

報告番号	※ 甲 第 11041 号
------	---------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Studies on control of active species and design of gas molecules for etching of dielectric films in fluorocarbon and related-gas plasmas (ガスデザインによるフルオロカーボンプラズマ中の活性種及び絶縁膜エッチング特性の制御)

氏 名 近藤 祐介

論 文 内 容 の 要 旨

近年、パソコンをはじめ、スマートフォンを含む携帯電話やタブレット 端末などの電子機器の性能は年々向上しており、現在は情報化社会と呼ばれるようになってきている。これらの電子機器の中核を担う ULSI(大規模集積回路)は無数のトランジスタで構成されており、トランジスタの微細化・高集積化によってその性能を向上させてきた。そのため、ULSIの製造工程に用いられているプラズマエッチングプロセスにおいても、高精度な加工技術が求められており、今後もその要求は高まっていくと予想されている。例えば、プラズマエッチングプロセスに求められる加工精度はパターンサイズの10%以下とされており、今後は1 nm程度しか加工のずれは許容されない。また、エッチングによって生じる下層膜へのダメージも問題となる。これらの問題を解決し、要求を満たすにはエッチングプロセスの制御が重要である。

Si系の絶縁膜のエッチングにはフルオロカーボンガスがエッチングガスとして用いられている。プラズマ中では導入されたガスは高エネルギーの電子により励起され、解離、イオン化し、反応性の高いラジカルやイオンが生成される。このラジカルやイオンが基板に照射され、膜材料と反応し、蒸気圧の高い反応生成物が脱離することでエッチングが進む。そのため、プラズマ中で生成されるイオン、ラジカルの組成や量がエッチング反応の理解と制御に非常に重要である。このイオンやラジカルの組成や量は用いるフルオロカーボンガスの分子構造に大きく依存することが知られている。したがって、フルオロカーボンガスの分子構造を変化させることでラジカル、イオンの生成割合を変化させ、更なるエッチング特性の向上を目指すことができると考えられ、様々なフルオロカーボンガスの開発が進められている。しかし、様々なガスを開発し、その特性を実験で調べて優秀なガスを選択する従来の試行錯誤的な開発では、多くのリソースが必要となり十分な特性を得ることも難しいと思われる。要求される特性を実現するに最適なガスの分子構造をデザインし、プラズマ特性を制御することが重要であると考えられる。

本研究では、高選択比等の高いエッチング特性を示したと報告がある O や H を含むフルオロカーボンガスに着目し、その解離反応の解明を行った。プラズマ中のイオン・ラジカ

ルの測定、ガス分子の解離パターンの測定し、分子解離反応のシミュレーションを用いて考察することで、フルオロカーボンガスのプラズマ中での活性種生成機構について明らかにし、ガス開発にフィードバックできる知見を得た。また、プラズマ中の活性種制御に関する新たな知見も得た

以下に本論分の各章の概要を示す。

第1章 序論

本章では、ULSIの発展とそれに伴って必要とされるプラズマエッチングプロセスなどの微細加工技術の高度化、そして素子の微細化に伴い生じたエッチングプロセスの問題について述べた。また、エッチングプロセスの向上及びプラズマ中の反応活性種の制御に向けたフルオロカーボンガス開発の先行研究を紹介した。

第2章 測定手法及びシミュレーション手法

本章では、本研究で用いたプラズマ診断方法及び分子解離反応の理解に用いた量子化学的なシミュレーション方法について述べた。本研究では、プラズマ中のイオンやラジカル、電子の測定とガス分子解離の生成イオンの測定し、プラズマ中でのフルオロカーボンガスの解離過程の解明を行った。また、シミュレーションより測定結果を詳細に考察した。そこで、本研究で用いた四重極質量分析法(QMS)、発光分光法(OES)などのプラズマ診断方法の原理について述べた。また、X線光電子分光法(XPS)、光学干渉式膜圧計測法、など薄膜評価方法の原理についても述べた。シミュレーションに用いた分子軌道法の概要について述べた。

第3章 C₃F₆O及びC₅F₁₀Oのイオン化解離過程及び電子付着解離過程

Oを分子の主鎖にエーテル結合として含むC₃F₆O(CF₃-O-CF=CF₂)及びC₅F₁₀O(CF₃-CF₂-CF₂-O-CF=CF₂)は、高いSiO₂のエッチングイールドを示すCF₃+イオンが多量に生成されるとの報告がある分子である。今後のガス開発において、特定の結合で解離しやすい分子構造を知ることは重要である。そこで本章ではC₃F₆O及びC₅F₁₀Oのイオン化解離反応及び電子付着解離反応を解離生成イオンの測定及びシミュレーションを用いて評価、解明し、エーテル結合が解離に与える影響について調査した。C₃F₆Oについて、イオン化解離ではCF₃+イオンが生成されやすく、10.2 eV程度のエネルギーで解離を起こす。また、特徴的なC₂F₂O+イオンの生成も確認した。C₂F₂O+はC₃F₆OからCF₃+が解離する際にFが転位し、CF₄として解離することにより生成していると考えられる。電子付着解離ではCF₃O-イオンの生成が主であった。C₅F₁₀Oについて、イオン化解離では同様にCF₃+イオンが生成されやすいが、CF₃+は14.5 eV程度のエネルギーで解離を起こすのに対し、C₃F₇+は11.8 eV程度で解離する。電子付着解離ではC₂F₃O-及びC₃F₇O-イオンが生成される。C₃F₆OとC₅F₁₀OともにCF₃+のイオン化解離断面積が他の結合の解離と比較し、10⁻²⁰ m⁻²と一桁程度大きいと考えられ、これはビニルエーテル(-O-CF=CF₂)の電荷の非局在化により、解離の際、CF₃+内部エネルギーの安定化が影響しているためと推測される。

第4章 希ガスで希釈したハイドロフルオロカーボンプラズマ中の解離反応及びエッチング反応

本章では、フルオロカーボンのいくつかのFをHに置換したハイドロフルオロカーボンガスに着目し、その解離過程及び活性種とエッチング反応との相関を評価した。ハイドロフルオロカーボンはC-F、C-H結合を含み、解離により生成されるFはSiの主なエッチャントである。一方、生成されるHは基板表面へのポリマーの堆積を促進し、選択比や加工の精度に影響する。同様に生成される CH_xF_y ラジカルも基板表面へのポリマーの堆積に寄与する。このときラジカルに含まれるHとFの比により、ポリマー堆積及びエッチングに対する影響は変化すると推測される。したがって、C-H解離、C-F解離の割合の変化によりエッチングプロセスが変化すると考えられ、解離反応の理解及び制御についての知見が、ハイドロフルオロカーボンを用いたエッチングの向上には求められる。本研究では、ハイドロフルオロカーボンとして、基本的な構造を持つ CHF_3 、 CH_2F_2 、 CH_3F を用いた。プラズマの生成条件を変化させることなく、プラズマ中の電子温度や反応を変化させることを期待し、希釈に用いる希ガスを従来のArからKr等に置換し、比較することで、プラズマ中の反応の解明を行った。電子によるガスの解離の測定結果とプラズマ中のイオンの測定結果を比較したところ、 CH_2F_2 において、解離ではC-Hが解離しやすいと考えられる結果が得られたのに対し、Ar希釈プラズマ中ではC-F解離生成イオンの密度がより大きいことが明らかとなった。この矛盾は CHF_3 と CH_3F には見られていない。また、Kr希釈プラズマの場合はC-H解離生成イオンが主であり、希釈ガスの違いによりイオン種比の大きな変化が見られた。これらプラズマ中のイオンと解離反応の傾向の不一致及び希釈ガスによるイオン種比の変化を、想定されるイオン生成経路について測定結果を元に詳細に調査した。希釈ガスのArとKrの比率を変化させイオン密度の挙動を測定した結果、Ar+イオンとC-F解離生成イオン、Kr+イオンとC-H解離生成イオンの傾向が一致した。これらの相互作用である電荷交換衝突がイオン生成に影響していると示唆される。また、Arのイオン化エネルギーと CH_2F_2 からのC-Fイオン化解離のエネルギーが非常に近く、同様にKrのイオン化エネルギーと CH_2F_2 からのC-Hイオン化解離のエネルギーが非常に近いことも明らかとなった。電荷交換衝突において希ガスイオンの持つエネルギーが CH_2F_2 に与えられた結果、ArではC-F解離がKrではC-H解離が起こるエネルギー状態となり、選択的な解離が生じたと推測される。イオンの生成比率の影響を評価するため、希釈ガスのArとKrの比率を変化させ、 SiO_2 、 SiN 、poly-Siのエッチング速度を測定した。Ar分圧の低下に伴いpoly-Si上の堆積するポリマーが増加しており、KrによるC-H解離により生成されたHの増加がポリマーの増加に寄与していると考えられる。また低バイアスの条件下においてKr希釈では SiO_2 がエッチングされるのに対し、Ar希釈下では SiO_2 があまりエッチングされることが分かった。このとき SiN のエッチングレートに大きな違いは生じていない。これは低イオンエネルギーにおけるC-H解離生成イオンとC-F解離生成イオンのエッチングモードが影響していると考えられる。この選択的な電荷交換衝突による解離は CH_2F_2 に特有のものではなく、希ガスのイオン化エネルギー付近に解離エネルギー閾値を持つ分子であれば起こりえると考えられ、プラズマ中の活性種制御の可能性を示唆する結果であるとともに、ガス開発に対しても重要な知見であると確信している。

第5章 結論

本章では、本論文を総括し、今後の課題と展望について述べた。本論文では、より高精度なエッチングプロセス構築のために、プラズマ中の活性種制御実現に向け、プラズマ診断及びシミュレーションを用いてプラズマ中でのOまたはHを含むフルオロカーボンガスの解離反応について解明した。その結果、分子中のOの分子解離への影響を解明し、電荷交換衝突による特定の結合の選択的な解離反応の存在を示唆する知見を得た。また、今後のガス開発及びデザインにフィードバックできる知見やシミュレーション応用に有用な知見の獲得に成功した。今後、プラズマ中の活性種と表面反応の相関の詳細な解明を通じ、詳細なプラズマシミュレーションを実現やガスデザインの実現により、エッチングプロセスの詳細な制御の実現が期待される。