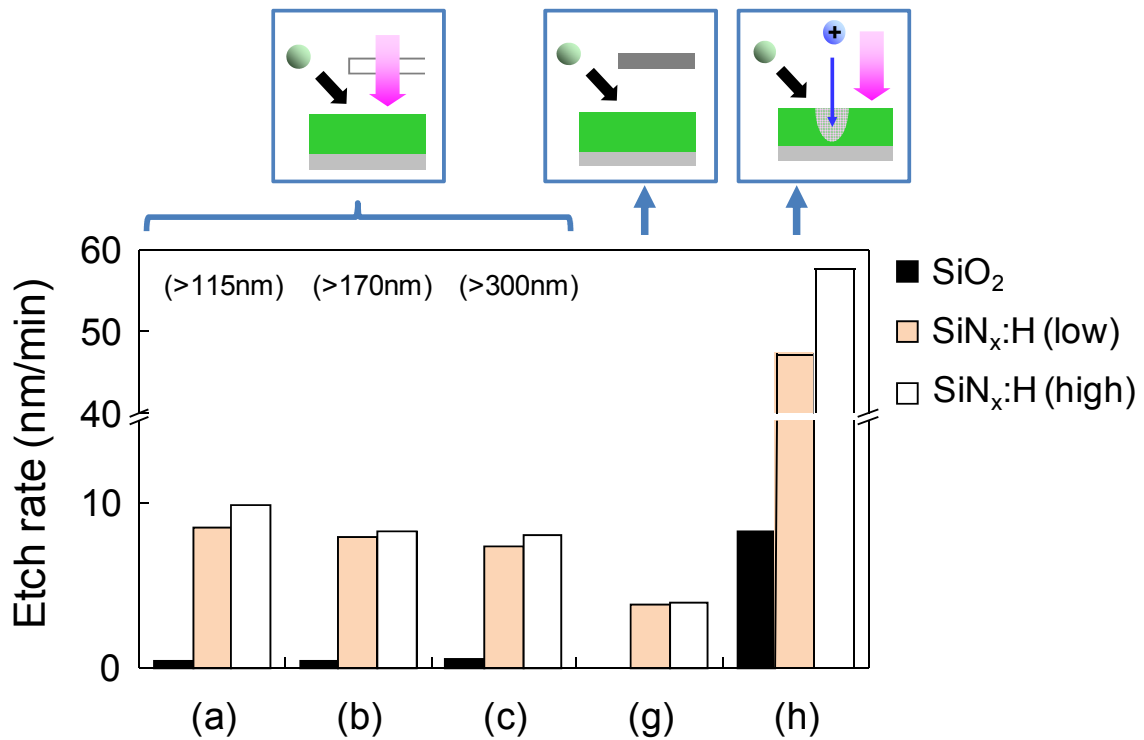


図 6.5 VUV/UV 光照射とラジカルとの相互作用による SiN<sub>x</sub>:H 及び SiO<sub>2</sub> エッチレート  
(a) VUV/UV (> 115 nm) とラジカル、(b) UV(> 170 nm) とラジカル、(c) UV(> 300 nm) とラジカル、(g) ラジカルのみ、及び(h) 通常のプラズマ照射。

SiO<sub>2</sub> の場合、強固な Si-O 結合 (8.3 eV) を解離し、エッチングを行うにはイオン照射か、あるいは CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマでの発光スペクトルに含まれる光子よりも、より高エネルギーの光子が必要である事が分かった。SiO<sub>2</sub> に対し、ECR プラズマからの波長 120 nm 以下の VUV 照射により、SiO<sub>2</sub> の希フッ酸 (diluted HF ; dHF) 処理時のエッチレートが増速されるという報告がされている<sup>28)</sup>。しかし、我々の実験では、VUV 照射と F あるいは CF<sub>x</sub> ラジカルの同時照射がある場合も明確なエッチレート増速は確認できなかった。しかし、希フッ酸のエッチレートの比較は本検討では行っていないので、今後検討していきたいと考えている。又、参考文献 28 と本検討では、プラズマからの主要な発光波長範囲が異なっている。今回用いた CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマでは、波長 130 -180 nm 程度の波長範囲に高強度の発光が観察される。よって、今後は、VUV 領域での波長依存も詳細に評価していきたいと考える。

## 6.6 VUV/UV 照射と SiN<sub>x</sub>:H の相互作用

VUV/UV 照射と SiN<sub>x</sub>:H の相互作用は材料の光学定数で定義される。そこで、分光エリブソメトリーを用い、消衰係数 ( $k$ ) の測定を行った [図 6.6(a)]。  $k$  は材料中を光が透過する際の光の強度減衰を表している。図 6.6 中に、VUV 領域 (< 200 nm) での化学量論的に安定な SiO<sub>2</sub> 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の  $k$  値の文献値も合わせて記載した<sup>29)</sup>。 SiN<sub>x</sub>:H(low)と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の消衰係数はほぼ一致する事が分かった。図 6.6(b)はガラス基板上に成膜した SiN<sub>x</sub>:H の透過率を示す。消衰係数と透過率の傾向はほぼ一致しており、消衰係数を測定する事で、その透過率を予測可能である事が確認できた。 Si-H 結合量の多い SiN<sub>x</sub>:H は光学的バンドギャップが低下し、より長波長側から光の吸収が起こる事が分かる。

入射光の吸収は光学的バンドギャップより高いエネルギー（短波長）の光でしか起こらず、吸収された光のみが材料と相互作用する事が可能となる（光化学第一法則； Grotthuss-Draper law）。材料中の分子が VUV/UV 照射により励起された場合、場合によって、励起分子の化学結合の解離が起こり、プラズマ中に脱離する。

照射光の材料中での強度減衰は、Beer-Lambert の法則<sup>30)</sup>で知られる下記の式で記載される。

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (6.1)$$

ここで、 $I_0$  は入射光の強度、 $\alpha$  は吸収係数、 $z$  は材料表面からの深さを示す。 $I(z)$  は負の指数関数的に減少するが、0 にはならない為、発光強度が強力な場合かなり奥深くまで影響を及ぼす可能性がある事を示している。

波長  $\lambda$  の消衰係数  $k$  と  $\alpha$  の関係は、下記で記載される。

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad (6.2)$$

式(6.1)、及び(6.2)を用いて、SiN<sub>x</sub>:H、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及び SiO<sub>2</sub> の規格化した光強度の深さ依存を図 6.7 に示した。評価した波長は、それぞれ、115 nm、220 nm、300 nm、400 nm を用いた。

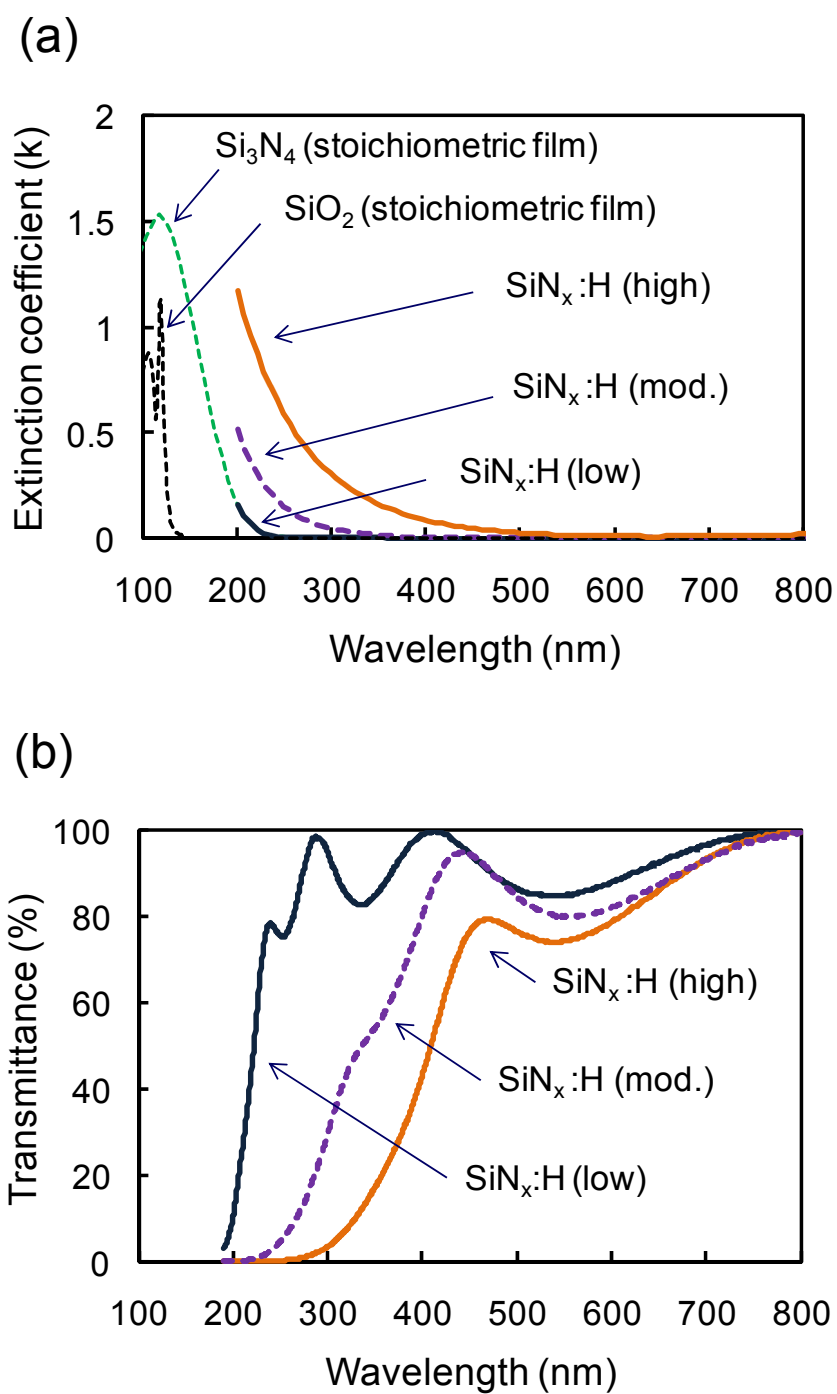


図 6.6 (a)  $\text{SiN}_x\text{:H}$  及び  $\text{SiO}_2$  の消衰係数( $k$ )の波長依存、及び(b) ガラス基板上に成膜された  $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜の透過率。透過率 80%以上の波状のパターンは光の干渉による。

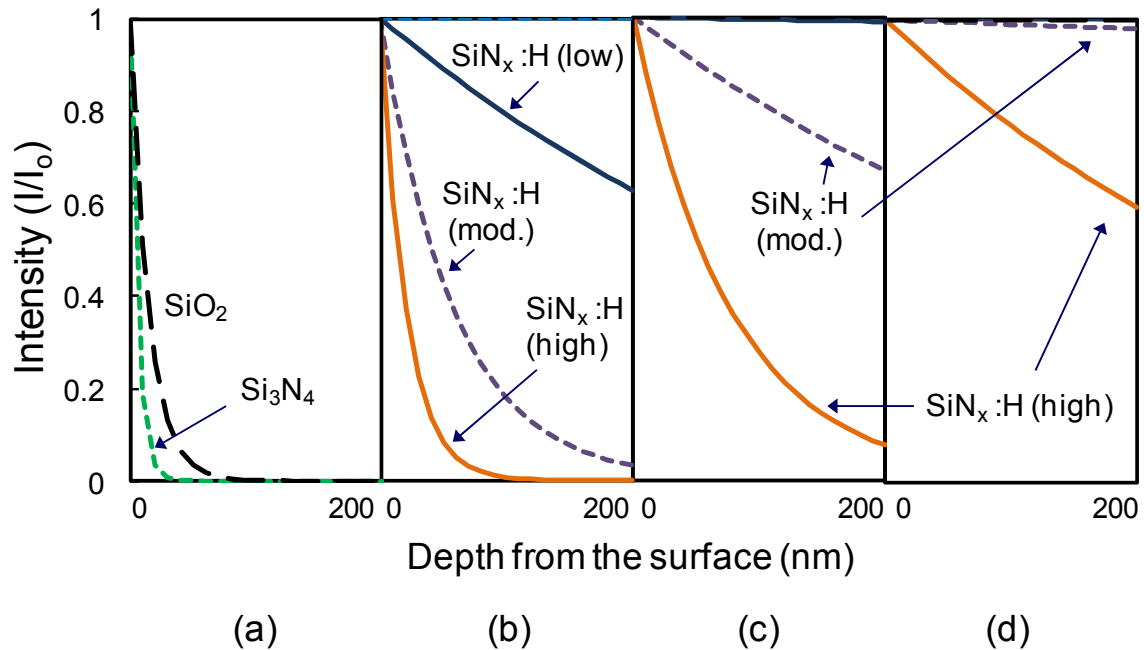


図 6.7 入射光強度で規格化した材料中の光強度の進入深さ依存。  
 [波長： (a)115 nm、(b) 220 nm、(c) 300 nm、(d) 400 nm]  
 (表面での反射は考慮に入っていない。)

図 6.7 より、SiN<sub>x</sub>:H(low)及び SiO<sub>2</sub> では波長 300 nm の UV 光の吸収は無いのに対し、SiN<sub>x</sub>:H(high)では、顕著な光の吸収がある事が分かった。この結果は、図 6.2 に示した膜収縮の結果と相関がある。又、SiN<sub>x</sub>:H (mod.)膜で、波長 400 nm 以上の可視光は全く吸収されない一方、膜収縮は、BK7 窓材を透過した波長 300 nm 以上の光でも発生している事から、波長 300-400 nm の範囲の光が、光照射-SiN<sub>x</sub>:H 相互作用に最も大きな影響を及ぼしていると考察される。

図 6.8(a)は、FT-IR で測定した SiN<sub>x</sub>:H (high)中の Si-H 結合量を示す。FT-IR は、膜厚が異なるとそのピーク強度も変化してしまうため、Si-N の量で規格化する事で膜厚によるピーク強度ばらつきを補正した。VUV/UV あるいは UV 照射により Si-H 結合が解離している事が分かった。図 6.8(b)は、VUV/UV 照射した SiN<sub>x</sub>:H (high)の屈折率 (633 nm) を示す。波長 170 nm 以下の VUV/UV 照射により屈折率が上昇する事が分かる。屈折率の上昇は、表面の高密度化、あるいは変質に起因すると考察される。



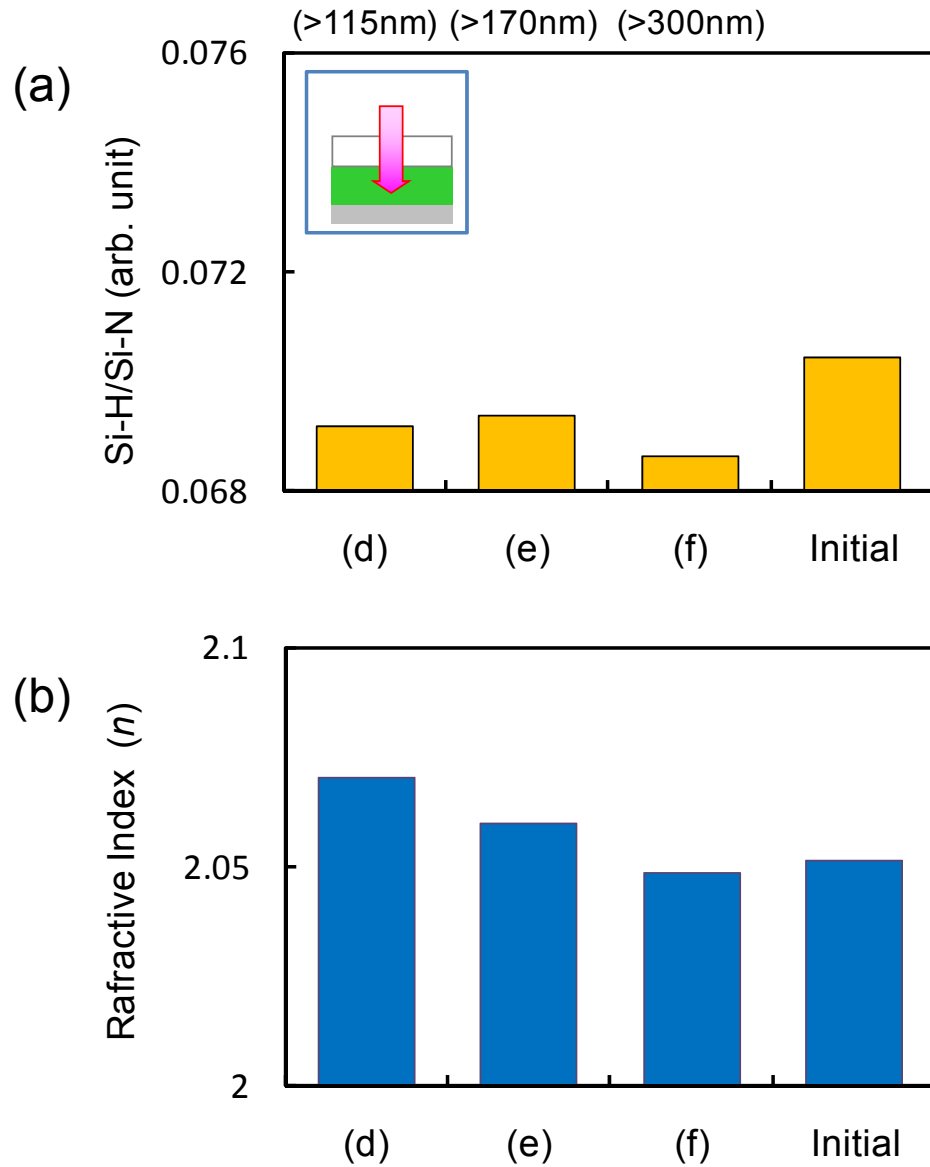


図 6.8(a)  $\text{SiN}_x\text{:H}$  (high) の Si-H 結合量と、(b) 屈折率 (633 nm)

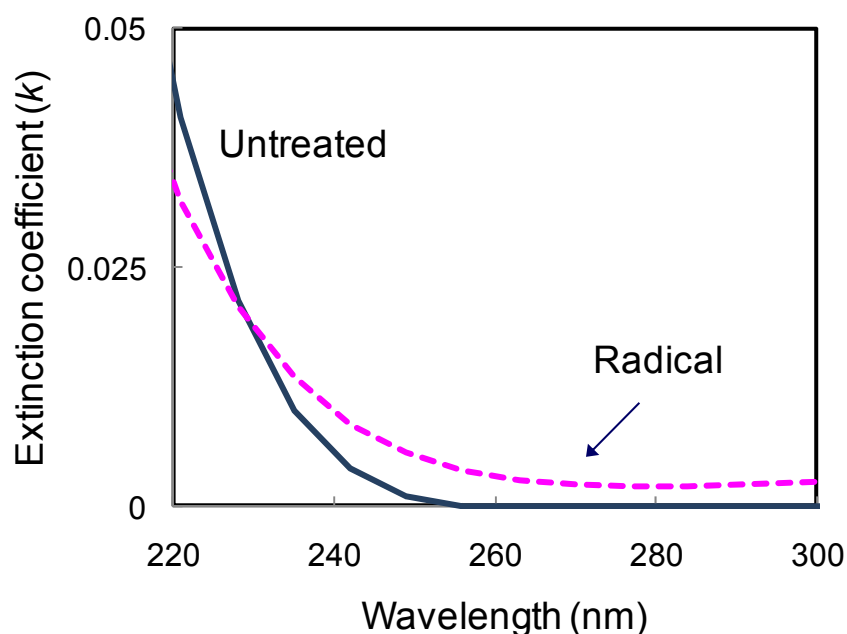
我々の仮説では、VUV/UV 又は UV 照射による膜収縮は、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜からの水素脱離と、それに引き続いて発生する高密度化によって発生したと考察している。図 6.8(a)の結果より、Si-H 結合の減少量は、ほとんど波長に依存せず、波長 300 nm 以上の UV 照射が Si-H 結合の解離に支配的である事が分かった。これは、図 6.2 に示した膜収縮量の波長依存と相関のある結果となっている。

VUV 照射による高密度化に伴い、わずかに屈折率上昇がみられるが、これは VUV 光のエネルギーが Si-N 結合 (250 nm) の結合解離エネルギーよりも高いため、Si-H 結合の解離のみならず、Si-N 結合が最表面で解離している可能性を示唆しているが、その詳細の検討は今後の課題である。

## 6.7 VUV/UV 照射とラジカルの相互作用による SiN<sub>x</sub>:H 表面反応の増速

VUV/UV 照射とラジカルの相互作用が SiN<sub>x</sub>:H の表面反応に及ぼす影響を評価する上でも、光学特性の評価は非常に重要である。SiN<sub>x</sub>:H (low) の場合、波長 300 nm 以上の UV 光は透過する (図 6.6)。しかし、透過するはずの波長 300nm 以上の UV 光とラジカルの同時照射により、SiN<sub>x</sub>:H (low) のエッチレート増速が確認された [図 6.5、サンプル(a)-(c)]。この原因は、ラジカル照射により生成された表面反応層が UV 光の吸収を促進している為と考えられる。材料中での光吸収は、分光エリプソメトリーで測定される消衰係数 ( $k$ ) で表わされる。光吸収が無い場合、 $k$  の値は 0 となる。しかし、材料中での光吸収がある場合、 $k$  は正の値を持つ。図 6.9 は SiN<sub>x</sub>:H (low) の消衰係数のラジカル照射前後の変化を示す。

ラジカル照射により、波長 230 nm 以上の UV 光の吸収が増加する事が分かった。ラジカル照射により形成された表面反応層は、例えば、Si-F、Si-H、Si-CF<sub>x</sub>、Si-O 等の結合を含む為、その光学定数も SiN<sub>x</sub>:H (low) の光学定数とは異なる事に起因すると考えられる。Köhler と Frauenheim<sup>31)</sup> は、第一原理分子動力学法を用いて、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上の様々な CF<sub>x</sub> や F の配置についての計算を行い、それらの結合エネルギーが、1.5-5.3 eV (波長換算で 234-827 nm) である事を報告している。すなわち、非常にエネルギーの低い結合が多く存在しており、これらの結合が UV 領域の光を吸収したと考えられる。その結果、図 6.5 に示したような UV 照射とラジカルの同時照射によるエッチレートの増速反応が起こったと考察される。

図 6.9  $\text{SiN}_x\text{:H}(\text{low})$  の消衰係数の波長依存 (ラジカル照射有無の比較)

F や  $\text{CF}_x$  が吸着した  $\text{SiN}_x\text{:H}$  表面に、UV 光が照射された場合、吸収された UV 光は表面の化学結合を解離、再配置する可能性がある。その結果、表面での反応確率が高まり、エッチレート増速が起こったと考えられる。

吸収した VUV や UV 光は格子振動を引き起こし、膜中に熱を発生させる可能性もある。又、それ以外にも、膜中に電子-正孔対 (electron-hole pairs) を生成するとも報告されており<sup>32,33)</sup>、それらが表面反応に影響を及ぼす可能性もある。よって、エッチレートの増速反応メカニズムに関し、今後もより詳細な検討が必要と思われる。しかし、FT-IR 等の測定結果から判断すると、今回議論したような化学結合の変化が、エッチレート増速反応に対して支配的な要因ではないかと考察する。

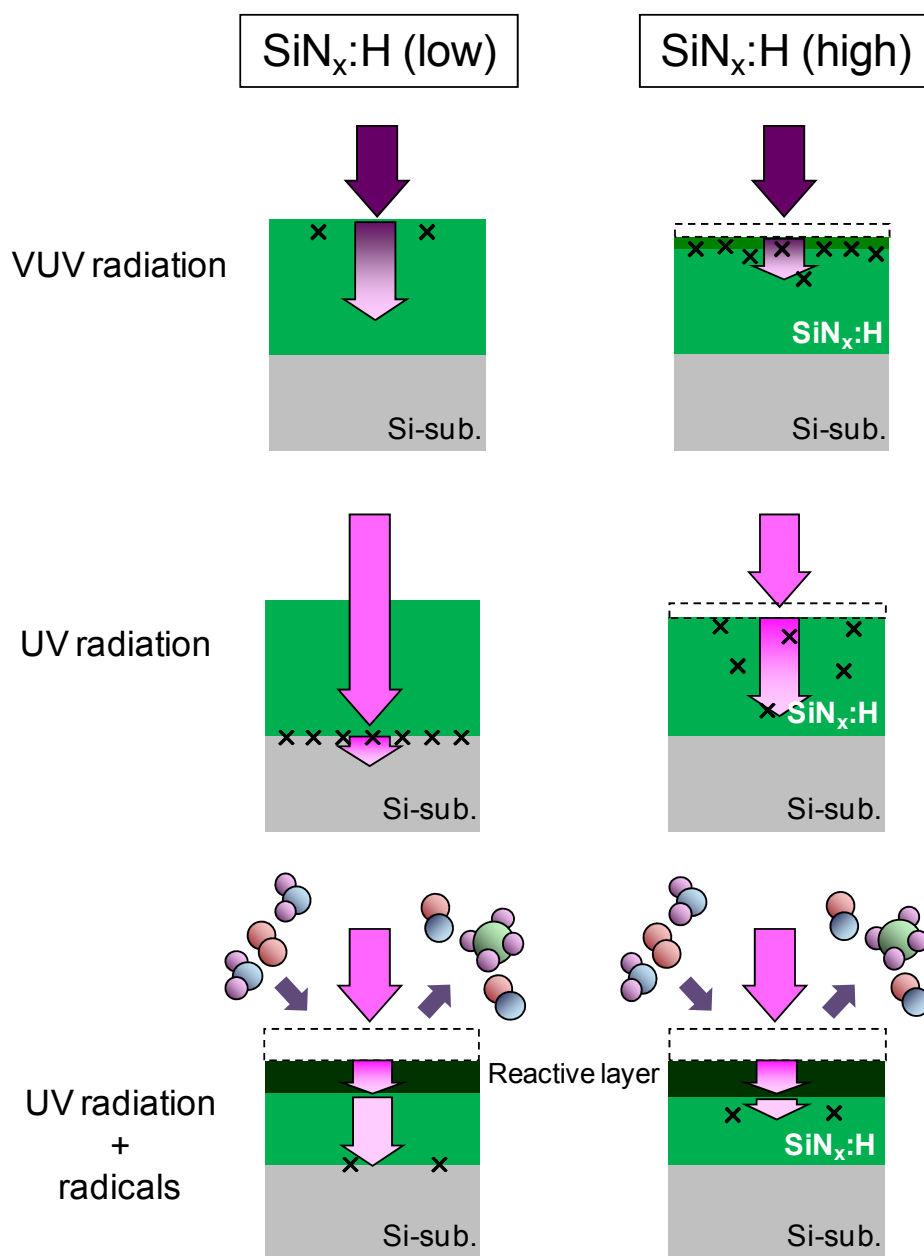


図 6.10 VUV/UV 照射と VUV/UV とラジカルの相互作用が  $\text{SiN}_x\text{:H}$  に及ぼす影響のモデル図

図 6.10 に VUV/UV 照射、あるいは VUV/UV 照射とラジカルの相互作用を示すモデル図を示す。既に述べたように、プラズマからの VUV/UV 照射光の SiN<sub>x</sub>:H 中の進入深さは、SiN<sub>x</sub>:H の光学定数と入射光の波長に依存する。膜の光学定数の違いから、SiN<sub>x</sub>:H (high) 中の光の進入深さは、SiN<sub>x</sub>:H (low) よりも非常に浅い。SiN<sub>x</sub>:H (high) 中の Si-H 結合は VUV/UV (特に UV) 照射により解離し、ラジカルが同時に照射された場合は、その表面反応確率を増加させる。一方、SiN<sub>x</sub>:H (low) に照射される VUV/UV 光は膜中深くまで進入し、特に UV 領域の光は、その大部分が膜を透過する。

SiN<sub>x</sub>:H ラジカルを照射すると、特に UV 領域の光を吸収する表面反応層が形成される。その反応層に吸収された UV 光は、化学結合の解離、再配置を引き起こし、表面反応確率を増加させる。それゆえ、SiN<sub>x</sub>:H のエッチレートはラジカルと UV 光の同時照射により顕著に増加する。

照射光のエネルギーが SiN<sub>x</sub>:H の光学的バンドギャップエネルギーより低い場合、照射光は、SiN<sub>x</sub>:H (low)/Si 基板界面や、あるいは Si 基板中で吸収され、変質等の影響を及ぼす可能性がある。Si の光学的バンドギャップは 1.1 eV (波長: 1127 nm) であり、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の約 5.0 eV より低く、SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板界面のバンドギャップエネルギーも 5.0 eV より低いと考えられる。よって、LSI の製造工程では、エッチング、CVD、及びスパッタリング等のプラズマプロセスからの照射光は材料に影響を及ぼすのみならず、材料中を透過し、下層の界面や Si 基板そのものに影響を及ぼす可能性がある。特に、界面の劣化はデバイス特性に直接影響を及ぼす可能性が高く、その評価は非常に重要な課題である。

## 6.8 UV 照射が SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板界面に与える影響

本節では、上層の SiN<sub>x</sub>:H を透過した光が、下層の SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板界面に及ぼす影響の評価を行った。この評価には SiN<sub>x</sub>:H (low) 膜を用いた。図 6.11(a) は、Quantox で測定した SiN<sub>x</sub>:H (low)/Si 基板構造の quasi-static C-V 特性を示し、図 6.11(b) は、フラットバンド電圧 ( $V_{FB}$ ) と界面準位密度 ( $D_{it}$ ) を示す。測定結果は、基本的に通常の metal-oxide-semiconductor (MOS) 構造の C-V 特性と同じである。UV 光は、KrF のリソグラフィ装置 (248 nm、5 eV) を用いて照射し、C-V 特性変動を評価した。SiN<sub>x</sub>:H (low) の光学的バンドギャップエネルギーを波長に換算すると約 250–260 nm (図 6.6) であるため、約 99% の照射光は膜中で吸収される事無く SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板界面まで到達する。Woodworth 等は<sup>34)</sup>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar、及び C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar/H<sub>2</sub> プラズマ中の VUV スペクトル (波長: 50 nm–250 nm) を測定し、その強度はプロセス条件やガスに強く依存するが、代表的には 1.5–26 mW/cm<sup>2</sup> 程度である事を報

告している。

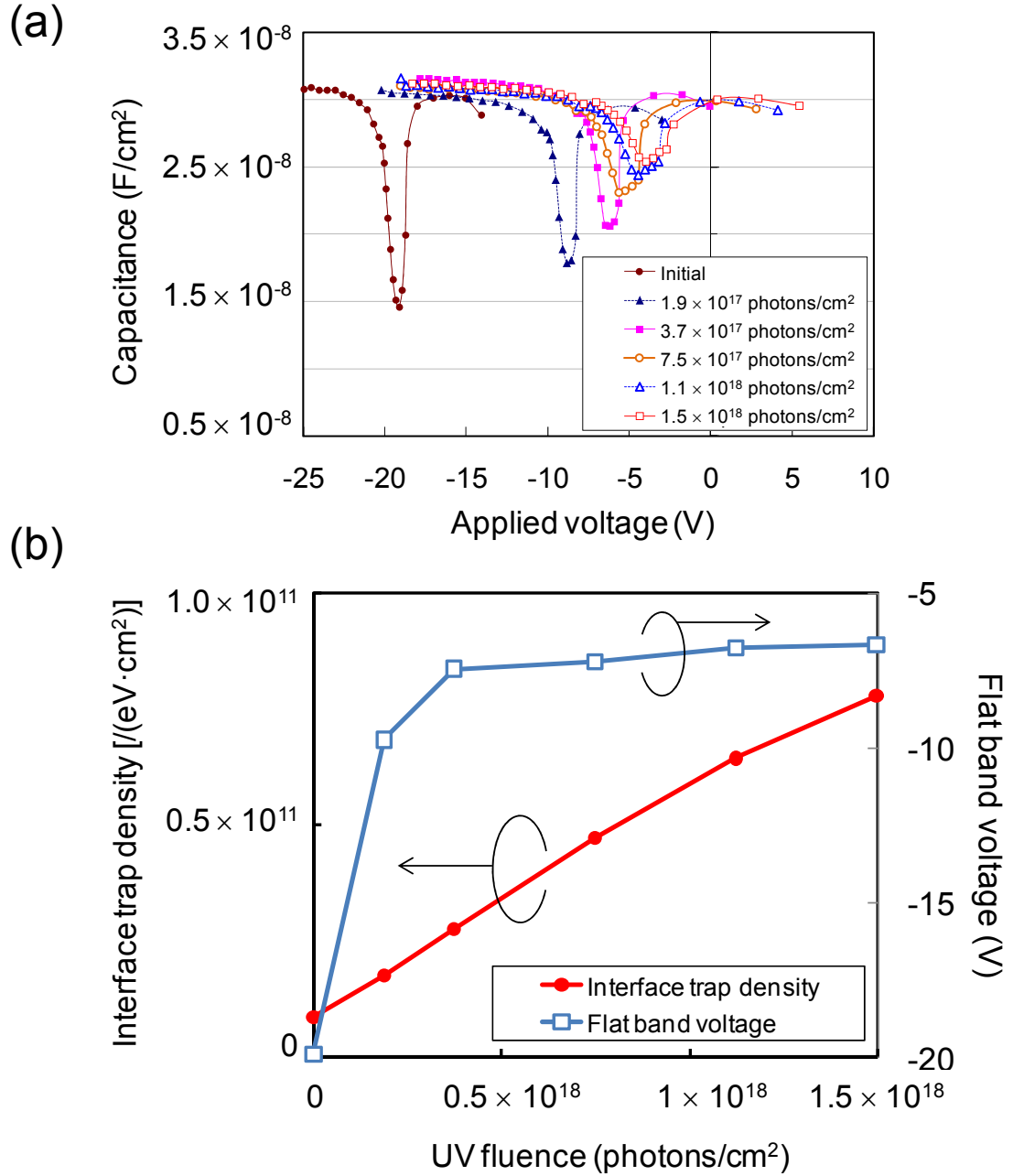


図 6.11(a) SiN<sub>x</sub>:H (low)/Si 基板の quasi-static C-V 特性、及び  
(b) フラットバンド電圧 ( $V_{FB}$ )、界面準位密度 ( $D_{it}$ ) の UV 光 (248 nm) 照射量依存。

Titus 等も<sup>35)</sup>同様に VUV とイオンのフラックスを測定し、VUV/イオン比が、 $\sim 0.1\text{--}0.7$  である事を報告した。報告されている Ar プラズマ中の VUV のフラックスは、 $\sim 10^{16}$  photons/cm<sup>2</sup>/s であり、Woodworth 等<sup>34)</sup>、Titus 等<sup>35)</sup>の両方で非常に良く一致している。

通常の絶縁膜のエッチングにおけるイオンのフラックスを約  $1 \times 10^{18}$  /cm<sup>2</sup> と考え (1min 程度の処理の場合)、今回の検討では、フォトンのドーズを  $1.87 \times 10^{17} \sim 1.50 \times 10^{18}$  photons/cm<sup>2</sup> ( $150 \sim 1200$  mJ/cm<sup>2</sup>) に変化させた。リソグラフィーの装置では、一度に上記光量の照射が出来ない為、10 回に分けて UV 光を照射した。

図 11(b)より、界面準位は波長 248nm の UV 照射量の増加に伴い単調に増加する事が明らかとなった。単純な線形近似を行う事で求めた、実効的な界面準位生成率は  $4.74 \times 10^{-7}$  eV<sup>-1</sup>•photon<sup>-1</sup> である事が分かった ( $R^2=0.996$ )。しかし、今回実験を行った  $1.50 \times 10^{18}$  photons/cm<sup>2</sup> より光量の多い UV 光を照射すると徐々に界面準位増加が飽和していくと予想される。

フラットバンド電圧については、UV 照射の無いサンプルの場合、負の方向にシフトした。これは、SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板界面又は、SiN<sub>x</sub>:H 膜中に正の固定電荷が存在する事を意味する。UV 光の照射量の増加に伴い、負の固定電荷生成、あるいは初期の固定電荷の消滅により、フラットバンド電圧が正の方向にシフトした。このように、SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板界面は上層の膜を透過した 248nm の UV 光により非常に強い影響を受ける事が分かった。

以上の結果より、LSI 製造工程において、上層の絶縁膜を透過したプラズマ起因の VUV/UV 光は、下層の MOS デバイスの電気特性に影響を及ぼす可能性がある事が明らかになった。特に、UV 領域の光は波長によって絶縁膜を透過する可能性が高くなる為、上層のデバイス製造工程にプラズマを用いた場合、下層の材料の光学特性や、光耐性等を詳細に評価し、デバイスの電気特性の劣化を事前に抑制する必要がある事が分かった。

## 6.9 実プラズマからの VUV/UV 光照射による電気特性への影響

前節において、KrF 光の照射による電気特性変動への影響を評価したが、プラズマから照射される VUV/UV 光の照射量は、ガスや電子温度等、プロセス条件や装置に強く依存する。そこで本節では、SiN<sub>x</sub>:H のエッチングに用いられる CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマを PAPE 法にて照射した際の、C-V 特性変動への影響を評価した (CCP 装置を使用)。前節同様、本検討にでも SiN<sub>x</sub>:H (low)を用いた。VUV/UV 照射のみの影響を評価する為、図 6.1 のサンプル (d)、(e)、(f)の比較を行った。図 6.12(a)は Quantox で測定した SiN<sub>x</sub>:H (low)/Si 基板構造の quasi-static C-V 特性を示し、図 6.12(b)はフラットバンド電圧 ( $V_{FB}$ )、図 6.13(c)は界面準位密度 ( $D_{it}$ )を示す。この結果より、波長 300nm 以上の UV 光及び可視光を照射した際は、ほとんど C-V 特性に影響を及ぼさないのに対し、波長 170~300nm 程度の VUV 光及び UV 光を照射する事で、顕著に C-V 特性が変化し、界面準位も増加する事が明らかになった。

このように、波長によって界面準位等に与える影響は異なる事が明らかになったと共に、SiN<sub>x</sub>:H の組成やあるいは材料が変わった場合も、その影響は異なると考えられる。よって、今後は、半導体デバイスで用いられる様々な材料の組み合わせを考慮した上で、こうした検討を継続していく必要がある事が分かった。



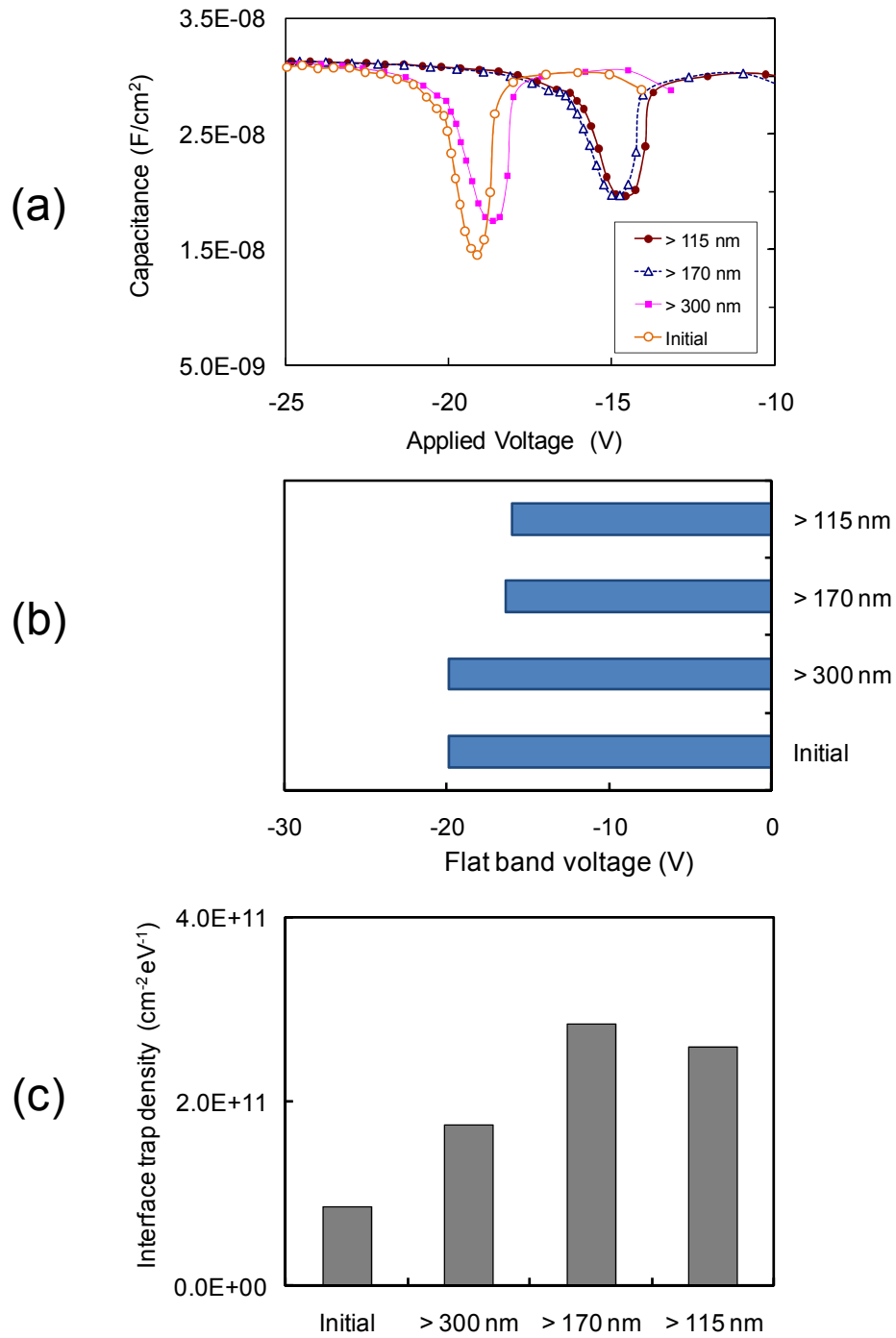


図 6.12 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマからの VUV/UV 光のみの照射を行った時の、(a) SiN<sub>x</sub>:H (low)/Si 基板の quasi-static C-V 特性、(b) フラットバンド電圧 ( $V_{FB}$ )、及び (c) 界面準位密度 ( $D_{it}$ ) の照射波長依存性。

## 6.10 まとめ

今回、SiN<sub>x</sub>:H のエッチングに及ぼす、VUV/UV、ラジカル、イオンの影響を評価すると共に、SiN<sub>x</sub>:H 膜の VUV/UV 照射に伴う膜変質の評価を行った。又、SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板界面に及ぼす UV 照射の影響を評価し、以下の結果を得た。

- 1) 水素含有量の多い SiN<sub>x</sub>:H 膜は VUV/UV 照射に伴い水素が脱離し、膜収縮が起こる。可視領域より長波長の光は、その大部分が材料中を透過する為、膜変質に影響を及ぼさない。
- 2) UV 光とラジカルの同時照射により、顕著に SiN<sub>x</sub>:H のエッチレートが増加する。
- 3) ラジカルによって生成された表面反応層は、光と SiN<sub>x</sub>:H の相互作用を促進する事が分かった。F や CF<sub>x</sub> の吸着した SiN<sub>x</sub>:H 表面に VUV/UV 光を照射すると、表面反応層で吸収された光が表面の化学結合の解離や再配置を引き起こし、その結果、表面からの反応生成物の脱離を促進する。
- 4) 248 nm の UV 照射により SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板に界面準位が生成される事が分かった。その実効的な界面準位生成率は、 $4.74 \times 10^{-7} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$  であった ( $< 1.50 \times 10^{18} \text{ photons} \cdot \text{cm}^{-2}$  の範囲)。
- 5) CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマからの VUV/UV 光照射を行う事で、SiN<sub>x</sub>:H/Si 基板に界面準位が生成され、特に 170-300 nm の範囲の光照射の影響が非常に大きい。

よって、今後の最先端デバイスを作製する上では、現在量産装置で全くモニタリングされていない VUV 領域のスペクトルのモニタリングや、あるいは、VUV/UV 照射が表面反応、膜変質、下層デバイスの電気特性に与える影響等を詳細に評価する事が、今後増々重要になる。

## 参考文献

- 1) S. Ito, H. Namba, K. Yamaguchi, T. Hirata, K. Ando, S. Koyama, S. Kuroki, N. Ikezawa, T. Suzuki, T. Saitoh, and T. Horiuchi, IEDM Tech. Dig., 2000, p. 247.
- 2) A. Shimizu, K. Hachimine, N. Ohki, H. Ohta, M. Koguchi, Y. Nonaka, H. Sato, and F. Ootsuka, IEDM Tech. Dig, 2001, p. 19.4.1.
- 3) T. Ghani, M. Armstrong, C. Auth, M. Bost, P. Charvat, G. Glass, T. Hoffmann, K. Johnson, C. Kenyon, J. Klaus, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, J. Sandford, M. Silberstein, S. Sivakumar, P. Smith, P. K. Zawadzki, S. Thompson, and M. Bohr, IEDM Tech Dig., 2003, p. 11.6.1.
- 4) T. Ueno, H. S. Rhee, H. Lee, M. S. Kim, H. S. Cho, H. S. Baik, Y. H. Jung, H. W. Lee, H. S. Park, C. K. Lee, G. Bae, and N. Lee, VLSI Symp. Tech. Dig., 2006, p. 104.
- 5) B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 2802.
- 6) B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein, and J. G. Langan, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 2047.
- 7) S. Ogino, K. Yonekura, Y. Miyagawa, and N. Fujiwara, Proc. of Int. Symp. on Dry Process, 2008, 6-2.
- 8) M. Fukasawa, A. Kawashima, N. Kuboi, H. Takagi, Y. Tanaka, H. Sakayori1, K. Oshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 08HC01.
- 9) T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A 29 (2011) 050601.
- 10) T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Morishita, M. Matsui, and M. Sekine, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 1562.
- 11) M. Scheapkens, T. E. F. M. Standaert, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 26.
- 12) T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, and M. Sekine, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 1897.
- 13) D. Zhang and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A 19 ( 2001) 524.
- 14) H. F. Winters, J. W. Coburn, and T. J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. B 1 (1983) 469.
- 15) H. Okano, Y. Horiike, and M. Sekine, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 68.
- 16) R. B. Jackman, H. Ebert, and J. S. Foord, Surf. Sci. 176 (1986) 183.
- 17) T. J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1981) 798.

- 18) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, J. Appl. Phys. 103 (2008) 073303.
- 19) S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3621.
- 20) K. Takeda, Y. Miyawaki, S. Takashima, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori, J. Appl. Phys. 109 (2011) 033303.
- 21) M. Okigawa, Y. Ishikawa, Y. Ichihashi, and S. Samukawa, J. Vac. Sci. Technol. B 22 (2004) 2818.
- 22) H. DeWitte, S. Passefort, W. Besling, J. W. H. Maes, K. Eason, E. Young, Z. M. Rittersma, and M. Heyns, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) F169.
- 23) D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2006–2007* (CRC, Boca Raton, FL, 2006).
- 24) H. H. Telle, A. G. Ureña, and R. J. Donovan, *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications* (Wiley, Chichester, U.K., 2007).
- 25) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand, New York, 1950) 2nd ed.
- 26) P. W. Atkins, *Physical Chemistry* (W. H. Freeman, New York, 1986) 3rd ed.
- 27) D. D. Davis and H. Okabe, J. Chem. Phys. 49 (1968) 5526.
- 28) T. Tatsumi, S. Fukuda, and S. Kadomura, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 2175.
- 29) E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Orland, FL, 1985).
- 30) H. G. Tompkins and W. A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry* (Wiley, New York, 1999).
- 31) C. Köhler and T. Frauenheim, Surf. Sci. 600 (2006) 453.
- 32) T. Yunogami, T. Mizutani, K. Suzuki, and S. Nishimatsu, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2172.
- 33) M. Okigawa, Y. Ishikawa, and S. Samukawa, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (2003) 2448.
- 34) J. R. Woodworth, M. E. Riley, V. A. Amatuucci, T. W. Hamilton, and B. P. Aragon, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 45.
- 35) M. J. Titus, D. Nest, and D. B. Graves: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 171501.

## 第7章 水素を含有するプラズマによる Si 基板ダメージ

### 7.1 はじめに

第4章において、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  プラズマによる low- $k$  ダメージの評価を行い、特にプラズマ中に存在する H イオンが膜中深くまで進入し、非常に深いダメージを形成する事を報告した。本章では、Si のゲートエッチングで一般的に用いられている  $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ中に含有される H が Si 基板ダメージに及ぼす影響について詳細に評価を行ったので報告する。

LSI の微細化が進むにつれ、ゲート電極寸法やエッチング時に形成されるダメージ膜厚は、数原子層レベルの高精度な制御が必要になっており、特にトランジスタの製造工程においては、非常に重要な課題となっている。先端 LSI において最も重要な課題の一つに、イオン照射による物理ダメージに起因した Si 基板ダメージの抑制がある。特に、ゲート電極のエッチング時に Si 基板に生成されるダメージは、所謂 Si リセス<sup>1-4)</sup>を生成し(図 1.1)、MOS (metal-oxide-semiconductor) トランジスタの閾値電圧 ( $V_{th}$ ) シフト (オフ状態でのリーク電流 ( $I_{off}$ ) の増加) と  $V_{th}$  のばらつきを引き起こすと報告されている<sup>5)</sup>。このように、Si リセスはトランジスタ特性に直接影響を及ぼす事が分かっており、先端 LSI を作成する上では、その抑制は非常に重要な課題である。

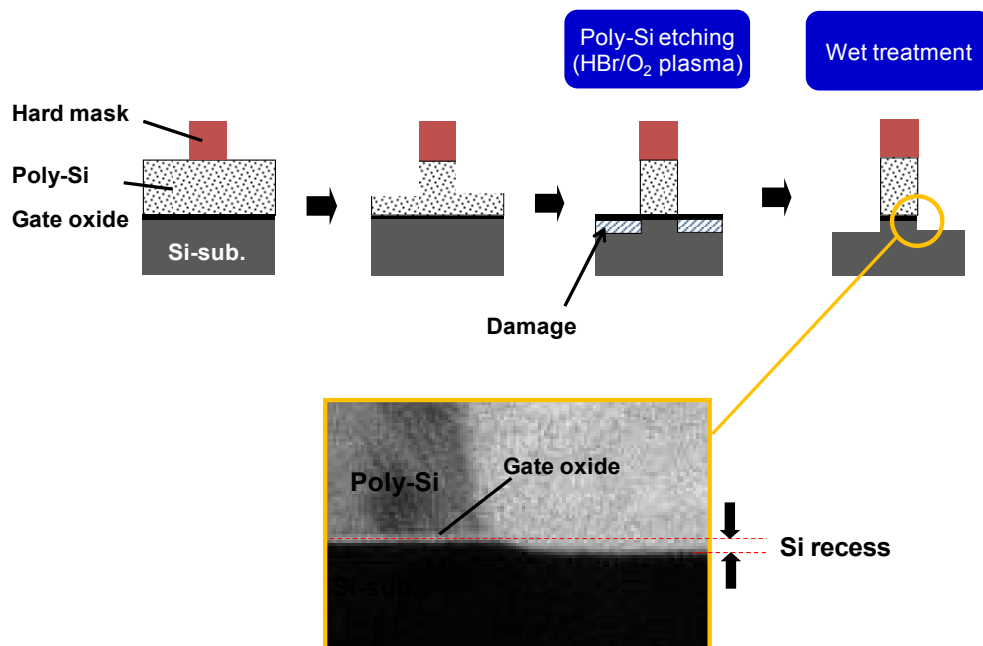


図 7.1 トランジスタのゲート電極脇に形成される Si リセスの断面 TEM 写真<sup>1)</sup>。

Poly-Si ゲートエッチング時のオーバーエッチングには、下地の  $\text{SiO}_2$  膜と高選択比を得る事が可能な  $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマが一般的に用いられている。しかし、 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ中の H は薄いゲート  $\text{SiO}_2$  膜を透過して Si 基板中深くまで進入し、深いダメージ層を形成する。プラズマから同時に照射される O は、 $\text{SiO}_x(\text{H}_y)$  中を拡散し、下層の変質した Si 層を酸化する。その結果、表面に非常に厚い  $\text{SiO}_2$  膜が形成される。エッチング後に後洗浄を行う事で表面の厚い  $\text{SiO}_2$  層が除去され、Si リセスが形成される（図 7.2）<sup>1)</sup>。

絶縁膜のエッチングで用いられる  $\text{CH}_x\text{F}_y$  プラズマ中の H イオンが深いダメージを形成し、電気特性劣化を引き起こすという検討は、これまで報告されている<sup>6-12)</sup>。しかし、 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ中の H が形成するダメージや、それが電気特性に与える影響に関する報告はほとんど無いのが現状である。

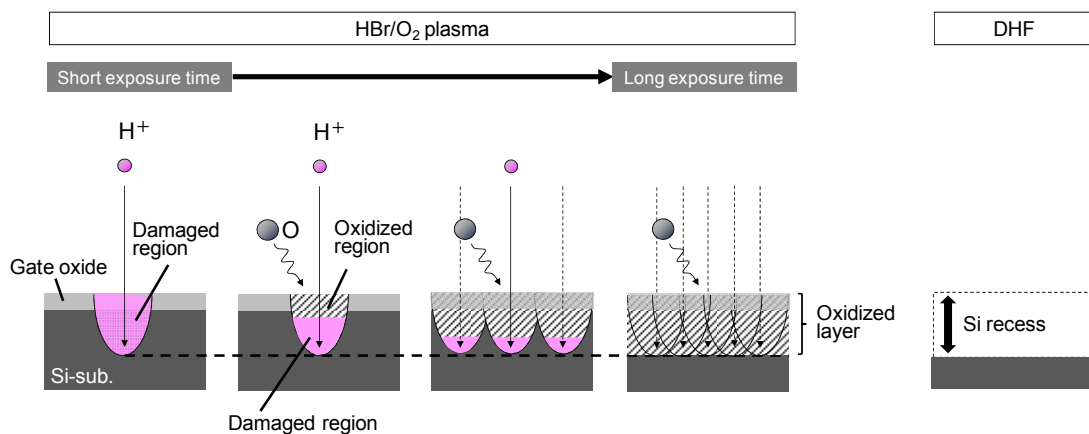


図 7.2 Si リセス生成モデル

本章では、 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ照射により形成されたダメージ層、及び後洗浄後のダメージ層の構造変化について解析を行った。 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマからは、多種のイオンが同時に照射され、ダメージはそれらの積算として形成される。しかし、イオン種毎に形成されるダメージを明確化するため、はじめに、 $\text{H}_2$  プラズマ及び  $\text{O}_2$  プラズマにより形成されたダメージの解析を行った。又、リファレンスとして Ar プラズマにより形成されたダメージとの比較も行った。その際、イオンの入射エネルギー、フラックス、ドーズを固定し、イオン種のみ影響に注力して検討を行った。それに引き続き、 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマで形成されるダメージの解析、及び電気特性への影響に関する評価を実施した。

ダメージ層の解析には、通常、RBS、SIMS、TEM 等の対象物を壊して検査する、所謂、

破壊評価が用いられる事が多い。しかし、ウェハを非破壊で評価できる簡便な解析手法の開発は非常に重要である。そこで、半導体デバイスの量産工場でも in-line の装置として一般的に用いられている、分光エリプソメトリーを用いた HBr/O<sub>2</sub> ダメージの解析手法を開発し、RBS や TEM といった従来の手法との比較も行った。

## 7.2 実験

H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar プラズマを用いた Si 基板ダメージのイオン種依存評価には、上部 60MHz、下部 2MHz の 2 周波励起容量結合型 (CCP) エッチング装置を用いた。モンテカルロシミュレーションで計算したイオンエネルギー分布関数 (IEDF) の高エネルギー側のピークエネルギーは、今回用いた全てのガス系において、 $V_{pp}$  (高圧プローブで測定した RF 電圧の最大振幅) と等しい事を確認した。よって、 $V_{pp}$  をイオンエネルギーの指標として用いた。IEDF の計算に必要なプラズマ密度 ( $N_e$ ) は、プラズマ吸収プローブ<sup>13)</sup>で測定した。下部電極への RF 電力を一定にしたまま、上部電極への RF 電力を調整する事で、全ての条件で IEDF の高エネルギーピークを  $500 \pm 50$  V に設定した。この場合、 $V_{dc}$  の値は約 260 V である。計算で求めたイオンフラックスとドーズは、それぞれ  $1.44 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $8.64 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  である。圧力は 40 mTorr を用いた。

HBr/O<sub>2</sub> プラズマを用いた Si リセスの検討には、上部 60 MHz、下部 13.56 MHz の 2 周波励起 CCP 装置を用いた。サンプルは、Si 基板上に約 1.7nm の SiO<sub>2</sub> を in-situ steam grown (ISSG) プロセスで成膜した。ISSG は先端 LSI で用いられているプロセスの一つである<sup>14,15)</sup>。ISSG で形成された SiO<sub>2</sub> 膜は膜質が良い事から、イオンの投影飛程 ( $R_p$ ) は通常の熱酸化膜と同等であると仮定した。

上記サンプルに、HBr/O<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub> プラズマを照射し、ダメージ解析を行った。 $V_{pp}$  は 400 V で一定とし、圧力は HBr/O<sub>2</sub> プラズマの場合 60 mTorr、H<sub>2</sub> プラズマの場合は 30 mTorr を用いた。プラズマ照射時間は、3 s から 600 s まで変化した。下部電極温度は 60°C で一定にした。100:1 の希フッ酸 (diluted HF ; dHF) を後洗浄で用いた (処理時間 : 2 min)。

Si 基板ダメージの解析は、分光エリプソメトリー、高解像度ラザフォード後方散乱分光法 (HRBS)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。分光エリプソメトリーの解析では、SiO<sub>2</sub>/dislocated Si/Si 基板 の 3 層モデルを用いてフィティングを行った<sup>16)</sup>。ここで、dislocated Si 層は、Bruggeman の有効媒質近似 (Bruggeman effective medium approximation) を用いて、SiO<sub>2</sub> とポリシリコンの混合層とした<sup>17,18)</sup>。容量-電圧 (C-V) 測定には電極形成に伴うダメージ形成を抑制するため、水銀 (Hg) プローブシステムを用いた。サンプルは、MOS [metal

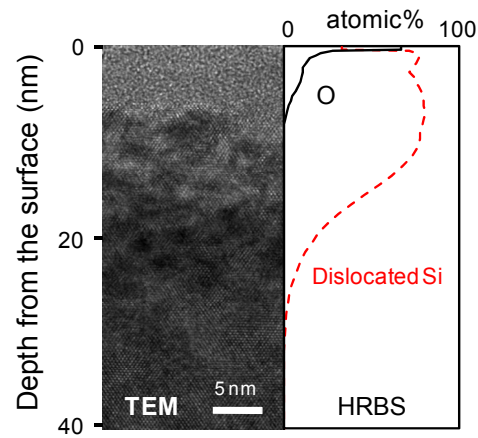
(Hg)/oxide (ダメージ層)/semiconductor (Si 基板)] 構造と仮定した。測定には、n 型の Si 基板（抵抗率：0.01–0.02  $\Omega\cdot\text{cm}$ ）を用い、電極面積は、 $2.1\times 10^{-2}\text{ cm}^2$  とした。

### 7.3 H<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub> プラズマで形成された Si 基板ダメージの解析

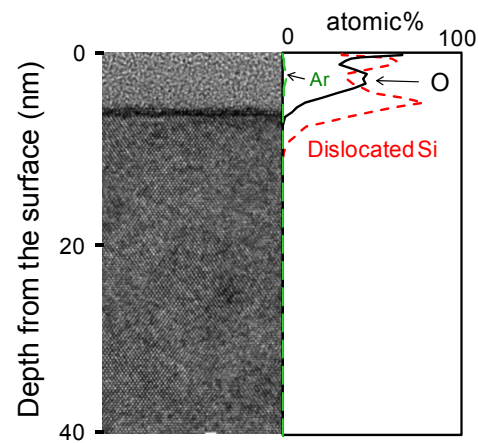
図 7.3 は H<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub> プラズマを照射した Si ダメージの TEM 像と、HRBS で測定した dislocated Si 層の深さ方向分布を示す。ここで、Si の原子位置が Si の結晶格子の位置からずれている層を「dislocated Si」層と定義した。この dislocated Si 層は全ての条件で Si 基板中に存在する事が分かる。

今回測定された酸化層、及び dislocated Si 層の膜厚は、Nakakubo 等<sup>16)</sup>が分光エリプソメトリーによって測定した値とほぼ一致している。H によるダメージは 20 nm 以上の深さまで形成され、Ar や O によるダメージより、顕著に深くなっている事が分かる。このように、ダメージ層の深さ方向分布は、入射イオンの深さ方向分布に強く依存する事が分かった。

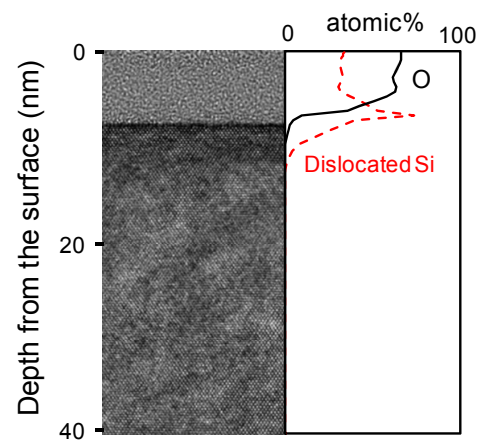




(a) H<sub>2</sub> plasma



(b) Ar plasma



(c) O<sub>2</sub> plasma

図 7.3 SiO<sub>2</sub>(1.7 nm)/Si 基板サンプルの TEM 像及び HRBS スペクトル。

(a) H<sub>2</sub> プラズマ照射、(b) Ar プラズマ照射、(c) O<sub>2</sub> プラズマ照射。

$V_{pp}$ 、イオンフラックス、ドーズは 500 V、 $1.44 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $8.64 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

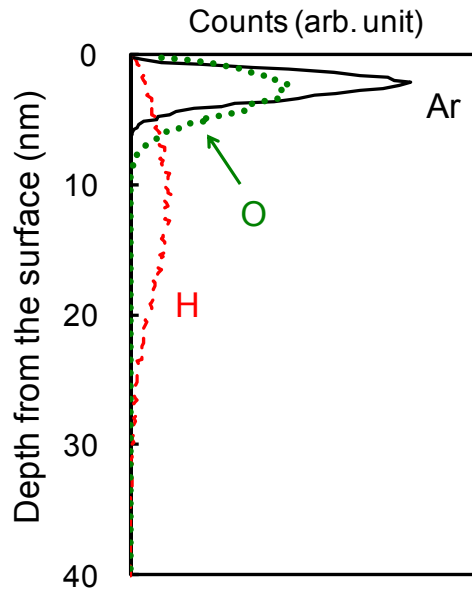


図 7.4 SRIM で計算した H、Ar、O の深さ方向分布（入射エネルギー：500 eV）。

マスナンバーの小さい H は、よりマスナンバーの大きい Ar や O よりも同じ入射エネルギーでは、深くまで進入する（図 7.4）。イオンの進入深さ分布は、モンテカルロシミュレーションによる SRIM<sup>19)</sup>を用いて計算した。SRIM の計算では、材料の結晶性は加味していない。よって、チャネリングの効果を含んでいない点に注意を要する。しかし、計算される投影飛程 ( $R_p$ ) の値は、チャネリングの有無に関わらず、今回の実験条件ではほぼ等しいと予想される。進入角度が結晶軸方向と一致したイオンのみ Si 基板中深くまで進入し、最大進入深さに影響を及ぼすが、その他のイオンは、それとは異なる角度からも照射されるため、 $R_p$ にはほとんど影響を与えないと考えられる。

本章で評価した TEM 及び HRBS の解析は、大気放置後 (*ex-situ*) に測定したものだが、H によるダメージ層では表面酸化が抑制された。一方、Ar によるダメージは大気放置後に表面酸化 ( $\text{SiO}_x$ ) 層が形成された。この表面酸化層は、チャンバー中の残留 O に起因する可能性も予想された。しかし、Ar プラズマの場合、今回用いた  $V_{pp}$  が 500 V の条件では常に表面はスパッタリングにより削れている状態であり、仮に表面に酸化層が形成されても、プラズマ中では常に除去されていると考察される。又、Ar プラズマ処理前は、ダミーウェハを用いて Ar 条件でチャンバー中の O の除去を行い、残留 O の影響を可能な限り減らすようにした。以上より、今回観察された表面酸化 ( $\text{SiO}_x$ ) 層は、大気放置中に形成された

ものと考察する。又、H 入射と Ar 入射を比較すると、 $R_p$  近傍での単位体積あたりに存在する入射原子数は、 $H_2$  よりも Ar の方が顕著に多くなっている (図 7.4)。その結果、生成されるダメージも異なり、表面酸化も異なると考察される。又、入射イオンの Si 中でのエネルギー減少過程を考えると、H の場合、今回のエネルギー領域では、注入イオンとターゲット原子の周りの電子雲との相互作用 (電子阻止能として定義される) によりエネルギーを低下する。一方、Ar の場合、イオンの持つエネルギーをターゲットの原子核に与える事によるエネルギー減衰 (核阻止能として定義される) が支配的な系である<sup>20)</sup>。よって、形成されるダメージ層も異なり、それに伴い表面酸化も異なると考えられる。更に、Si 基板に形成されたダングリングボンドを H が終端して形成される Si-H 結合は室温での酸化を抑制するという報告もなされている<sup>21)</sup>。

又、Ar を照射した試料の O の深さ方向分布に着目すると、最表面を除き、最も酸化が進行している深さは入射 Ar の  $R_p$  とほぼ一致している。この酸化が最も進行した深さでの dislocated Si 層の減少は、dislocated Si 層が大気放置によって酸化した事に起因している。この結果より、ダメージの密度が高密度であればある程、大気放置中の酸化も進行する事が分かった。ダメージの質だけでなく、量についても、酸化に大きな影響を及ぼす事が分かった。

$O_2$  プラズマの場合、 $SiO_2$  層がプラズマ処理中に形成される。以上より、ダメージ構造は入射イオン種、エネルギー、大気中及びプラズマ中の酸化に強く依存する事が明らかとなった。

#### 7.4 $H_2$ 、Ar、 $O_2$ プラズマで形成された Si 基板ダメージの希フッ酸による除去

前節では、ダメージ生成のイオン種依存の評価を行ったが、ここでは、生成されたダメージの希フッ酸 (dHF; 100:1) での除去の検討を行った。ダメージの構造が異なれば、当然、除去についても異なる挙動を示すと推測される。図 7.5 は dHF 処理後の Si 基板の HRBS スペクトルのイオン種依存を示す。H 進入ダメージは、プラズマ照射後も表面酸化が非常に少なかったため、dHF 処理後もほとんどのダメージ層は残留する事が分かった。Ar や  $O_2$  プラズマ照射ダメージの場合、表面酸化層及び dislocated Si 層の一部は除去されるが、dHF 処理後も dislocated Si 層は残留した。残留した dislocated Si 層はキャリアのトラップサイトになると報告されており<sup>5,16,22)</sup>、そのトラップサイトはデバイス特性変動や劣化を引き起こす。よって、今後デバイスを作製する上で、大きな問題となる可能性がある。

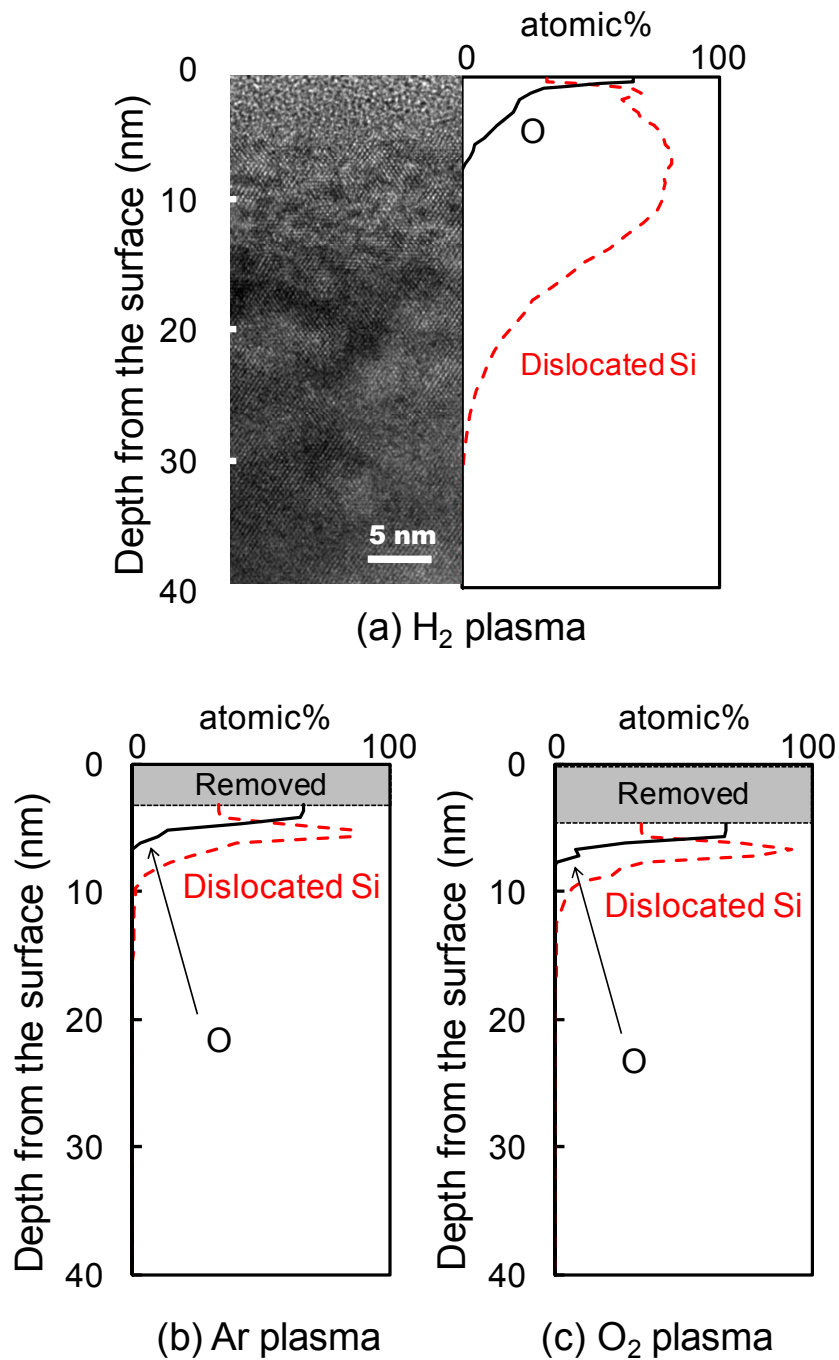


図 7.5 dHF 処理後の Si 基板の HRBS スペクトル。表面の除去膜厚は dHF 処理前後の HRBS スペクトルを比較して計算した。H<sub>2</sub> プラズマ照射ダメージのみ TEM 像も合わせて示した。

7.5 HBr/O<sub>2</sub> プラズマダメージの構造解析と in-line モニタリング手法の開発

半導体デバイスの製造工程で形成されるダメージ層は、デバイス特性のばらつき・劣化を引き起こす事が知られており<sup>5,22)</sup>、ウェハを非破壊のまま、表面酸化層とその下の dislocated Si 層を正確に in-line でモニタリングし、管理する手法が強く望まれている。そこで、分光エリプソメトリーを用い、HBr/O<sub>2</sub> で形成されるダメージ層のモニタリング手法を開発した<sup>16)</sup>。図 7.6 は分光エリプソメトリー、HRBS、TEM による解析結果の比較を示す。表面酸化層膜厚 ( $T_{ox}$ )、及び dislocated Si 層 ( $T_d$ ) の値は表 7.1 にまとめた。結果は全ての分析において、非常に良い一致を示した。この結果より、分光エリプソメトリーによる in-line ダメージ膜厚測定が量産工場においても実現可能である事を示している。測定された  $T_{ox}$  の値は、今回の実験条件での O イオン進入深さより厚くなっている<sup>1)</sup>。この厚い酸化層は、HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射中の O のイオン誘起増速拡散により形成されたと考えられる。

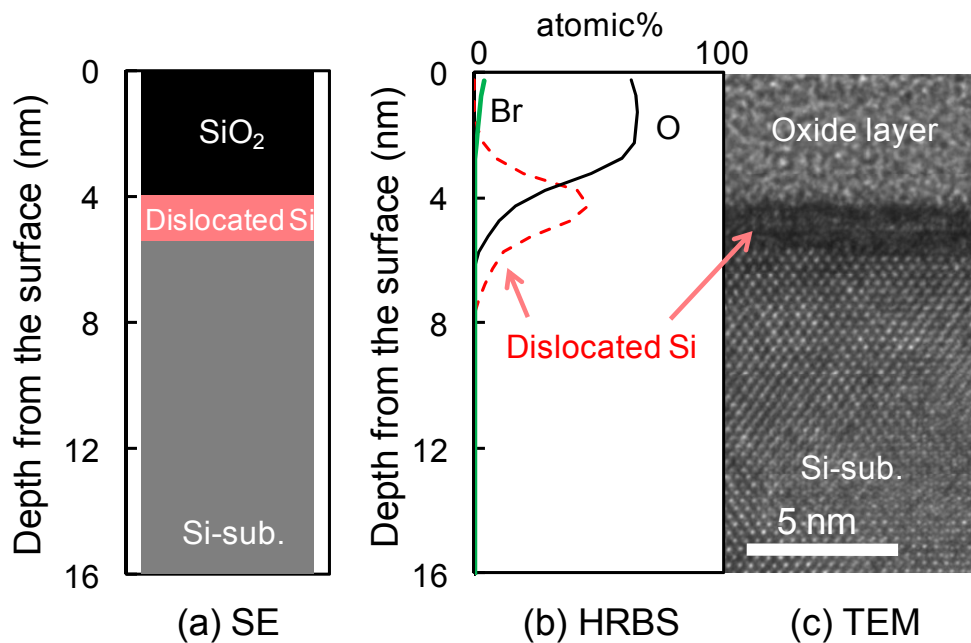


図 7.6 HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射 Si 基板の、分光エリプソメトリー、HRBS、TEM による解析結果の比較。

(2 周波励起 CCP 装置 (60/13.56 MHz)。照射時間 : 60 s。  $V_{pp}$  : 400 V。)

表7.1  $T_{ox}$  及び  $T_d$  の膜厚

	SE	HRBS <sup>a</sup>	TEM
$T_{ox}$ (nm)	4.1	4.0	4.2
$T_d$ (nm)	1.4	1.2	1.6

<sup>a</sup> Thicknesses were defined by the positions at half-peak intensities.

## 7.6 表面酸化層中の O のイオン誘起増速拡散

H と O を含有するプラズマ照射下において、 $\text{SiO}_2$  層を透過して O が増速拡散する事で、薄いゲート酸化膜下に厚い酸化層を形成する事が、近年報告されている<sup>1,4)</sup>。Ohchi 等<sup>1)</sup>は H 進入によって形成された深いダメージ層が、 $\text{SiO}_x(\text{H}_y)$ 層中の O の増速拡散を促進するモデルを提案した。又、Ito 等は、O ラジカルと  $\text{H}^+$ イオンを同時照射可能なビーム装置を用いた実験を行い、エネルギーを持った  $\text{H}^+$ イオンと O ラジカルが同時に照射された時に、Si 表面の増速酸化が起こる事を確認した<sup>23,24)</sup>。図 7.7 は  $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ、及び  $\text{H}_2$  プラズマを照射した Si 基板の HRBS スペクトルを示している。H 進入で形成された dislocated Si 層に沿うように、深さ 10nm 以上まで O が拡散する事が分かった。

イオン誘起増速拡散を詳細に評価する目的で、 $T_{ox}$  の処理時間依存の評価を行った（図 7.8）。 $T_{ox}$  は処理時間 10 s 以下では 2 nm で一定であった[領域 (I)]。領域 (I) では、 $T_{ox}$  の膜厚は O イオンの進入深さで決定されると考える。O イオンの進入に伴い、短時間で表面に酸化層が形成されたと考えられる。領域(II)では、 $T_{ox}$  は処理時間に対し  $t^{1/2}$  に依存する事が分かった。これは、熱酸化のモデルとして著名な Deal-Grove<sup>25)</sup>モデルの中の、所謂放物線則 (parabolic law) に依存する事を示しており、酸化が拡散律速で進行する事を示している。放物線則の酸化成長速度は、

$$T_{ox}^2 = B(t + \tau) \quad (7.1)$$

で記載され、 $B$  は放物線速度定数、 $t$  は処理時間、 $\tau$  は、今回の場合、イオン誘起酸化膜厚で決まる遅延時間を示している。 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ処理による表面酸化を式 (7.1) でフィッティングして求めた、 $B$  の値は、 $6.87 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{hr}$  となった。この値は、 $700^\circ\text{C}$  の乾燥酸素中での Si の酸化速度定数 [ $\sim 4 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{hr}$  (760 Torr)]<sup>25)</sup> よりも高い値となっており、非常に速い酸化速度を示している事が分かる。

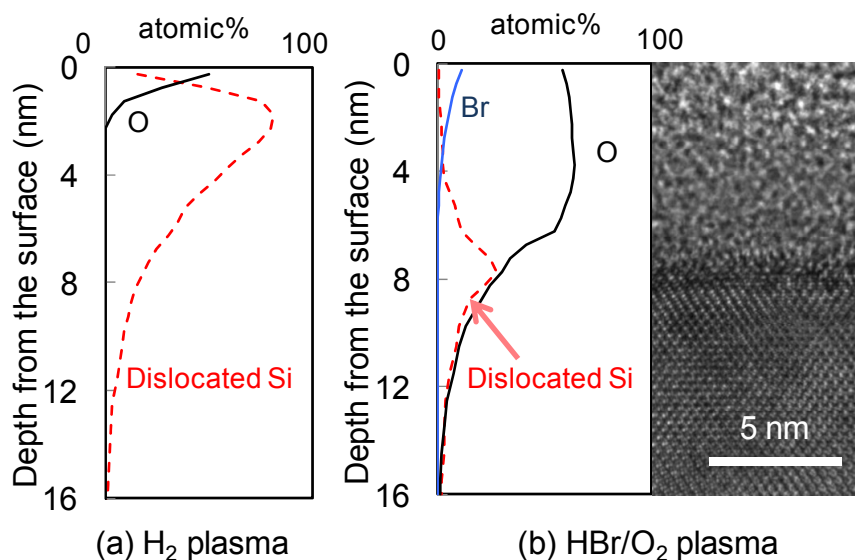


図 7.7 (a)  $H_2$  プラズマ照射、及び (b)  $HBr/O_2$  プラズマ照射 Si 基板の HRBS、TEM による解析。(2 周波励起 CCP 装置 (60/13.56 MHz)。照射時間：600 s。  $V_{pp}$ ：400 V。)

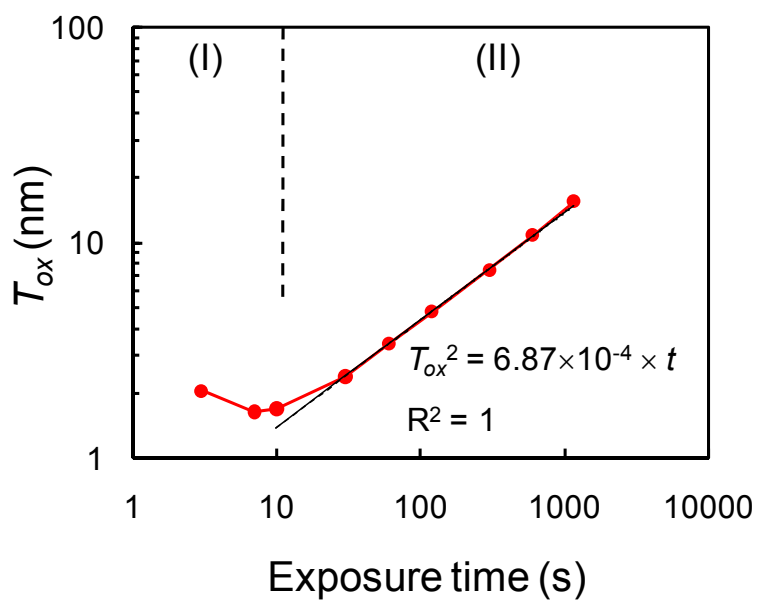


図 7.8 分光エリプソメトリーで測定した  $T_{ox}$  のプラズマ照射時間依存。酸化過程を詳細に評価する為、 $SiO_2$  (1.7nm) を成膜していない Si 基板を使用。

同様にラジカル酸化速度との比較を試みたが、ラジカル酸化は数 nm 程度の薄い SiO<sub>2</sub> 成膜に用いられる場合が多いため、放物線速度定数の報告例は少なかった。その報告例の中で、マイクロ波プラズマのダウンフロー領域において酸化（主に O ラジカルによる酸化と考えられる）を行った場合の放物線速度定数 ( $1.27 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ ; 400°C)<sup>26)</sup>と今回の値を比較すると、今回評価したイオン誘起増速拡散の方が、酸化速度は速い事が分かった。特に、マイクロ波プラズマのダウンフロー領域での報告値は 400°Cにおける実験値であり、今回我々の実施した実験同様に、室温付近で評価した場合はより小さい値となる事が予想される。

増速拡散の最大深さは、H の進入深さで決まっている。よって、もし O の拡散深さが H の最大進入深さを超えた場合、*B* の値は急激に減少する事が予想される。Vitale と Smith は、上記、Deal-Grove のモデルを拡張し、酸素拡散のイオン増速効果を含めた、深さ依存型の反応速度定数を提案した<sup>4)</sup>。しかし、我々の実験では、*B* は深さ依存性を持たず、ほぼ一定の値を示した。これは、今回の酸化プロセスでは、イオンフラックスが十分多く、イオン進入深さも十分深かったため、拡散律速になっていたためと考えられる。例えば、もし中性の O のフラックスと比較し、イオンのフラックスが少ない、あるいは進入深さが浅い場合、O の拡散は、イオンフラックス、あるいは進入深さ依存型の拡散になると予想される。このように、今後はより包括的な検討が必要であると考えられる。

エネルギーを持って入射した H<sup>+</sup>イオンは Si-Si 結合や Si-O 結合を切断し、表面に高密度な欠陥層を形成する。このように過剰に欠陥が生成された層は、O の拡散を増速すると考えられる。しかし、Ito 等は、はじめに H<sub>2</sub>プラズマ照射を行う事で表面に高密度欠陥層を形成し、その後で O<sub>2</sub>プラズマを照射しても、Si や SiO<sub>2</sub> のダメージ層中での O の増速拡散は確認されなかったと報告している。Ito 等の実験では、H と O の同時照射がある場合のみ、増速拡散が確認された<sup>23,24)</sup>。その原因として、イオン照射による表面の局所的な加熱が O 原子、分子の増速拡散を引き起こしている可能性があると考えられる。又、プラズマから照射される VUV/UV 光、あるいはイオンと VUV/UV の相互作用も O の増速拡散を引き起こす可能性があると考えられる<sup>27)</sup>。



### 7.7 HBr/O<sub>2</sub> プラズマダメージの電気特性評価

最先端のデバイスを製造する上では、これまで解析を行ってきたダメージ層が、デバイスの電気特性に及ぼす影響を理解する事が非常に重要である。Eriguchi 等は、dHF 処理後の Si リセスや残留ダメージ層 (dislocated Si 層) が、デバイス特性劣化を引き起こす事を報告している<sup>5,22)</sup>。そこで、本節では H<sub>2</sub> プラズマあるいは HBr/O<sub>2</sub> プラズマを Si 基板に照射したサンプルの MOS 構造の C-V 特性評価を行った<sup>22)</sup>。プラズマ照射 (及び後洗浄) 有り、無しのサンプルでの C-V 特性の (容量値 14nF における) バイアス電圧シフト量の差を  $\Delta V_b$  と定義した。今回評価した  $\Delta V_b$  は通常の MOS 構造の C-V 特性評価で用いられているフラットバンド電圧 ( $V_{FB}$ ) シフトとほぼ同じ意味を示している。図 7.9 はプラズマ照射後、及び、プラズマ照射+dHF 処理後の  $\Delta V_b$  を示している。負のバイアス電圧シフトがプラズマ照射後に確認されたが、これは、正の電荷 (正孔) 捕獲が起こった事を意味する<sup>28)</sup>。

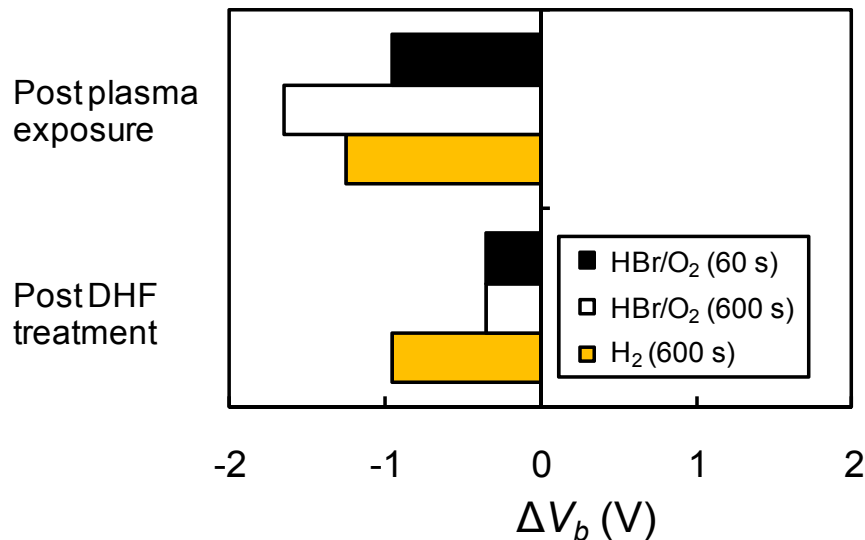


図 7.9 C-V 特性の  $\Delta V_b$ 。 ”Post plasma exposure” は、プラズマ照射後と、未処理サンプルの  $\Delta V_b$  を示し、 ”Post DHF treatment” は、dHF 処理後と未処理サンプルの  $\Delta V_b$  を示す。

H<sub>2</sub> プラズマ照射によって生成された正の電荷は、dHF 処理後も大部分が残留する事が分かった。これは、図 7.4 に示した構造解析の結果と一致する。この理由は、dislocated Si 層の酸化が非常に少ないため、dHF 後もダメージを受けた Si の除去がほとんど進まない為で

ある。HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射の場合、処理時間が長いほど多くの正の電荷が形成された。正の電荷は、表面酸化層/dislocated Si 層の界面、及び表面酸化層の両方、あるいは、そのどちらかに存在すると考えられる。HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射サンプルでは、そのプラズマ処理時間に関わらず、dHF 処理後に大部分の正の電荷が除去された。図 7.10 は、HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射した基板に dHF 処理を行ったサンプルのダメージ層膜厚、及び TEM 像を示している。表面酸化層は、dHF 処理により完全に除去されるが、dislocated Si 層は dHF 処理後も残留する事が分かった。この層が、dHF 後も残留する  $\Delta V_b$  の主要因であると考えられる。Eriguchi 等のモデルによれば、デバイスサイズが小さくなればなる程、ダメージ層がデバイス特性に与える影響が顕在化する事が予測されており、今後は、ますますこうしたダメージ層がデバイス特性劣化に及ぼす影響の評価が重要になっていく。又、通常のデバイス作製工程では、生成された欠陥の回復の目的で熱処理を加える場合が多いが、熱処理によるダメージ層の回復についても、今後の課題としていきたいと考える。

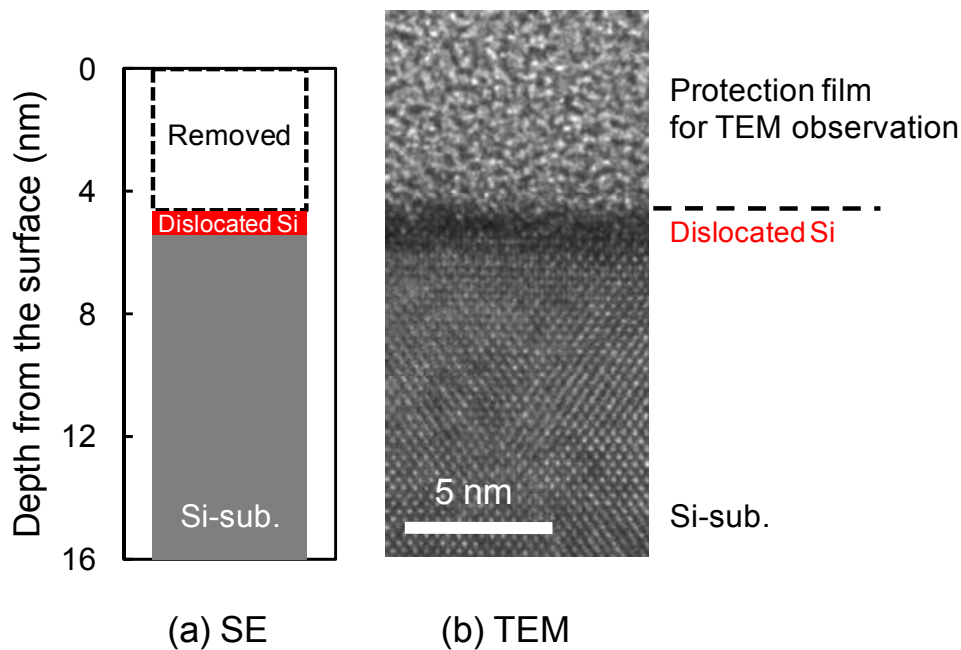


図 7.10 HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射+dHF 処理後の Si 基板のダメージ層膜厚と TEM 像。

(プラズマ照射時間：60s)。TEM から測定した dislocated Si 層膜厚は 1.3 nm。

表面酸化層の除去膜厚は、dHF 処理前後の膜厚及び TEM 像を比較して計算した。

図 7.11 は Si リセスと残留 dislocated Si 層の生成と除去を示す概略図を示す。過剰な後洗浄は表面酸化層のみならず、dislocated Si 層も除去する為、リセス深さが増加する[図 7.11(a)]。Si リセスを抑制する為に、ソフトな後処理を使用すると、残留 dislocated Si 層が増加する[図 7.11(b)]。熱処理は、こうした残留 dislocated Si 層を完全に消滅させる可能性もあるが、いくつかの論文では、特定のエッチングや熱処理の条件によっては、ダメージ層は完全に回復しないとの報告もなされている<sup>29,30)</sup>。熱処理によって、完全に欠陥が消滅する場合は、物理的な Si リセスの抑制のみが重要な課題になる。Si リセスの構造は、MOS (metal-oxide-semiconductor) トランジスタの閾値電圧 ( $V_{th}$ ) シフト (オフ状態でのリーク電流 ( $I_{off}$ ) の増加) と  $V_{th}$  のばらつきを引き起こすと報告されている<sup>22)</sup>。一方、アニール後も欠陥が残留する場合、Si リセスと残留ダメージ (dislocated Si) 層はトレードオフの関係になる<sup>31)</sup>。以上の結果より、Si リセスや残留 dislocated Si 層が最先端のデバイス特性に及ぼす影響を理解した上で、最適な後洗浄や熱処理プロセスを適応していく必要がある事が分かった。

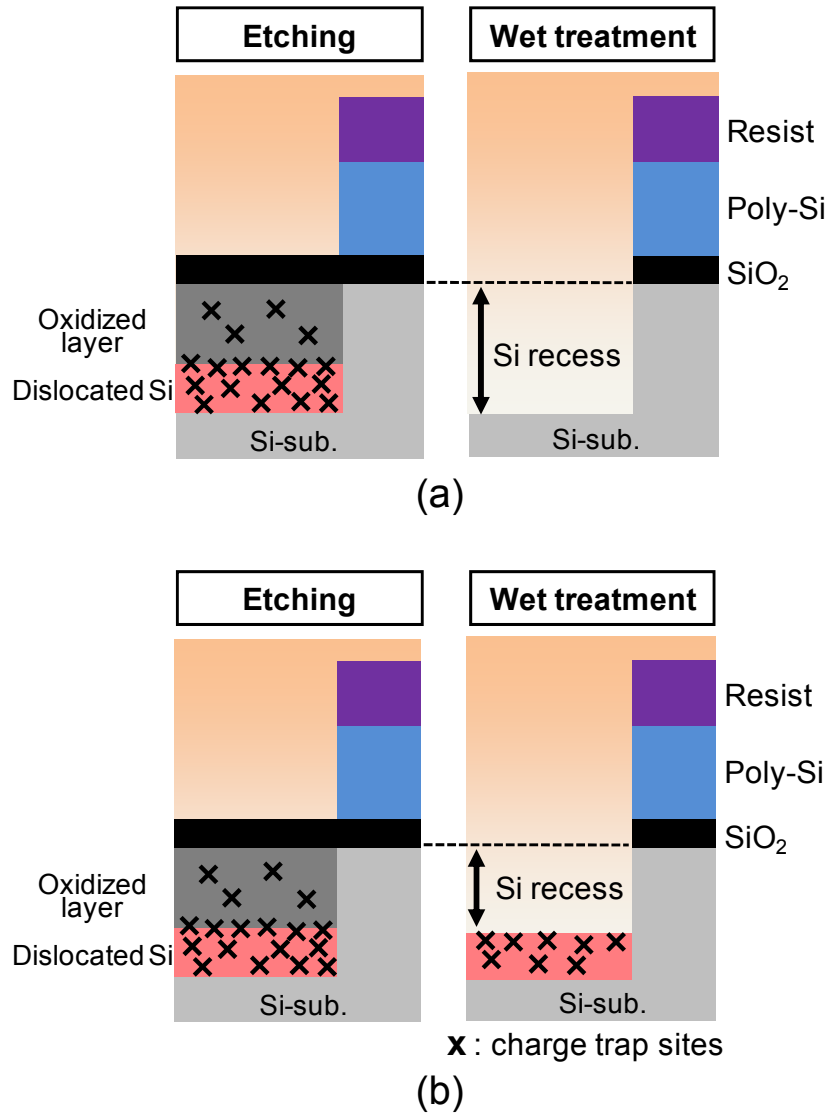


図 7.11 Si リセスと残留 dislocated Si 層のトレードオフ関係の説明図。

- (a) 過剰な後処理（表面酸化層と dislocated Si 層は完全に除去）。
- (b) ソフトな後処理（Si リセスを最小化する為、表面酸化層のみ除去）。

## 7.8 まとめ

本章では、ゲートエッチングのオーバーエッチに用いられる HBr/O<sub>2</sub> プラズマによる Si 基板ダメージと、H<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub> プラズマ照射によって形成されるダメージ層の解析を、分光エリプソメトリー、HRBS、TEM を用いて行った。又、MOS キャパシタ構造の C-V 特性を評価する事で、プラズマによって形成される物理的なダメージが電気特性に及ぼす影響を評価し、以下の結果を得た。

- 1) H<sub>2</sub> プラズマ照射により形成される dislocated Si 層の深さは、Ar、あるいは O<sub>2</sub> プラズマ照射により形成されるダメージよりも大幅に深い事が分かった。このダメージ層の深さの違いは、イオンの進入深さによって決まる事が分かった。
- 2) HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射によるダメージ層では、H が深いダメージ層（10 nm~）を形成すると共に、O のイオン誘起増速拡散が起こり、表面に厚い酸化層が形成される事が分かった。
- 3) 開発した三層の光学モデル(SiO<sub>2</sub>/dislocated Si/Si 基板) を用いた分光エリプソメトリーの測定を行う事で、量産工場においても、高精度 in-line ダメージ管理が可能である事を示した。
- 4) HBr/O<sub>2</sub> プラズマ照射後に、表面酸化層/dislocated Si 層界面や、あるいは表面酸化層中に正の電荷が生成される事が分かった。
- 5) 大部分の正の電荷は dHF 処理後に除去された。しかし、その結果として、Si リセスの深さが増加した。熱処理を行った後でも dislocated Si が残留する場合、Si リセスの深さと dislocated Si 層中の残留電荷量はトレードオフの関係になる事が分かった。

よって、今後の、最先端のデバイスを作製し続けていく上では、プラズマ照射後の基板表面の高精度モニタリング手法の開発や、ダメージがデバイス特性に及ぼす影響を理解する事が、今後増々重要になっていくと考える。

## 参考文献

- 1) T. Ohchi, S. Kobayashi, M. Fukasawa, K. Kugimiya, T. Kinoshita, T. Takizawa, S. Hamaguchi, Y. Kamide, and T. Tatsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 5324 (2008).
- 2) C. Petit-Etienne, M. Darnon, L. Vallier, E. Pargon, G. Cunge, F. Boulard, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B* 28, 926 (2010).
- 3) L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert, *Appl. Phys. Lett.* 45, 1069 (1999).
- 4) S. A. Vitale and B. A. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2205 (2003).
- 5) K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 08JC02 (2010).
- 6) G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, Y. H. Lee, and E. J. Petrillo, *Appl. Phys. Lett.* 45, 420 (1984).
- 7) G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, J. C. Tsang, Y. H. Lee, and E. J. Petrillo, *J. Electrochem. Soc.* 132, 1441 (1985).
- 8) J. C. Tsang, G. S. Oehrlein, Ivan Halier, and J. C. Custer, *Appl. Phys. Lett.* 46, 589 (1985).
- 9) A. Henry, O.O. Awadelkarim, J. L. Lindstrom, and G. S. Oehrlein, *J. Appl. Phys.* 66, 5388 (1989).
- 10) Y. Nakamura, T. Tatsumi, S. Kobayashi, K. Kugimiya, T. Harano, A. Ando, T. Kawase, S. Hamaguchi, and S. Iseda, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25, 1062 (2007).
- 11) T. Kimura, K. Kugimiya, T. Ohchi, K. Fuke, T. Kataoka, T. Tatsumi, and Y. Kamide, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25, 1068 (2007).
- 12) K. Katahira, M. Fukasawa, S. Kobayashi, T. Takizawa, M. Isobe, S. Hamaguchi, K. Nagahata, and T. Tatsumi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 27, 844 (2009).
- 13) H. Kokura, K. Nakamura, I. P. Ghanashev, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 5262 (1999).
- 14) H. N. Al-Shareef, A. Karamcheti, T. Y. Luo, G. Bersuker, G. A. Brown, R. W. Murto, M. D. Jackson, and H. R. Huff, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3875 (2001).
- 15) T. Y. Luo, M. Laughery, G. A. Brown, H. N. Al-Shareef, V. H. C. Watt, A. Karamcheti, M. D. Jackson, and H. R. Huff, *IEEE Electr. Device L.* 21, 430 (2000).
- 16) Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Fukasawa, Y. Takao, T. Tatsumi, K. Eriguchi, and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 08JD02 (2010).
- 17) H. G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry* (Academic Press, New York, 1993).
- 18) D. E. Aspens, J. B. Theeten, and F. Hottier, *Phys. Rev. B* 20, 3292 (1979).
- 19) J. F. Ziegler, Software and web site, <http://www.srim.org>.

- 20) K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 056203 (2010).
- 21) N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa, and T. Ajioka, Appl. Phys. Lett. 56, 451 (1990).
- 22) K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, and K. Ono, IEEE Electr. Device. L. 30, 1275 (2009).
- 23) T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, Proceedings of International Symposium on Dry Process, Tokyo, Japan, 11–12 November 2010 (unpublished), p. 187.
- 24) T. Ito, K. Karahashi, M. Fukasawa, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08KD02 (2011).
- 25) B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965).
- 26) Jozef Peeters and Li Li, J. Appl. Phys. 73 (1993) 2477.
- 27) S. Noël, L. Ventura, A. Slaoui, J. C. Muller, B. Groh, R. Schindler, B. Fröschle, and T. Theiler, Appl. Phys. Lett. 72, 2583 (1998).
- 28) S. M. Sze, Physics of Semiconductor devices, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981).
- 29) H. Weman, J. L. Lindström, G. S. Oehrlein, and B. G. Svensson, J. Appl. Phys. 67, 1013 (1990).
- 30) Gu, M. Okandan, O. O. Awadelkarim, S. J. Fonash, J. F. Rembetski, P. Aum, and Y. D. Chan, IEEE Electr. Device L. 15, 48 (1994).
- 31) K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, and K. Ono, Proceedings of International Symposium on Dry Process, Tokyo, Japan, 11–12 November 2010 (unpublished), p. 185.





## 第8章 総括

### 8.1 本論文のまとめ

LSI 製造工程におけるプラズマエッチングでは、特に、有機 low- $k$  材料のエッチング、SiN のエッチング、あるいはトランジスタのゲートエッチングにおいて H を含むプラズマが用いられている。しかし、プラズマを用いた半導体デバイスのエッチング形状評価を行う場合、未だにトライアンドエラーに基づくエッチング条件の最適化が行われているのが現状である。本論文は、この現状を少しでも解決する為、エッチングメカニズムを解明し、それぞれの課題に対する対応策を示す事で、科学的・定量的な制御方法を提案する事を目的とした。

本論文では、特に H を含むプラズマが LSI のエッチング特性、ダメージ、あるいはプラズマ装置のチャンバー壁との相互作用によるプロセス変動に及ぼすメカニズムを明確化し、更にエッチング材料中に含まれる H の影響により加工特性が変動するメカニズムを解明する事で、それぞれの対策を論じた。

第1章では、LSI の微細化・多様化とプラズマエッチングの課題について示した。現在の LSI は、従来のスケーリング則に基づくデバイスの微細化 (More Moore) に加え、エレクトロニクスの多様化の要望から、“More than Moore (MtM) ”、“Beyond CMOS”と呼ばれる、微細化以外の新しい価値を持ったデバイスの研究が徐々に活発化し始めている。すなわち、今後、今まで以上にプラズマプロセスの応用範囲が多様化する事を意味し、その科学的・定量的制御方法に対する必要性が高まっている。しかし、“MtM”、“Beyond CMOS”と呼ばれる新しいデバイスは、従来の LSI を完全に置き換える物ではなく、従来の“More Moore”と呼ばれるデバイスに「融合」する方向で今後進展していく事が予想される。

上述した様な変化点の中で、デバイスメーカーのエンジニアが、“More Moore”のデバイスに対して、より科学的・定量的制御方法を提案していく事の重要性が高まっている。なぜなら、“More Moore”のデバイスに対し、プラズマエッチングの科学的・定量的制御技術の「基礎」を確立しておかなければ、“MtM”、“Beyond CMOS”の技術がより活発化してきた際に、適宜応用していく事が出来ないと考える為である。上記観点から、本論文では、先端 LSI のエッチングメカニズム解明に関する検討を行い、その対策を提案した。

第2章では、本論文で用いた評価装置について、主に、エッチング装置、プラズマ計測装置、材料解析装置について述べた。特に、プラズマの表面反応メカニズム解明の目的で

多様な材料解析装置を用いたので、それぞれの評価方法の特徴や測定を行う上でのノウハウ等についてまとめた。プラズマと材料の表面反応を理解する上では、その評価手段としての材料解析技術は非常に重要である。例えば、ラザフォード後方散乱分光法（Rutherford backscattering spectrometry ; RBS）では、深さ分解能の課題を解決する為に高分解能 RBS 法（High-resolution RBS ; HRBS）が開発された。更に H の組成分析が出来ない課題を解決する為に、水素前方散乱分析法（Hydrogen forward scattering spectroscopy ; HFS）が開発される等、評価技術の発展が間接的に表面反応理解の進展につながる場合も多い。これは、プラズマの計測手法についても同様である。プラズマの計測手法についてはプラズマ関連の学会等で適宜情報を得る事が可能である一方で、新しい材料解析手法の情報も適宜学んでいく必要があると考える。本論文では、主に 10 種類の解析装置を用いたが、それらをドライエッチングエンジニアの立場から簡単に整理した。

第3章では、 $H_2/N_2$  プラズマによる有機 low- $k$  エッチングについて論じた。最初に、先端 LSI の配線（Back-end-of-line ; BEOL）構造で用いられるデュアルダマシン（Dual damascene ; DD）構造の歴史的変遷と有機 low- $k$  材料の位置付けを述べ、その最適なガス系として  $H_2/N_2$  を提案した経緯を論じた。その検討の中で、 $O_2$  系のプラズマを用いた場合有機 low- $k$  膜の形状制御が困難な点を述べると共に、 $O_2$  によって生じる有機 low- $k$  のダメージ層からの脱ガスによる、その後のプロセスインテグレーション時の課題を示した。 $N_2$  プラズマでは、CN 系の保護膜生成によりサイドエッチが抑制される一方、エッチレートが非常に遅いという量産上の課題を示した。そうした背景から、 $H_2/N_2$  あるいは  $NH_3$  プラズマを有機 low- $k$  エッチングに最適なガスとして提案した。H と N の同時照射により、HCN の反応生成物を効率的に生成する事で高エッチレートを実現した事から、今後のプラズマ中の H、及び N の定量的制御の重要性を示した。更に、LSI 製造に向けた形状制御には、下部電極温度制御が極めて重要であるという形状制御の方向性も示した。

第4章では、有機 low- $k$  膜（PAr）を使ったハイブリッド DD 構造をエッチングする上での課題とその定量的制御指針を示した。有機 low- $k$  エッチングに用いるハードマスク材料としては  $SiO_2$  あるいは低誘電率な  $SiOCH$  がその候補であるが、ビーム実験装置を用いて PAr、 $SiOCH$ 、 $SiO_2$  のエッチング（スパッタリング）反応が起こる閾エネルギー（ $E_{th}$ ）を計測し、それぞれ、80、120、160 eV である事を示した。更に、CCP エッチング装置においてイオンエネルギーを、 $E_{th} (PAr) < E_{high} < E_{th} (mask)$  に設定する事で、ハードマスクのファセッティングと呼ばれる肩落ちを抑制した [ここで、 $E_{high}$  はイオンエネルギー分布関数（Ion energy distribution function ; IEDF）の高エネルギー側のピークエネルギーを示す]。

このようにビーム実験の基礎データベースを用いる事により、定量的な制御指針を示した。又、量産装置において入射イオンエネルギーを低エネルギー側で高精度制御するには、高周波の RF 電源を下部電極に印加する事が好ましいという今後の装置の方向性も示した。

更に、ハイブリッド DD 構造における PAr (トレンチレベル) の下地材料 (ビアレベル) は SiOCH 膜になるが、 $H_2/N_2$  プラズマで PAr をエッチングする際のオーバーエッチ時に、下地 SiOCH にダメージ層が形成される。その構造解析も行い、ダメージ生成による SiOCH の  $k$  値上昇 ( $\Delta k$ ) は、主にダメージ層中に化学吸着した  $H_2O$  量と明確な相関がある事を見出した。更に、そのダメージ層中の吸湿量は、 $H_2O$  の吸着サイト (Si-OH 及びアミド) の数と、SiOCH 表面での膜中への  $H_2O$  の浸透性の度合いにより決まる事を明らかにした。又、 $\Delta k$  の深さ依存性は、プラズマからのイオン進入深さに依存する事を明確化した。よって、下層の SiOCH 膜のダメージを最小化するには、プラズマから照射されるイオンの進入深さと、イオン組成を決める  $H_2/N_2$  流量比の制御が重要である事を提案した。

第5章では、エッチングチャンバー壁状態によって引き起こされる SiN エッチレートの変動メカニズムについて検討を行った。エッチングには H の含有される  $CH_2F_2/Ar/O_2$  ガスを用いた。検討の結果、SiN エッチレート変動はチャンバー内の  $CF_x$  と H の量に強く依存する事が明らかになった。又、エッチレート変動を引き起こすプラズマ中の H ラジカル密度はチャンバー壁材料の生成/消滅レートの変動により大きく変化し、そのプラズマ中の H は、SiN 表面に堆積する C-F ポリマーの膜厚を変化させる事が分かった。SiN 表面の反応確率は C-F ポリマー膜厚によって多く変化する為、SiN のエッチレート変動が起こる事が明らかとなった。

以上のような知見に加え、Equipment engineering system (EES) と呼ばれるシステムを用い、SiN のエッチレート変動予測技術開発を行った。EES は、リアルタイムに装置自身が持っている全てのデータ収集を行い、エッチング特性を統計的に解析するシステムを示す。通常の EES システムでは、装置から出される信号のみを用いて統計的な予測モデルを作成したが、その予測精度は十分ではなかった ( $R^2$  (決定係数) = 0.88)。従来の手法は、物理モデルを考慮しない単純な数学のみによるモデルの為、その予測制度には限界があると考えられる。しかし、物理的及び統計的手法を組み合わせる事で、エッチレートと相関が強いパラメータとして抽出された OES 信号 (H あるいは SiF) を上記統計予測モデルに組み入れた結果、その予測精度は大幅に向上した ( $R^2=0.97$ )。これは、チャンバー壁の状態による H 量の変化 (物理モデル) を従来の統計モデルに組み込む事で実現したもので、今回の検討を行う事で、今後の高精度予測モデルを作成していく上では、物理モデルを積極的

に取り入れていく事が必要不可欠である事を提案した。

第6章では、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜中に含有される H 量がエッチング特性に及ぼす影響の評価を行った。更に、VUV/UV、ラジカル、イオン照射がエッチング特性に及ぼす影響を分離して評価すると共に、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜の VUV/UV 照射に伴う変質の評価を行った。又、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜と Si 基板の界面に及ぼす UV 照射の影響の評価も行った。その結果、水素含有量の多い  $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜は VUV/UV 照射に伴い、水素が脱離し膜収縮が起こる事が明らかとなった。この事は、今後エッチング装置における VUV/UV 照射量の制御が重要になってくる事を示している。

又、ラジカル照射のみのエッチレートと比較し、UV 光とラジカルの同時照射により、顕著に  $\text{SiN}_x\text{:H}$  のエッチレートが増加する事を示した。これは、F や  $\text{CF}_x$  の吸着した  $\text{SiN}_x\text{:H}$  表面に VUV/UV 光を照射すると、表面反応層で吸収された光が表面の化学結合の解離や再配置を引き起こし、その結果、表面からの反応生成物の脱離を促進する為である。又、 $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜を透過した UV 光が  $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{Si}$  基板に及ぼす影響の評価も行い、248 nm の UV 照射により  $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{Si}$  基板に界面準位が生成され、その実効的界面準位生成率は、 $4.74 \times 10^{-7} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$  である事を示した ( $< 1.50 \times 10^{18} \text{ photons} \cdot \text{cm}^{-2}$  の範囲)。

以上より、今後の最先端デバイスを作製する上では、現在量産装置でモニタリングする事が出来ない VUV 領域のスペクトルのモニタリング技術の開発が重要である事を提案すると共に、VUV/UV 照射が表面反応、膜変質、下層デバイスの電気特性に与える影響等を詳細に評価する事が、今後増々重要になる事を示した。

第7章では、MOS トランジスタのゲート電極エッチングのオーバーエッチに用いられる  $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマによる Si 基板ダメージ解析、及び  $\text{H}_2$ 、Ar、 $\text{O}_2$  プラズマ照射によって形成されるダメージ層解析を、分光エリプソメトリ、HRBS、TEM を用いて行った。その結果、 $\text{H}_2$  プラズマ照射により形成される dislocated Si 層の深さは、Ar あるいは  $\text{O}_2$  プラズマ照射により形成されるダメージよりも大幅に深く、その深さの違いはイオンの進入深さによって決まる事が分かった。又、 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ照射によるダメージ層では、H が深いダメージ層 (10 nm~) を形成すると共に、O のイオン誘起増速拡散が起こり、表面に厚い酸化層が形成される事が分かった。

又、MOS キャパシタ構造の C-V 特性を評価する事で、プラズマによって形成される物理的なダメージが電気特性に及ぼす影響を評価した。その結果、 $\text{HBr}/\text{O}_2$  プラズマ照射により、表面酸化層/dislocated Si 層界面や、あるいは表面酸化層中に正の電荷が生成される事が分かった。又、上述した正の電荷は、エッチング後処理として用いられる希フッ酸 (diluted HF ; dHF) 処理後に大部分が除去される事も示した。しかし、その結果、Si リセスと呼ば

れる Si 基板の窪みの深さが増加した。通常のプロセスインテグレーション時に用いられる熱処理を行った後でも dislocated Si 層が残留する場合、Si リセスの深さと dislocated Si 層中の残留電荷量はトレードオフの関係になる事が分かった。以上より、エッチング工程のみならず、その後のプロセスによるダメージ構造変化も考慮したプロセス最適化が今後重要になる事を示した。

このように、エッチング後のプロセスによるダメージ膜厚の変化を考慮したプロセス最適化を行っていく上では、簡便にダメージ膜厚をモニタリングする手法が強く望まれる。第7章では、in-line（非破壊）でダメージ膜厚をモニタリングする手法の開発を目的とし、分光エリプソメトリを用いてその可能性の評価も行った。新たに開発した三層の光学モデル(SiO<sub>2</sub>/dislocated Si/Si 基板)を用いる事で、TEM 及び RBS で評価した値とほぼ同等の膜厚の測定が可能である事が示された。この結果より、量産工場においても、高精度 in-line ダメージ管理が可能である事を示した。

以上の結果より、今後の、最先端デバイスを作製していく上では、プラズマ照射後の基板表面の高精度モニタリング手法の開発や、ダメージがデバイス特性に及ぼす影響を詳細に理解する事が、今後より一層重要になっていくと考えられる。

## 8.2 今後の課題と展望

本研究では、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマによる有機 low-*k* 膜のエッチングにおいて、ハードマスクの肩落ちを抑制する為の指針を示した。具体的には、ビーム実験装置を用いて有機 low-*k* 膜と SiO<sub>2</sub> ハードマスクのエッチング（スパッタリング）反応が起こる閾エネルギー ( $E_{th}$ ) を計測し、それぞれ、80 eV と 160 eV である事を示した。更に、CCP エッチング装置においてイオンエネルギーを、 $E_{th}(\text{PAr}) < E_{high} < E_{th}(\text{SiO}_2)$  に設定する事で、ハードマスクのファセッティングと呼ばれる肩落ちを抑制した。

この技術を適応していくためには、材料のエッチングイールドの基礎データベースが不足しているという課題がある。Si や SiO<sub>2</sub> といった材料のデータは多いが、新しい材料のデータは限られているのが現状である。又、表面のラジカル量や組成によってもエッチング閾値が変わると考えられ、イオン/ラジカル比などを考慮した基礎データベースの充実が望まれる。

更に、量産工場にあるエッチング装置のイオンエネルギー分布を正確に計算する上では、プラズマ密度やプラズマポテンシャル、あるいは  $V_{pp}$  等の正確な値が分からない点が大きな課題であった。本研究では、プローブ等を用いる事で正確な値を測定したが、市販され

ている装置では、各エッチング条件のプラズマ密度さえ分からないのが現状である。よって、将来的にはプラズマ密度をモニタリングするプローブ等を市販装置に装備していく必要があると考える。

装置のイオンエネルギー分布を制御する上では、60 MHz, 27 MHz, 及び 2 MHz の 3 種類の RF 周波数を下部電極に重畳する事が可能な装置が市販される等、10 年前の装置と比較して、大きく進歩した。しかし、プラズマ密度に代表されるプラズマの内部パラメータが全く分からない状態で使用しており、定性的な制御を行う事しか出来ないのが現状である。よって、今後の極限的な微細加工を実現していく上では、プラズマの内部パラメータのモニタリングを実現し、“定量的な” イオンエネルギーの制御へと移行していく事が不可欠であると考えられる。

又、第4章では、 $H_2/N_2$  プラズマにより生成される SiOCH ダメージ生成メカニズムに関する研究を行った。その中で、SiOCH の比誘電率の上昇は材料中への吸湿が支配的であるという結果を得た。特に今後の  $k=2.5$  以下の porous SiOCH 膜を層間絶縁膜として使用した場合、プラズマによるダメージ生成は避けられない課題である。しかし、porous SiOCH 膜にダメージが生成された場合も、真空中で  $H_2O$  の透過を抑制する膜を成膜し、大気中からの  $H_2O$  がダメージ層内に進入しない構造を作製すれば、吸湿に起因した比誘電率上昇を抑制出来るという制御の方向性を示す事が出来た。

第5章では、統計的なエッチレート予測モデルに OES の信号データに基づくラジカル量の変動を取り込む事で、エッチレート変動の予測精度を向上する技術を提案した。更なる高精度化には、OES 以外のプラズマの内部パラメータの情報を取り込む必要があるが、現在の市販されている装置では、OES しか装備されていない課題がある。統計的な変動予測の高精度予測を実現していくには、プローブ等の測定装置を装備出来るようにしていく必要がある。

又、変動予測技術も重要であるが、エッチング装置自身の安定性の向上も大きな課題の一つである。特に、チャンバー壁の状態によるプロセス変動が大きな課題であり、チャンバー壁材料に依存したプロセス変動メカニズムと、その抑制技術開発が今後増々重要になる。特に、現在でも MRAM 加工等の難エッチング材料の報告がなされているが、その最大の課題はプロセスの安定性にあり、今後の MtM、Beyond CMOS デバイスでは、増々エッチング対象物が広がっていくと予想される中で、現在用いられている材料において、プロセス安定性を実現する技術を実現していく事は非常に重要な課題である。

第6章では、プラズマから照射される VUV/UV 光が  $SiN_x:H$  膜や、 $SiN_x:H$  膜と Si 基板の

界面にダメージを生成すると共に、エッチングレートを増速させる事を報告した。しかし、現在の装置では波長 200 nm 以下の光は全くモニタリングされていない現状がある。VUV/UV 照射に起因したダメージ生成を予測する上では、波長 200 nm 以下の VUV 光のモニタリングが不可欠である。しかし、量産装置に VUV 領域の発光測定装置を装備する事は難しい事も考えられ、その場合は、簡易的に光量を推測する技術が今後必要になると考えられる。

第7章では、HBr/O<sub>2</sub> プラズマ中の H が Si 基板中に生成するダメージと、そのダメージが電気特性に与える影響の評価を行った。H に起因した深いダメージを抑制するには、H を含有しない、例えば Br<sub>2</sub> 等のガスを用いる事が理想的だが、液化ガスの為ガス配管が詰まりやすい事や、半導体グレードの高純度ガスが市販されていない等の課題があると言われている。よって、現状では HBr/O<sub>2</sub> プラズマを使わざるを得ない状況である。

HBr/O<sub>2</sub> プラズマ中の H に起因した深いダメージを抑制するには、イオンエネルギーを非常に低い範囲で制御する装置が今後は必要になると考える。

更に、Si 基板で生成されたダメージは、その後の後洗浄で変化する事が分かった。更に、熱処理を行うと、ダメージが回復する可能性も考えられる。よって、今後は、熱処理を行った後のダメージ構造変化を評価し、最終的なデバイス特性に与える影響を提案していく必要があると考えている。

今後のデバイス開発では、様々なデバイス構造やそれを実現する為の新しい材料が提案されていく方向性にある。新しいデバイスを実現する上では、プラズマプロセスはその中心的な役割を担っていくと考えられる。よって、科学的・定量的なプラズマプロセス制御を実現していく為に、今後も本論文で行った研究を基礎として、技術の向上に貢献していきたいと考える。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なるご指導とご助言を賜ると同時に本論文の主査を務めていただきました名古屋大学大学院工学研究科・電子情報システム専攻 堀 勝 教授に深く感謝の意を表します。又、本研究を進めるにあたり、貴重なご意見・ご指導を賜り副査を務めて頂きました名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 関根 誠 特任教授、名古屋大学大学院工学研究科・電子情報システム専攻 中里和郎教授、名古屋大学大学院工学研究科・結晶材料工学専攻 財満鎮明 教授に厚く御礼を申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科、堀・関根研究室、石川健治 特任教授、近藤博基准教授、竹田圭吾 助教にも様々のご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

本研究を進めるに当たり、名古屋大学大学院工学研究科 堀・関根研究室における貴重な研究の機会を与えていただいた、ソニー株式会社、門村新吾氏、川平博一氏、辰巳哲也博士、上出幸洋氏、長畑和典氏、上澤史且氏、南正樹氏に感謝致します。特に、辰巳哲也博士には、プラズマエッチングの研究・開発に関し、入社時より現在まで継続して基礎からご指導していただきました。心より感謝申し上げます。

筆者の所属先のソニー株式会社との共同研究を行う中で、特に Si 基板のダメージ評価についてご指導頂きました京都大学工学研究科 航空宇宙工学専攻 江利口浩二 准教授、ならびに、京都大学工学研究科航空宇宙工学専攻 斧・江利口・鷹尾研究室、中久保義則氏、松田朝彦氏に感謝致します。

Low- $k$  膜のエッチングを行う上では、ソニー株式会社 青山純一氏、福田誠一氏、長谷川利昭氏、宮田幸児博士、平野信介氏をはじめとする、ソニー株式会社の最先端デバイス開発に携わる皆様と有益な議論をさせて頂きました。お礼申し上げます。

有機low- $k$ 膜の高精度エッチングに向けたビーム実験での基礎データ収集や、SiOCHのダメージ評価では、名古屋大学大学院工学研究科 堀・関根研究室、高島成剛博士（現名古屋産業振興公社プラズマ技術産業応用センター）、内田三郎博士に深く感謝致します。量産対応の装置におけるプラズマの計測に関しては、東京エレクトロンAT（株）、興石公氏（現ラムリサーチ（株））、大矢欣伸氏、今井範章氏にご協力いただきました。ありがとうございました。

SiN 膜のエッチレート変動評価・予測技術開発におきましては、ソニー株式会社、川島淳志氏、久保井信行博士、大島啓示氏、高木均氏、田中靖人氏、坂寄寛幸氏、及びソニーセミコンダクタ株式会社、谷洋幸氏、野村和宏氏、山元純平氏、平井 都志也氏に貴重な



議論や検討でご協力頂きました。ここに感謝致します。

$\text{SiN}_x\text{:H}$  のエッチングメカニズム解明におきましては、名古屋大学大学院工学研究科 堀・関根研究室 宮脇雄大氏、近藤祐介氏、及びソニー株式会社、本多孝好氏に実験のサポートをして頂くと共に、ソニー株式会社、松谷弘康氏には  $\text{SiN}_x\text{:H}$  膜の成膜を含めた膜特性の評価等について貴重なご意見を頂きました。ありがとうございました。

又、プラズマエッチングの素過程の全般の議論については、大阪大学大学院工学研究科 附属、原子分子イオン制御理工学センター 浜口智志 教授、ならびに、唐橋一浩 博士、伊藤智子氏、溝谷浩平氏、重川遼太氏と、筆者の所属先のソニー株式会社との共同研究を行う中で有益な議論をさせていただきました。ここに感謝致します。

又、最先端の半導体デバイス開発において、ソニー株式会社、三浦利仁氏、財前義史氏、富谷茂隆博士、木下隆博士、小林正治博士、ソニーセミコンダクタ株式会社、白岩利章氏、木村忠之氏、岡本正喜氏、小川浩二氏、木下欣紀氏、西木戸健樹氏、平松克規氏、三好康史博士、山下知之氏、大地朋和氏とは、日々、貴重な議論をさせていただきました。お礼申し上げます。

又、本研究を進める上で、大変多くの助言と励ましをいただきました名古屋大学大学院工学研究科 堀・関根研究室、ソニー株式会社・研究開発プラットフォーム・コアデバイス開発本部・セミコンダクタテクノロジー開発部門・プロセス設計部、及びソニーセミコンダクタ株式会社・IS 開発部門・IS ユニットプロセス開発部の皆様に感謝申し上げます。

末筆ではありますが、常に筆者を理解し、精神的な支えとなってくれた家族に心から感謝致します。

## 研究業績

## 1. 原著論文

## 1.1 主論文に関する公刊論文

- [1] Masanaga Fukasawa, Tetsuya Tatsumi, Keiji Oshima, Kazunori Nagahata, Saburo Uchida, Seigo Takashima, Masaru Hori, and Yukihiro Kamide: “Surface reactions during low-k etching using  $H_2/N_2$  plasma”, J. Vac. Sci. Technol. **A26** (2008) pp. 870-874.
- [2] Masanaga Fukasawa, Atsushi Kawashima, Nobuyuki Kuboi, Hitoshi Takagi, Yasuhito Tanaka, Hiroyuki Sakayori, Keiji Oshima, Kazunori Nagahata, and Tetsuya Tatsumi: “Prediction of Fluctuations in Plasma–Wall Interactions Using an Equipment Engineering System”, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 08HC01.
- [3] Masanaga Fukasawa, Yoshinori Nakakubo, Asahiko Matsuda, Yoshinori Takao, Koji Eriguchi, Kouichi Ono, Masaki Minami, Fumikatsu Uesawa, and Tetsuya Tatsumi: “Structural and electrical characterization of HBr/ $O_2$  plasma damage to Si substrate”, J. Vac. Sci. Technol. A **29** (2011) 041301.
- [4] Masanaga Fukasawa, Yudai Miyawaki, Yusuke Kondo, Keigo Takeda, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Hiroyasu Matsugai, Takayoshi Honda, Masaki Minami, Fumikatsu Uesawa, Masaru Hori and Tetsuya Tatsumi: “Vacuum Ultraviolet and Ultraviolet Radiation-Induced Effect of Hydrogenated Silicon Nitride Etching: Surface Reaction Enhancement and Damage Generation”, Jpn. J. Appl. Phys., accepted for publication.

## 1.2 その他の論文

- [1] Xi Li, Li Ling, Xuefeng Hua, Masanaga Fukasawa, Gottlieb S. Oehrlein, Marcos Barela and Harold M. Anderson: “Effects of Ar and  $O_2$  additives on  $SiO_2$  etching in  $C_4F_8$ -based plasmas”, J. Vac. Sci. Technol. **A21** (2003) pp. 284-293.
- [2] Saburo Uchida, Seigo Takashima, Masaru Hori, Masanaga Fukasawa, Keiji Oshima, Kazunori Nagahata, and Tetsuya Tatsumi: “Plasma Damage Mechanisms for Low-k Porous  $SiOCH$  Films due to Radiation, Radicals, and Ions in the Plasma Etching Process”, J. Appl. Phys. **103** (2008) pp. 073303-1-073303-5.
- [3] Saburo Uchida, Seigo Takashima, Masaru Hori, Masanaga Fukasawa, Keiji Oshima,

- Kazunori Nagahata, and Tetsuya Tatsumi, “Evaluation of Property Changes due to Radiation, Radicals, and Ions on Organic Low-k Films in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Plasma Etching”, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) pp. 3621-3624.
- [4] Tomokazu Ohchi, Shoji Kobayashi, Masanaga Fukasawa, Katsuhisa Kugimiya, Takashi Kinoshita, Toshifumi Takizawa, Satoshi Hamaguchi, Yukihiro Kamide, and Tetsuya Tatsumi, “Reducing Damage to Si Substrates during Gate Etching Processes”, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) pp. 5324-5326.
- [5] Ken Katahira, Masanaga Fukasawa, Shoji Kobayashi, Toshifumi Takizawa, Michio Isobe, Satoshi Hamaguchi, Kazunori Nagahata and Tetsuya Tatsumi, “CoSi<sub>x</sub> contact resistance after etching and ashing plasma exposure”, J. Vac. Sci. Technol. A27 (2009) pp. 844-848.
- [6] Nobuyuki Kuboi, Masanaga Fukasawa, Atsushi Kawashima, Keiji Oshima, Kazunori Nagahata, and Tetsuya Tatsumi: “Analysis of Plasma Wall Reactions Using Virtual OES Signal during Dielectric Etching”, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JD01.
- [7] Yoshinori Nakakubo, Asahiko Matsuda, Masanaga Fukasawa, Yoshinori Takao, Tetsuya Tatsumi, Koji Eriguchi, Kouichi Ono: ” Optical and Electrical Characterization of Hydrogen Plasma-Damaged Silicon Surface Structures and its Impact on In-line Monitoring”, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JD02.
- [8] Keigo Takeda, Yudai Miyawaki, Seigo Takashima, Masanaga Fukasawa, Keiji Oshima, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi and Masaru Hori: “Mechanism of plasma-induced damage to low-k SiOCH films during plasma ashing of organic resists”, J. Appl. Phys. 109 (2011) 033303.
- [9] Masaki Minami, Shigetaka Tomiya, Kenji Ishikawa, Ryosuke Matsumoto, Shang Chen, Masanaga Fukasawa, Fumikatsu Uesawa, Makoto Sekine, Masaru Hori, and Tetsuya Tatsumi: “Analysis of GaN Damage Induced by Cl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>/Ar Plasma”, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 08JE03.
- [10] Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi: “Si Recess of Polycrystalline Silicon Gate Etching: Damage Enhanced by Ion Assisted Oxygen Diffusion”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 08KD02.
- [11] Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi: “Hydrogen effects in hydrofluorocarbon plasma etching of silicon nitride:

Beam study with  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CHF}_2^+$ , and  $\text{CH}_2\text{F}^+$  ions ", J. Vac. Sci. Technol. A 29 (2011) 050601.

[12] Nobuyuki Kuboi, Tetsuya Tatsumi, Shoji Kobayashi, Jun Komachi, Masanaga Fukasawa, Takashi Kinoshita, and Hisahiro Ansai: "Numerical Simulation Method for Plasma-Induced Damage Profile in  $\text{SiO}_2$  Etching", Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 116501

## 2. 学会発表及び掲載プロシーディングス

### 2.1 国際学会発表（筆頭報告のみ）

[1] M. Fukasawa, S. Fukuda, T. Hasegawa, and S. Kadomura: "Contact Hole Etching of  $\text{SiO}_2$ /Organic Low-k Film/ $\text{SiO}_2$  Stacked Structure", 1997 International Microprocess and Nanotechnology Conference (1997) p.186.

[2] M. Fukasawa, T. Hasegawa, S. Hirano, and S. Kadomura: "Etching Characteristics of Organic Low-k Film", The 20<sup>th</sup> Symposium on Dry Process VII-3, Tokyo (Nov. 12, 1998) p.175 (Invited).

[3] M. Fukasawa, T. Tatsumi, T. Hasegawa, S. Hirano, K. Miyata, and S. Kadomura: "Organic low-k Film Etching Using N-H Plasma", The 21<sup>st</sup> Symposium on Dry Process IV-2, Tokyo (Nov. 12, 1999) p. 221.

[4] M. Fukasawa, X. Li, X. Wang, L. Ling, G. S. Oehrlein, F. G. Celii, and K. H. R. Kirmse: "High-Density Plasma-Based Etching of Organosilicate Glass (OSG) in  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  and  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  Gas Mixtures: Process Results and Diagnostics", AVS 48<sup>th</sup> International Symposium PS-WeA5, San Francisco (Oct. 31, 2001).

[5] M. Fukasawa, S. Lane, M. Angyal, K. Chanda, F. Chen, C. Christiansen, J. Fitzsimmons, J. Gill, K. Ida, K. Inoue, K. Kumar, B. Li, P. McLaughlin, I. Melville, M. Minami, S. Nguyen, C. Penny, A. Sakamoto, Y. Shimooka, M. Ono, D. McHerron, T. Nogami, and T. Ivers, "BEOL Process Integration with  $\text{Cu}/\text{SiCOH}$  ( $k=2.8$ ) Low-k Interconnects at 65 nm Groundrules", International Interconnect Technology Conference (IITC2005) 2.3, San Francisco (Jun. 6, 2005).

[6] M. Fukasawa, T. Tatsumi, K. Oshima, Y. Kiyonobu, S. Hibarino, K. Nagahata, K. Shinohara, S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, Y. Kamide: "Surface Reactions During Low-k Etching Using N-H plasma", The 28<sup>th</sup> International Symposium on Dry Process 2-02, Nagoya (Nov. 29, 2006) p. 5.

- [7] M. Fukasawa, T. Tatsumi, K. Nagahata, S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, Y. Kamide: “SiOCH Damage in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Plasma”, AVS 54<sup>th</sup> International Symposium PS1-TuA2, Seattle (Oct. 16, 2007).
- [8] M. Fukasawa, A. Kawashima, N. Kuboi, H. Takagi, Y. Tanaka, H. Sakayori, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi: “Prediction of Fluctuation in Plasma Wall Interactions Using an EES”, The 30<sup>th</sup> International Symposium on Dry Process 5-2, Tokyo (Nov. 28, 2008) p.247.
- [9] M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa, and T. Tatsumi: “Structural and Electrical Characterization of HBr/O<sub>2</sub> Plasma Damage to Si Substrate”, AVS 57<sup>th</sup> International Symposium PS1-MoA3, Albuquerque (Oct. 18, 2010).
- [10] M. Fukasawa and T. Tatsumi: “Surface Reaction Control for BEOL Application”, AVS 58<sup>th</sup> International Symposium PS-TuM3, Nashville (Nov. 1, 2011). (Invited).

## 2.2 国内学会発表（筆頭報告のみ）

- [1] 深沢正永、福田誠一、長谷川利昭、門村新吾、青山純一：「SiO<sub>2</sub>/Low k film/ SiO<sub>2</sub> 積層構造へのコンタクトホール形成」 春季応用物理学会 28p-W-14 (Mar. 28, 1997) p. 549.
- [2] 深沢正永、長谷川利昭、門村新吾：「Low-k 膜へのビアコンタクトエッチング」 秋季応用物理学会 15p-C-10 (Sep. 15, 1998) p. 633.
- [3] 深沢正永、辰巳哲也、長畑和典、内田三郎、高島正剛、堀勝、上出幸洋：「N-H 系プラズマによる SiOCH ダメージの抑制」 春季応用物理学会 27p-H-8 (Mar. 27, 2007) p. 210.
- [4] 深沢正永、橋本幸延、田渕清隆、長畑和典、辰巳哲也、上出幸洋：「SiOCH 膜のストレス・機械的強度に及ぼすプラズマ照射効果」 秋季応用物理学会 4p-B-15 (Sep. 4, 2007) p. 839.
- [5] 深沢正永、松田朝彦、中久保義則、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一、南正樹、上澤史且、辰巳哲也：「H を含むプラズマによる Si 基板ダメージの構造解析」 春季応用物理学会 18a-ZD-6 (Mar. 18, 2010).
- [6] 深沢正永、中久保義則、松田朝彦、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一、南正樹、上澤史且、辰巳哲也：「H を含むプラズマによる Si 基板ダメージの構造解析 (II)」 秋季応用物理学会 16a-ZA-10 (Sep. 16, 2010) .
- [7] 深沢正永、宮脇雄大、近藤祐介、竹田圭吾、石川健治、近藤博基、関根誠、南正樹、上澤史且、堀勝、辰巳哲也：「SiN<sub>x</sub>:H 膜エッチングに及ぼす紫外線の影響」 秋季応用物理学会 30a-M-15 (Aug. 30, 2011).

### 3. 受賞

- [1] International Symposium on Dry Process 2008, Best Paper Award