

報告番号	甲 第 13605 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

**論文題目** 先端 LSI 製造プロセスにおける O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, および CO プラズマを利用したドライエッチングに関する研究  
(Study on dry etching using O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CO plasma for advanced LSI fabrication process)

**氏 名** 今村 翼

## 論 文 内 容 の 要 旨

これまで Moore の法則に沿った微細化によって発展してきた半導体デバイスが微細化の限界に達しつつある。これによってプラズマエッチングプロセスに対して欠陥低減と低コスト化の要求が一層強くなっている。また、集積度向上の方法が微細化から 3 次元構造の高積層化に変わってきている。この開発が進むことで高アスペクト構造のプラズマエッチングという新しい課題が出てきている。本論文では酸素を含む O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, そして CO プラズマについて、それぞれの特性の違いを科学的に明らかにし、それを使い分けることによって、これら要求や課題の解決策を提案することを目的とした。

本論文は 6 章で構成されており、以下に各章の概要を記す。

第 1 章では本研究の背景として、主要な半導体デバイス（ロジックデバイス、DRAM、フラッシュメモリ）の製造プロセスにおける More Moore に沿った微細化開発の経緯を示し、微細化が限界に達しつつある状況について述べた。そして、これによって半導体デバイスからプラズマエッチングプロセスに対する要求が単純な微細化から変化してきていることを示した。具体的には微細化の速度が緩やかになったことで、ダメージ、欠陥、そしてコストの低減がこれまで以上に重要となった。ダメージについてはロジックデバイスの BEOL 工程に用いられる low-k 膜のアッシングダメージを取り上げ、その開発背景について述べた。コストについては新規リソグラフィ方法である DSAL の現像プロセスについて取り上げ、プラズマエッチングによるドライ現像プロセスの開発背景について述べた。次

に、フラッシュメモリについては平面構造から 3 次元構造への移行が終わり、集積度向上の方法が微細化から高積層化に変わったことについて述べた。そして、高積層化によって高アスペクトパターン側壁膜の高精度な横方向エッチングという新しい課題について述べた。これらの課題に対して、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$  プラズマの特性の違いを利用した対策について提案した。

第 2 章では、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$  プラズマの特性の違いを引き出すためにガス解離度の低い CCP プラズマを採用し、その装置についての概要を述べた。また、プラズマから基板に照射されるイオン、ラジカル、光を分離評価することのできる PAPE 法について述べた。さらに、メカニズム解析に必要なプラズマ分析方法（真空紫外吸収分光法）と表面反応分析（XPS 分析、FT-IR 分析、C-V 測定）手法について述べた。

第 3 章では、ロジックデバイスの BEOL 工程で用いる low-k 材料であるポーラス  $SiOCH$  膜のアッシングダメージについて論じた。はじめに  $O_2$  プラズマ、 $N_2/H_2$  プラズマ、 $CO_2$  プラズマによるポーラス  $SiOCH$  膜のダメージ量を比較し、 $CO_2$  プラズマによるダメージが小さいことを示した。その後、それぞれのプラズマについて PAPE 法によるダメージ原因の分離について論じた。 $O_2$  プラズマはイオンとラジカルが主なダメージ源であると述べるとともに、イオン照射がラジカルによるダメージを抑制することを示した。そしてイオンによる膜表面の緻密化のメカニズムについて論じた。次に、 $N_2/H_2$  プラズマはイオンと VUV が主なダメージ源であることを述べた。そして SIMS 分析から膜中深くまで窒化していることを述べるとともに、in-situ XPS 分析から大気開放によって窒化した膜が酸化することを示した。次に  $CO_2$  プラズマではイオンが主なダメージ源であると述べるとともに、SIMS 分析からダメージ層が膜の最表面に限定していることを示した。また、 $N_2/H_2$  プラズマとは異なり、大気開放による変化が小さいことを示した。さらに、O ラジカル密度と VUV スペクトルの測定によって、 $CO_2$  プラズマの O ラジカル密度が低いこと、および VUV 強度が弱いことが低ダメージの理由であることを示した。最後に、 $CO_2$  プラズマの特徴をさらに生かすための RF のパルス駆動プラズマについて論じ、トレンチパターン側壁ダメージの低減方法の方向性を示した。

第 4 章では  $C_4F_8$  プラズマと  $O_2$  プラズマのサイクルプロセスによってトレンチパターン側壁に形成した  $TiO_2$  の横方向エッチングを検討した。各種 CF ガスプラズマについて、ブランケット  $TiO_2$  膜のエッチング特性を取得し、プラズマ処理時間に依らずエッチング量が一定のガスプラズマとして  $C_4F_8$  を選択した。その後、 $C_4F_8$  プラズマと  $O_2$  プラズマのサイクルエッチングを評価し、サイクル数に比例して  $TiO_2$  エッチング量が増加することを述べた。続いて、 $C_4F_8$  プラズマ処理後、 $C_4F_8$  プラズマ+ $O_2$  プラズマ処理後のブランケットサンプルについて、断面分析と表面分析を実施することで、 $C_4F_8$  プラズマ処理後に  $TiO_2$  と CF ポリマー界面に  $TiF_x$  を含む変質層が存在すること、 $O_2$  プラズマで変質層が除去されることを示した。このことから、本サイクルプロセスによる  $TiO_2$  エッチングメカニズムが、①  $C_4F_8$  プラズマステップ： $TiO_2$  表面に  $TiF_x$  を形成し、その上に CF ポリマーを形成する、②

O<sub>2</sub> プラズマステップ：CF ポリマーと TiF<sub>x</sub> をエッチングする、の 2 つからなることを示した。次に、提案したサイクルプロセスを高アスペクトのトレンチパターン側壁に形成した TiO<sub>2</sub> 膜に対して適用し、側壁 TiO<sub>2</sub> 膜が深さ依存なく均一にエッチングできることを確認した。このとき、アスペクトが大きくなるにつれて、1 サイクル当たりの TiO<sub>2</sub> エッチング量が低下する現象について論じた。そして、この現象がアスペクト増大にともなった表面 CF ポリマーの増加による O<sub>2</sub> プラズマステップのローディング効果だと推測した。最後に、TiO<sub>2</sub> 以外の材料に対する知見を述べ、変質層形成のメカニズム解明の重要性について述べた。

第 5 章では PS-b-PMMA の DSAL について、特にラインアンドスペースパターンのドライ現像プロセスの選択比向上を検討した。まず、C 含有ガスプラズマによる PMMA エッチングの対 PS 選択比向上コンセプトについて述べた。続いて、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO プラズマについて PMMA と PS のエッチング特性について述べ、CO ガスプラズマによって選択比無限大を得られることを示した。しかしながら、長時間のプラズマ処理によって PMMA 表面に CO の堆積膜が形成されることを示し、CO ガスプラズマによる PMMA エッチング特性の処理時間依存性について述べた。そして、PMMA 膜組成 (C : O = 5 : 2) に対してプラズマからの C 供給が過剰であることが原因だと推測し、添加ガスによる C 供給量の制御を提案した。添加ガスとして Ar、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> を検討し、それぞれの添加割合に対する PMMA と PS のエッチング特性の評価と、XPS によるプラズマ処理後の PMMA 膜の表面分析によって、H<sub>2</sub> 添加が堆積膜の抑制に効果があることを示した。H<sub>2</sub> 添加 CO ガスプラズマについて、PMMA エッチング特性の処理時間依存性を評価し、エッチング量が処理時間に対して単調増加することを示した。こうして得られた CO/H<sub>2</sub> 混合ガスプラズマは実用的な PMMA エッチングレートでありながら、高い対 PS 選択比を達成した。さらに、ラインアンドスペースパターンのドライ現像に適用し、PMMA だけを選択的にエッチングすることに成功した。このとき、PS 上に堆積膜が形成されることを予見し、H<sub>2</sub> 添加量の制御による寸法制御方法について提案した。しかしながら H<sub>2</sub> 添加によって、なぜ C 供給量が達成できるかのメカニズム解明には至っていない。このため、CO プラズマ中における H<sub>2</sub> の役割を明らかにすることが今後の課題であることを記した。

第 6 章では今後の展望を述べた。本研究で論じた、O<sub>2</sub> プラズマ、CO<sub>2</sub> プラズマ、CO プラズマの特性の違い利用することで低ダメージアッシングプラズマ、高アスペクトパターン側壁の均一な等方エッチング、そして有機膜同士の高選択エッチングと、今後の半導体デバイスの製造プロセスに対する要求や課題についての関係を記した。

まず、半導体デバイスは 3 次元構造化 がますます進んだとき、マスクと被加工材料間の高選択比化、被加工材料と底部のストッパー材料との間の高選択比化が重要になってくると考えられる。特にマスクは半導体デバイスには一切寄与しない工程であるため、マスク成膜やマスクエッチングにかかる時間はなるべく削減したい。しかしながら、マスク選択比が一定の場合、積層数の増加によってマスク膜厚も増加する。これはマスクの成膜時間

増大やマスクのエッチング時間の増大を招き、単純なコスト増加につながる。このため、高積層構造になるほど、対マスク高選択プロセスの開発が重要になる。このとき、プラズマ解析を基に各材料に適したガスケミストリを選定することと、材料表面での反応を制御していくことが欠かせない。

次に、3次元構造におけるアスペクト比増大が加速していくこと によって、プラズマから輸送されてくる粒子のアスペクト管理 が必要になると考えている。本研究ではあくまで定性的に、側壁への影響が小さいCO<sub>2</sub>プラズマと、影響が大きいO<sub>2</sub>プラズマに分け、その特性を利用した。一方で、フラッシュメモリの貫通孔形成工程ではエッチング中にアスペクトが刻々と変わっていく。エッチング初期にアスペクト 20 だったものが、終盤ではアスペクト 50 以上になることを考えると、必要な粒子を狙いのアスペクトへ輸送するという視点で最適なプラズマを選定することが必要である。このためには、現在のプラズマ解析に加えて、プラズマから発生した粒子（ラジカルおよびイオン）が壁で損失する確率のアスペクト依存性評価が必要になると予想する。または、側壁での損失確率を低減できるような、側壁表面制御技術の開発が必要になると考えている。