

先端 LSI 製造プロセスにおける
O₂, CO₂, 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

2021 年 1 月

今村翼

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	ロジックデバイスの微細化について	4
1.3	DRAM の微細化について	9
1.4	フラッシュメモリの微細化について	11
1.5	微細加工技術の状況	13
1.6	高積層加工技術の課題	19
1.7	本研究の目的	20
1.8	本論文の構成	23
	参考文献	25
第 2 章	プラズマ及び各種分析手法	28
2.1	プラズマエッチングとは	28
2.2	プラズマエッチングの要素	28
2.3	プラズマと表面の相互作用	32
2.4	イオンアシスト反応	34
2.5	電子衝突現象	36
2.6	真空紫外吸収分光法	40
2.7	X 線光電子分光法	42
2.8	フーリエ変換赤外分光光度計	43
2.9	静電容量-電圧(C-V)測定	46
2.10	Pallet for plasma evaluation 法	48
	参考文献	49
第 3 章	low-k 膜の低ダメージアッシングプラズマ	51
3.1	はじめに	51
3.2	実験方法	52
3.3	各種プラズマ照射で形成された low-k 膜のダメージ量評価	54
3.4	O ₂ プラズマによる low-k ダメージ原因の切り分け	58
3.5	N ₂ /H ₂ プラズマによる low-k ダメージ原因の切り分け	61
3.6	N ₂ /H ₂ プラズマ照射による low-k 膜の膜中化学構造の変化	64
3.7	N ₂ /H ₂ プラズマ照射による low-k 膜の表面化学構造の変化	65
3.8	N ₂ /H ₂ プラズマの VUV スペクトル測定	67
3.9	N ₂ /H ₂ プラズマによる low-k ダメージ発生メカニズム	68

3.10	CO ₂ プラズマによる low-k ダメージ原因の切り分け	69
3.11	CO ₂ プラズマ照射による low-k 膜の膜中化学構造の変化	71
3.12	CO ₂ プラズマ照射による low-k 膜の表面化学構造の変化	72
3.13	CO ₂ プラズマの VUV スペクトルと O ラジカル密度測定	73
3.14	CO ₂ プラズマによる low-k ダメージ発生メカニズム	74
3.15	100 MHz RF の間欠印加による low-k ダメージ抑制検討	76
3.16	まとめ	80
	参考文献	81
第 4 章	C ₄ F ₈ プラズマと O ₂ プラズマのサイクルプロセスによる高アスペクト 側壁 TiO ₂ 膜の横方向エッチング	83
4.1	はじめに	83
4.2	実験方法	85
4.3	CF ₄ プラズマでの TiO ₂ エッチング特性	87
4.4	CF ポリマー形成プラズマの選定	91
4.5	C ₄ F ₈ と O ₂ による TiO ₂ のサイクルエッチング特性	93
4.6	高アスペクトパターン側壁への適用検討	103
4.7	まとめ	110
	参考文献	112
第 5 章	CO プラズマによるブロックコポリマーの選択エッチング	114
5.1	はじめに	114
5.2	実験方法	115
5.3	C 含有プラズマによる PS、PMMA のエッチング特性	116
5.4	CO プラズマによる PMMA エッチングの時間依存性	118
5.5	各種添加ガスによる C 供給量の制御	121
5.6	CO/H ₂ 混合プラズマによるブロックコポリマーのエッチング特性	127
5.7	まとめ	129
	参考文献	131
第 6 章	結論	133
6.1	本研究のまとめ	133
6.2	本研究の学術的位置づけ	136
6.3	将来の展望	137
	謝辞	138

第 1 章 序論

1.1 背景

2020 年は COVID-19 のパンデミックをきっかけとしてライフスタイルが大きく変化した。感染対策として在宅勤務やオンライン授業が普及したが、こうした環境を支えているのがパソコンやデータセンターなどの電子機器である。これら電子機器は無数の半導体デバイスから成り立っており、特に集積回路 (Integrated Circuit: IC) の寄与が大きい。IC はひとつのシリコン半導体基板の上に、トランジスタ、抵抗、コンデンサなどの素子を多数つくり、まとめたものである。1 チップ上のトランジスタ数は年々増加しており、2019 年時点で 100 億素子以上に達している。

IC 開発の歴史を振り返ると、トランジスタ発明までさかのぼる。それまで、真空管が電流の制御 (整流、増幅) をおこなっていたが、1947 年ベル研究所の J. Bardeen と W. Brattain による点接触型トランジスタ [1] を、翌 1948 年には同じく W. Shockley による接合型トランジスタ [2] を発明したことによって、トランジスタが電流の制御をおこなうようになった。トランジスタは真空管に比べて小型かつ低消費電力であるため、ラジオなどの家電機器に組み込まれ社会に広がった。その後、トランジスタは複数をまとめて 1 チップに載置された。これが IC である。IC は、1959 年に Texas Instruments 社の J. Kilby のゲルマニウム基板上に形成した素子をワイヤーボンドによって接続した IC の発明 [3]、同年 Fairchild Semiconductor 社の R. Noyce による基板上素子間をシリコン酸化膜上に蒸着したアルミニウム薄膜で接続した IC の考案 [4]、そしてさらに同年に Fairchild Semiconductor 社の J. Hoerni によるシリコン酸化膜マスクを用いた基板に対する選択的不純物拡散というプレーナ技術の発明 [5]、さらに翌 1960 年のベル研究所 D. Kahng と J. Atalla による MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) の発明 [6] が統合され、現在の IC の基礎となった。

その後、1965 年に IC 開発の指標となるムーアの法則が出される。Fairchild Semiconductor 社の G. Moore は“集積回路の素子密度は 1 年毎に 2 倍になる”と予測し [7]、1975 年に“2 年毎に 2 倍”と修正を加える [8] も、この予測に沿って IC の微細化され、集積度の向上は進んだ。IC は集積度を向上とともに LSI (Large Scale Integration)、VLSI (Very Large Scale Integration)、ULSI (Ultra Large Scale Integration) と呼び名を変えながら発展してきた。一方、

微細化による理論的なメリットは 1974 年に IBM 社の R. Dennard らが発表したスケーリング則で示された[9]。スケーリング則とは、ある係数 (k) に対して、MOSFET のゲート長およびゲート幅を $1/k$ にすると、遅延時間が $1/k$ に短縮され、かつ消費電力は $1/k^2$ に下がるというものである。すなわち、MOSFET は小型化するだけで高速、低消費電力になるという法則である。

実際の開発ではムーアの法則に従い、一世代ごとにトランジスタ密度が 2 倍になるよう $1/k$ は「0.7」で微細化が進んできた。これによってトランジスタ速度は 1.4 倍に増加するが、消費電力は変わらない(トランジスタ密度の増加(2 倍)とスケーリング則による減少(1/2 倍)で打ち消す)。このようなデバイスメリットに加えて、微細化によって 1 枚のシリコン基板から取れるチップ数も増加するためコスト低減ができる。以上の理由から、IC は微細化を続けることで、高集積化、高速化、低コスト化を実現し、発展してきた。図 1-1 に IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) による 1 チップ当たりのトランジスタ数の推移を示す[10]。これによれば、2019 年もいまだムーアの法則に従ってトランジスタ数が増加していることがわかる。一方で、同じく IRDS による CPU デザインの推移を示す(図 1-2)。このグラフからは 1 素子当たりの性能(single thread performance)向上が 2010 年以降鈍化していることがわかる。また、消費電力(typical power)がスケーリング則の通りにいかず、年々増加していることもわかる。これはリーク電流(オフ電流)の増加が無視できなくなったためである。

IC では MOSFET 同士が連結し、前段の MOSFET のドレインが次段の MOSFET のゲートを動作させることで信号が伝搬していく。このとき、前段 MOSFET のドレイン電流が次段 MOSFET のゲートを動作させるための充電時間が回路の速度を左右する。このため、ドレイン電流は大きい方が望ましい。そして、ドレイン電流はゲート電圧としきい値電圧の差分の 2 乗に比例する。このため、高速化のためにドレイン電圧を上げるには、しきい値電圧を一定で電源電圧を上げるか、電源電圧を一定でしきい値電圧を下げるしかない。電源電圧を上げることは消費電力増加につながる。また、しきい値電圧を下げるのはオフ状態の電流が増加し、やはり消費電力が増加する。さらに、しきい値電圧と電源電圧を一定にした場合はドレイン電流が低下し、動作速度が低下する。このような消費電力と動作速度のトレードオフのなかで、消費電力は年々増加し、動作速度は限界を迎えつつある。

このようなムーアの法則の鈍化に従って、最近では **More Moore** と **More than Moore** の 2 つの方向へと拡張されつつある。**More Moore** とは消費電力低減、性能向上、チップ縮小、そして低コスト化を維持するため、2 次元方向の更なる微細化やさらには 3 次元構造化を進めることである。一方で、**More than Moore** は微細化とは別の手段でもって機能的なデバイスを提供しようという動きである。具体的には **RF** モジュール、受動素子、センサー、アクチュエーターなどの非デジタル素子をパッケージやチップ実装することを示している。**More Moore** を進めるデバイスは 3 つある。すなわちロジックデバイス、**DRAM**、そしてフラッシュメモリである。それぞれの微細化開発の状況について詳細を次に示す。

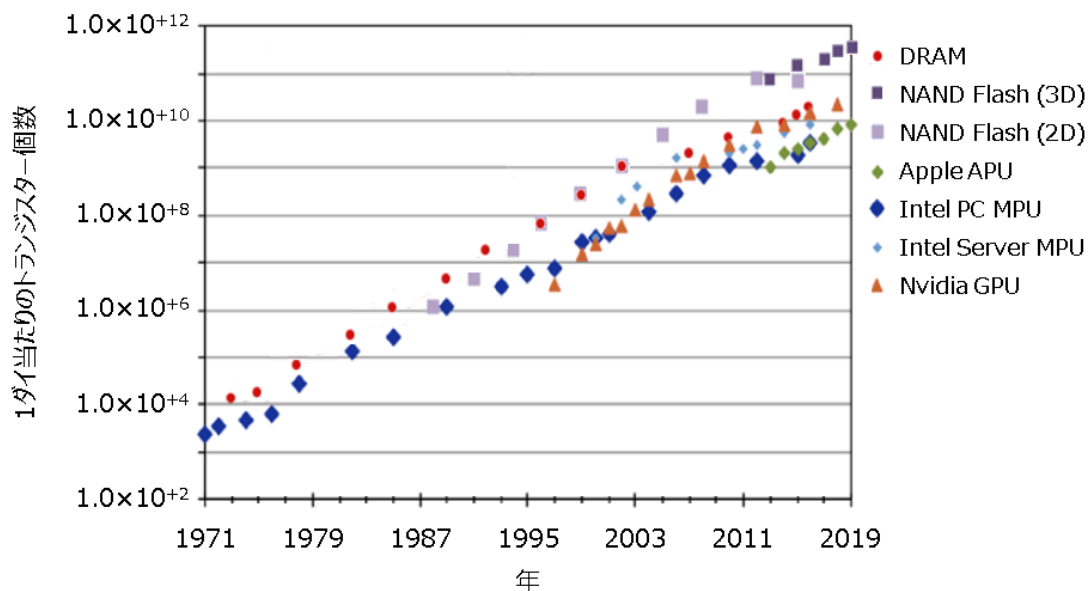


図 1-1 1 ダイ当たりのトランジスタ数の推移
(IRDS2020 ロードマップ [10]より作成)

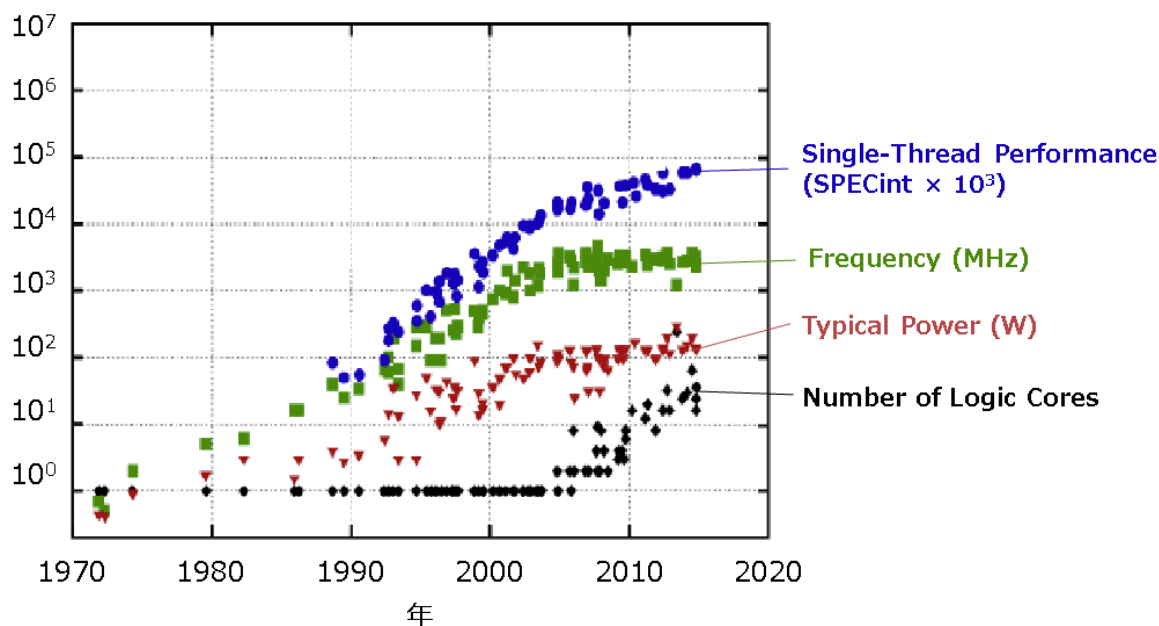
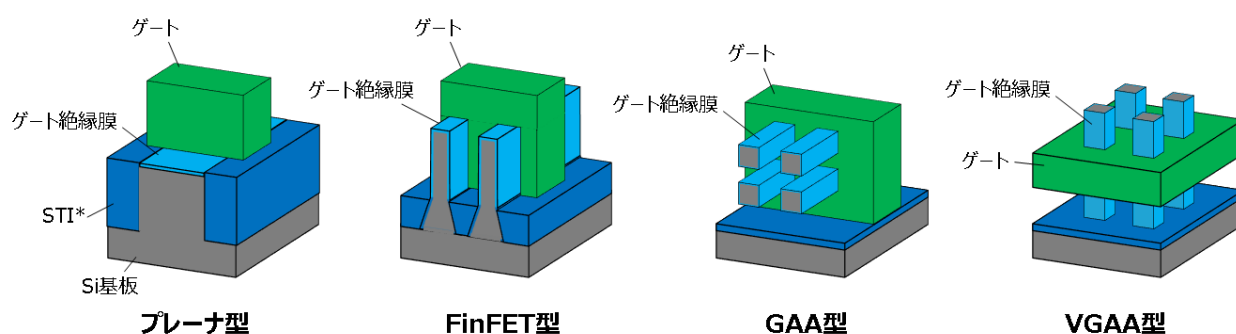


図 1-2 CPU デザインの推移 (IRDS2020 ロードマップ [10]より作成)

1.2 ロジックデバイスの微細化について

ロジックデバイスではトランジスタ構造がプレーナ型から FinFET 構造へと変わることによって微細化を続けている (図 1-3)。プレーナ型では Si のチャンネル上にゲート絶縁膜およびゲート電極を設け、STI (Shallow Trench Isolation) によって阻止分離している。ゲート絶縁膜下がチャンネルであり、ソース・ドレイン間電流は基板に対して平行方向に流れる。微細化によってチャンネル長は短くなり、やがてソースとドレインの空乏層がつながってしまう。すると、ゲート電圧を印加しない状態でもソース・ドレイン間電流が流れるパンチスルー現象が起こる。これに対して、チャンネルの左右上の 3 面にゲート絶縁膜を形成し、ゲート電極を設けることで空乏層を制御するのが FinFET 構造である。さらにチャンネルの全側面 (左右上下) にゲート絶縁膜を形成し、ゲート電極で囲んだものが GAA (Gate All Around) 構造である。さらにチャンネルを基板に対して垂直に形成し、ソース・ドレイン電流が基板に対して垂直方向に流れるようにした VGAA (Vertical Gate All Around) 型が提案されている。このようにロジックデバイスのトランジスタ形成をおこなうフロントエンド工程 (Front end of line: FEOL) は平面構造から 3 次元構造へ移行しつつある。一方で、配線形成をおこなうバックエンド工程 (Back end of line: BEOL) では微細化が続くとみられている。



*STI; Shallow Trench Isolation

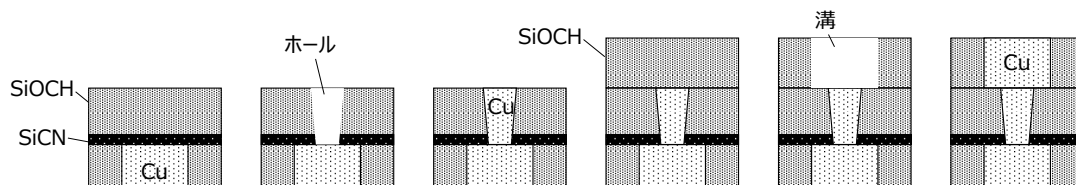
図 1-3 ロジックデバイスにおけるトランジスタ構造の変化

ロジックデバイスの BEOL 工程は集積度の増加とともに配線層数が増加し、現在では全部で 10 層以上にもなる。その配線層を形成する配線金属と層間絶縁膜には長らくアルミ合金と SiO_2 が使用されてきた。配線層における信号遅延は配線抵抗 R と配線間容量 C の積 (RC 遅延) で表される。 RC 遅延はトランジスタにおけるゲート遅延と異なり、微細化によって改善しない。このため、デバイスの微細化とともに RC 遅延が無視できなくなった。結果として、 RC 遅延低減のために配線金属に低抵抗の Cu を、層間絶縁膜に SiO_2 よりも比誘電率 (k) の低い低誘電率 (low-k) 材料が採用されるようになった[10]。 low-k 材料は Si を含まない有機 low-k 膜と、 SiO_2 膜をベースとした low-k 膜に大別される。しかし、 90nm 以降のデバイスでは機械強度に優れる SiO_2 膜ベースの low-k 膜が採用され、これは 2030 年以降も続くと予想されている。

low-k 膜の比誘電率は膜の分極率あるいは密度を下げることで低減できる。低分極率化にはおもに F 添加が実施される。 F 添加された SiOF 膜は SiO_2 ($k=3.9 \sim 4.3$) に対して $k=3.4 \sim 3.8$ 程度である。一方、低密度化には H や C の添加が実施され、得られる SiOCH 膜は $k=2.8 \sim 3.1$ である。現在ではさらなる低密度化のため、膜中に空孔をもつポーラス SiOCH 膜が採用されている。一方、膜中の空孔には水分が吸着しやすい。水の比誘電率は高い (室温で約 80) ため、これによって誘電率が上昇してしまう[11]。そこで、空孔内壁のヒドロキシ基をメチル基 (Si-CH_3) などで置換することにより水分の吸着を防いでいる。結果として、ポーラス SiOCH 膜は $k < 2.5$ を達成している。

次に、BEOL工程の形成方法を示す。BEOL工程は配線（Metal）と上下の配線を繋ぐ貫通孔（Via）に分かれる。この配線とViaが1セットで1層である。配線金属のCuはプラズマエッチングが非常に困難なため、通常はSiOCH膜に溝やホールパターンを形成し、そこにCuを埋め込むダマシン法（damascene）が用いられる。配線とViaを別々に作る方法をシングルダマシン（Single damascene：SD）構造と呼ぶ（図1-4）。一方、SiOCH膜に溝とホールを同時に形成し、両方を同時に埋め込む方法をデュアルダマシン（Dual damascene：DD）構造と呼ぶ。SD構造はDD構造と比較して形成は容易だがコストが高い。このため、DD構造が広く適用されている。

シングルダマシン（SD）構造



デュアルダマシン（DD）構造

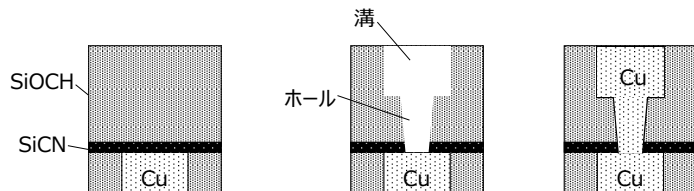


図 1-4 シングルダマシン構造とデュアルダマシン構造

DD構造は、Via層と配線層のSiOCH膜が同一膜種のHomogeneous構造と、異なる種類のSiOCH膜を用いるHybrid構造がある（図1-5）。Homogeneous構造は溝形成の際、SiOCH膜の加工を途中で止めるため、溝深さのバラツキや溝底のラフネスが大きいといった課題がある。一方、Hybrid構造ではVia層と配線層でSiOCH膜の組成が異なるため、溝加工において選択比が取りやすく、Homogeneous構造のような問題は発生しない。しかしながら、当然Hybrid構造の方が高コストである。どちらの構造を選択するかは、そのデバイスの要求Spec.次第である。ここではHomogeneous構造について、形成プロセス詳細を説明する（図1-6）。

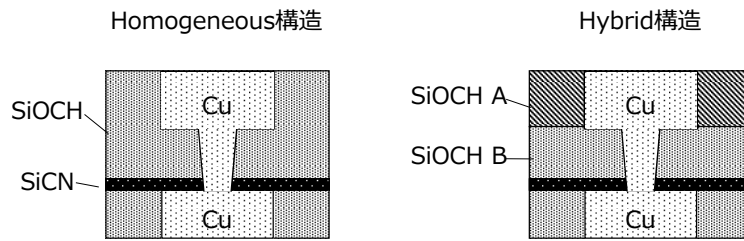


図 1-5 Homogeneous 構造と Hybrid 構造

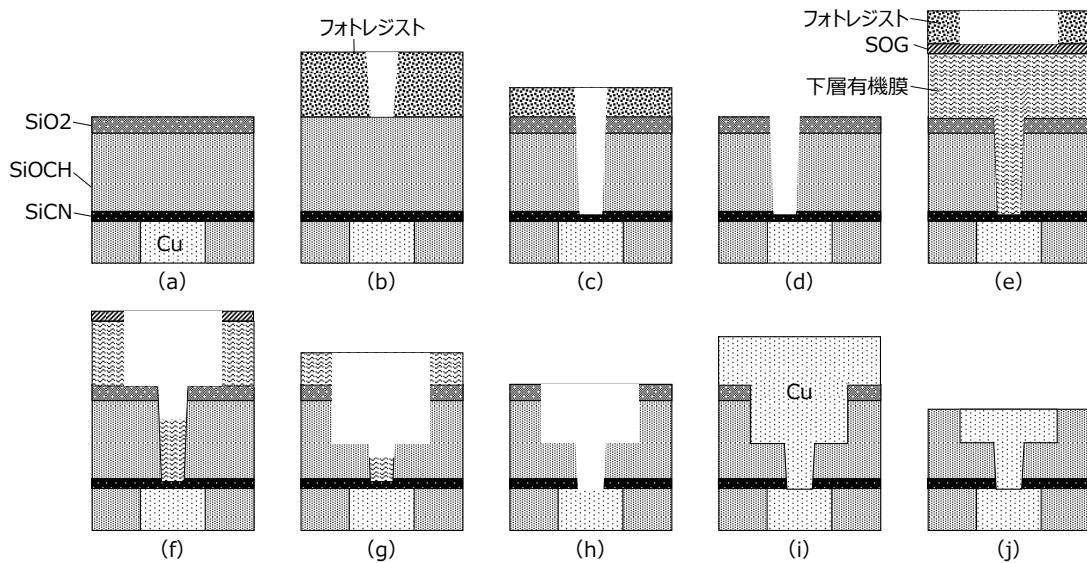


図 1-6 Homogeneous DD 構造形成フロー

まず下層配線上に SiCN などのストッパーレイヤーを成膜し、その上に SiOCH 膜と SiO₂ 膜を形成する (図 1-6(a))。次に SiO₂ 膜上にフォトレジストを形成し、ホールパターンをリソグラフィ法によって形成する (図 1-6(b))。その後、プラズマエッチングによって SiO₂ および SiOCH 膜にホールパターンを加工転写する (図 1-6(c))。残ったフォトレジストはアッシング法によって除去する (図 1-6(d))。次に、形成されたホールパターン内に反射防止膜 (Anti-reflected coat: ARC) などの下層有機膜を塗布法によって埋め込む。その上に Spin on glass (SOG) などの塗布型 Si 含有膜、およびフォトレジストを塗布し、フォトレジストに対して溝パターンをリソグラフィ法で形成する (図 1-6(e))。次にプラズマエッチングで SOG に溝パターンを加工転写する。続いて、同じくプラズマエッチングで下層有機膜に溝パターンを加工転写する。このと

き、ホール内の有機膜が除去されないようにする (図 1-6(f))。その後、下層有機膜をマスクとしてプラズマエッチングによって SiO_2 膜と SiOCH 膜に溝パターンを加工転写する (図 1-6(g))。最後にフォトレジストとホール内の下層有機膜をアッシング法によって除去する (図 1-6(h))。その後、形成された溝とホールパターンに対して、スパッタリング法により Ta、Ti、またはそれらの窒化物からなるバリアメタルを成膜し、その上にシード Cu を成膜する。次にメッキ法によって厚い Cu を成膜し、パターンを埋め込む (図 1-6(i))。最後にパターン上の余分な Cu と SiO_2 膜を Chemical Mechanical Polishing (CMP) 法で除去する (図 1-6(j))。以上の形成プロセスはホールパターンを先に形成することからビアファーストプロセスと呼ばれる。ホールパターンの形成と溝パターンの形成を逆にしたプロセスはトレンチファーストプロセスと呼ばれる。一般的にはビアファーストプロセスが選択される。

SiOCH 膜の加工にはフルオロカーボンガスが、マスク材料には有機膜が用いられる。このため、 SiOCH 加工中においてパターン側壁に形成されるフルオロカーボン膜の除去や、マスク材料としての有機膜の除去をおこなう必要がある。歴史的にこれら膜の除去には O_2 プラズマによるアッシング法が用いられる。しかし、 SiOCH 膜に対して O_2 プラズマを適用すると膜の誘電率が上昇する [12-19]。これは SiOCH 膜から C が脱離することが原因 [20,21]だとわかり、アッシングによる low-k 膜のダメージと呼ばれた。ポーラス SiOCH 膜の場合、 Si-CH_3 などの疎水基がヒドロキシ基に変質するため、空孔中に水分を吸着しやすくなる。結果として、さらなる誘電率の上昇を引き起こしたり、膜中の残留水分が配線金属の腐食を起こしたりするなどの深刻なトラブルをもたらす。このため、C が脱離したダメージ層を wet 洗浄にて除去することで対策をおこなう。ダメージ層の除去には一般的に希フッ酸 (diluted HF: dHF) 薬液が用いられる。これはダメージ層の組成が SiO_2 に近く、さらに、 SiOCH 膜が dHF に溶解しないためである [22]。しかしながら、トレンチパターン形成後における側壁のダメージ層が wet 洗浄にて除去されると、アンダーカットと呼ばれる形状異常を引き起こす。アンダーカットの程度が大きいと、バリアメタルやシード Cu がアンダーカット部分へ成膜されず、Cu の SiOCH 膜への拡散や、Cu 自身の埋め込み不良などの問題を引き起こす。以上のような各種不良を引き起こす

SiOCH 膜のアッシングダメージ抑制は BEOL 工程における最も重要な課題となった。

図 1-7 に IRDS が示すロジックデバイスの微細化トレンドを示す。メタル配線の最小 1/2 ピッチ寸法は 2020 年の 15nm 以降も微細化が続き、2028 年の 8nm になると予想されている。このような微細化によって SiOCH 膜のアッシングダメージの抑制が非常に重要になってくる。

	YEAR OF PRODUCTION	2020	2022	2025	2028	2031	2034
Logic	最小メタル 1/2 ピッチ (nm)	15	12	10	8	8	8
	構造	finFET	finFET	LGAA	LGAA	LGAA 3D	LGAA 3D
DRAM	最小1/2ピッチ (nm)	17.5	17	14	11	8.4	7.7
	セル構造	RCAT+Fin	VCT	VCT	VCT	VCT	VCT
Memory	3Dメモリ積層数	64-96	96-128	128-192	256-384?	384-512?	512+?

図 1-7 IRDS が示す各デバイスの微細化トレンド[10]

1.3 DRAM の微細化について

DRAM も微細化によって集積度を上げてきたが、現在、キャパシタおよび MOSFET とともに微細化が困難になってきている。

DRAM のメモリセルは記憶保持の役割を担う電荷蓄積用キャパシタとそれを選択するための MOSFET からなる。MOSFET のゲート電極にはワード線が、ドレインにはビット線が繋がり、その反対側にキャパシタが接続されている。書き込み時はゲートを ON しながらビット線に電圧を印加することで、キャパシタに電荷を蓄積している。反対に、読み出し時はゲートを ON した際にキャパシタからビット線に放電電流が流れ、その際の電圧変化を検知している（図 1-8）。また、キャパシタの蓄積電荷はゲート OFF 時もリーク電流によって減少するため、一定時間毎に書き直し（リフレッシュ）が必要である。

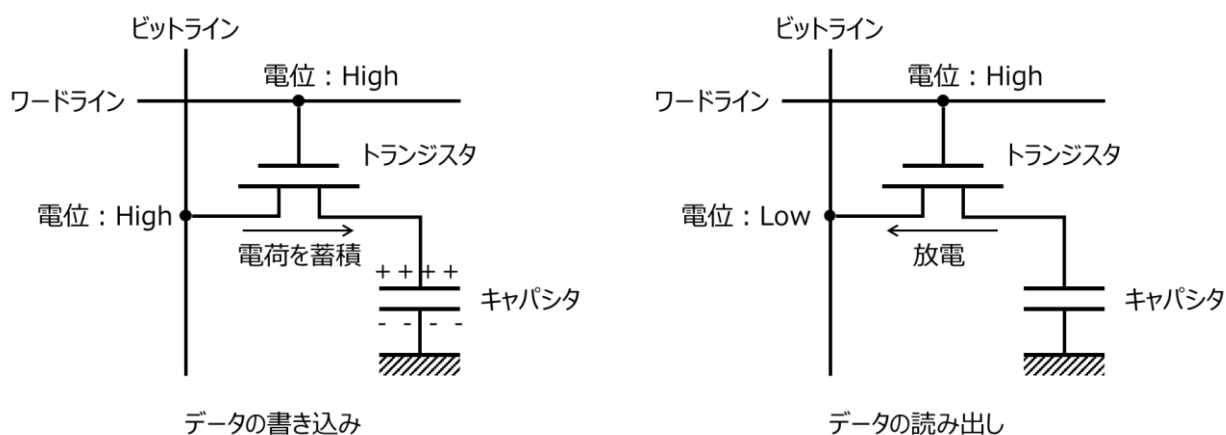


図 1-8 DRAM の動作原理

MOSFET を微細化した場合、ゲート長（チャンネル長）が短くなりリーク電流が増大する。これはキャパシタのリフレッシュ間隔が短くなり、待機時の消費電力増加に繋がるため望ましくない。このため、DRAM ではチャンネル長を確保するため、プレーナ型から埋め込みチャンネル型トランジスタ（**Recessed Channel Array Transistor** : RCAT）へ変化した。この変化は 2000 年頃に起こり、以降は RCAT 構造の改良で延命してきている。一方、キャパシタを微細化した場合は電荷蓄積量（静電容量）が減少する。電荷蓄積量が減少すると、信号が外乱に負けてしまう。静電容量はキャパシタを取り囲む絶縁膜の比誘電率とキャパシタ電極の面積に比例するため、絶縁膜への高誘電率材料（ Al_2O_3 、 HfO_2 、 ZrO_2 など）の導入とキャパシタ構造の高アスペクト化がおこなわれた。

しかしながら、近年は新たな高誘電率材料が見つからなくなったこと、高アスペクト構造の加工が非常に困難になったことから微細化は鈍化している。このため、DRAM ではメモリセル密度向上のために、微細化ではなくレイアウトに工夫を施している。一般に最小線幅の寸法を表すプロセスノードが 90nm 世代から 65nm 世代に移行する際に、メモリセルのレイアウトを変更し密度を約 1.33 倍に向上させた。最近ではチャンネルを基板に対して垂直に形成することで、ワード線とビット線の交点にキャパシタを配置した 3 次元構造（**Vertical Channel Transistor** : VCT）が提案されている。このレイアウトが実現すればメモリセル密度はさらに 1.5 倍に向上するとみられている。図 1-9 に DRAM 各構造の模式図を、図 1-7 に IRDS が示す DRAM のセル構造トレンドの予測を示す。ここからも DRAM は微細化に積極的ではなく、ロジックデバイスの微細化技術を流用していく様子が見える。

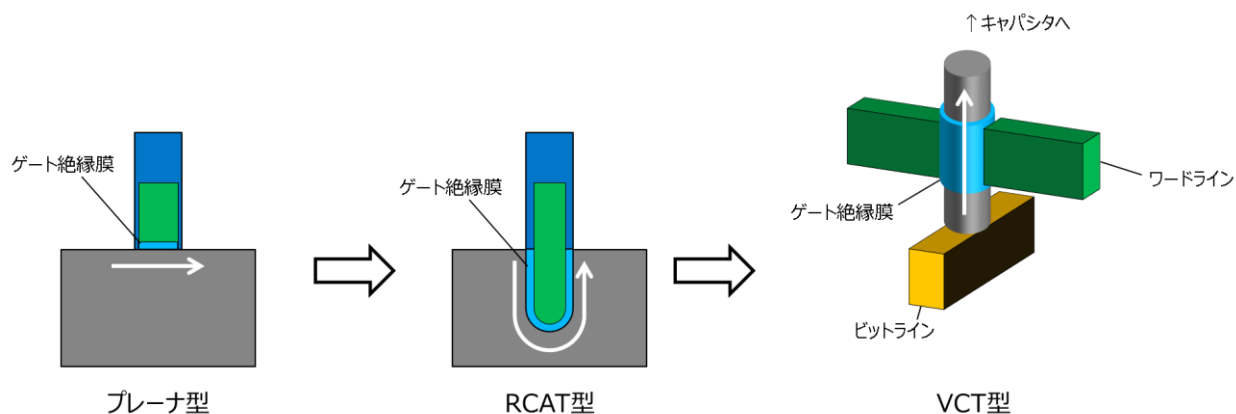


図 1-9 DRAM におけるセル構造の変化

1.4 フラッシュメモリの微細化について

フラッシュメモリはすでに微細化の限界を迎え、平面型から 3 次元構造に移行している。今後も微細化ではなく積層構造を増やすことで集積度の向上を図っていく。

平面型のフラッシュメモリは 4M ビットから開発された。その後継続的に微細化が行われ記録密度は向上していった[23]。しかしながら 2014 年頃に 15nm 世代の登場を最後に微細化の限界に達した。これは微細化による隣接メモリセル間の電氣的干渉の増大などが原因である。これにより、3 次元型構造に移行した[24]。3 次元型フラッシュメモリはコントロールゲート (CG) 層と (隣接する CG 層間の) 層間絶縁膜を縦に積層し、この積層膜に貫通孔をもうけ、貫通孔側壁にメモリセル層とチャネル層を形成している (図 1-10)。CG 層と層間絶縁膜のピッチは 2 次元型よりも緩いため隣接メモリセル間の電氣的干渉は問題とならない。結果として積層数を増すことで記録密度の拡大が可能である。一方で、積層膜に対して貫通孔を加工できるか否かが記録密度を決定する最も重要な要素の 1 つとなった。現在、すでに 96 層の製品が量産されているが、このときの積層膜厚さは 4000 nm を超え、そのアスペクト比は 40 を超える。IRDS の予想では 2031 年に 500 層以上に到達するとみられており (図 1-11)、フラッシュメモリにおける高集積度化の開発は微細加工技術開発から高積層加工技術開発へとシフトした。

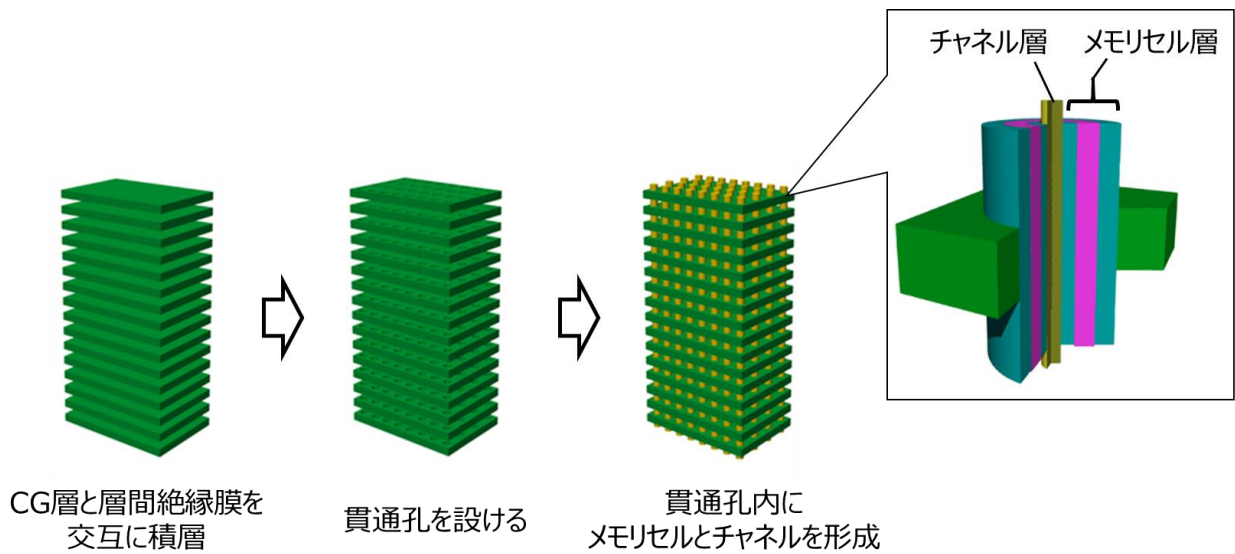


図 1-10 3次元フラッシュメモリのプロセスフローとメモリセル構造

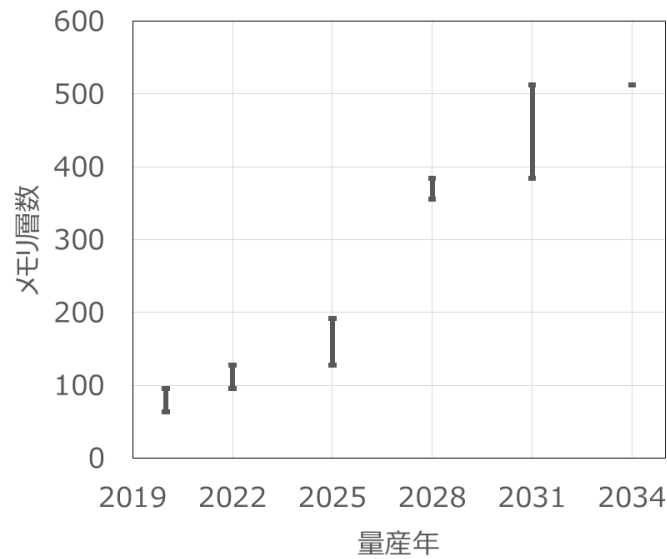


図 1-11 3次元フラッシュメモリの積層数
(IRDS2020 ロードマップ[10]より作成)

以上、3つのデバイスの現状からわかる通り、2次元方向への微細化はロジックデバイスの配線工程が主導し、DRAMが追従する形である。一方で、微細化は限界に達しつつあり、各デバイスともに3次元構造化が進んでいる。中でもフラッシュメモリは高積層化によって集積度向上をおこなっており、それによる新たな課題が出てきている。次に、現在の微細加工技術の状況と高積層加工技術の課題について説明する。

1.5 微細加工技術の状況

微細化をけん引しているプロセス技術はリソグラフィである。リソグラフィという言葉はもともと石版印刷などを意味するが、半導体製造技術においては光や電子線を利用し基板上に所望のパターンを転写することを指す。中でも紫外光によるパターン転写技術をフォトリソグラフィという。フォトリソグラフィは転写方法の違いで大きく2つに分かれ、感光部分が除去され感光していない部分がパターンとなるポジ型と、感光部分が残りパターンとなるネガ型がある。現在の半導体製造においてはポジ型が主流である。

図 1-12 にポジ型リソグラフィのフローを示す。まず、基板上に有機溶剤で溶かしたフォトレジストをスピン塗布する。その後、レジストを基板に密着させるため、100℃前後のベークをおこなう（プリベーク）。そして、レジストに紫外光を照射し、所望のパターンを転写する（露光）。次に、感光部分のレジストを薬液で除去（現像）、純粋洗浄（リンス）、最後に 200℃前後でベークをおこない基板との密着向上とエッチング耐性向上をおこなう（ポストベーク）。実際の半導体製造における露光ではフォトマスクで回折した光をレンズによって縮小し、フォトレジストへ照射する（図 1.10）。すなわち、この縮小量によってフォトリソグラフィの解像度が決まる。この解像度はレイリーの式（1.1）で表される[25]。

$$\text{解像度} = k_1 \frac{\lambda}{\text{NA}} \quad (1.1)$$

ここで λ は光の波長、NA (Numerical Aperture) はレンズの大きさを表す開口数、 k_1 は k_1 ファクタと呼ばれ、レジスト材料のコントラストなどリソグラフィのプロセス性能を意味する定数である。すなわち、解像度を上げるには、 λ を短波長化すること、レンズの NA を上げること、そして k_1 ファクタを小さくすることで実現される。このため、露光装置の波長は水銀ランプの g 線 ($\lambda = 436 \text{ nm}$) から i 線 ($\lambda = 365 \text{ nm}$)、エキシマレーザーの KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$)、ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$) と短波長化がすすめられた。短波長化によって光がマスクやレンズを透過するのが困難になり、ArF で限界を迎えた。一方、NA は図 1-13 に示すようにレンズの大きさを幾何学的に表したもので、式 (1.2) に示すように、基板面に結像する光線の開き角 (θ) およびレンズと基板間の媒質の屈折率 (n) で表される。

$$\text{NA} = n \sin \theta \quad (1.2)$$

レンズと基板間の媒質が空気の場合、 n は 1 なので、NA が 1 を超えるレン

ズを設計することができない。このため、レンズと基板間に水を浸した液浸露光装置が開発された。ArF 光に対する水の n は 1.44 なので、NA1.44 を超えるレンズを設計することはできず、レンズの製造限界等から NA1.35 となった。最後に k_1 ファクタはおよそ 0.3 であることから、光リソグラフィの限界は式(1)から 43 nm になる。ちなみにこの値は最小線幅（ハーフピッチ）を表す。一方で、ムーアの法則に沿った微細化は 43nm 以降も続いたが、ArF 液浸リソグラフィを超える EUV (Extreme Ultra-Violet) ($\lambda = 13.5$ nm) リソグラフィの開発が大きく遅れた。このため、ArF 液浸リソグラフィに付加プロセスをおこなうことで更なる微細化を達成してきた。それがダブルパターニング技術である。

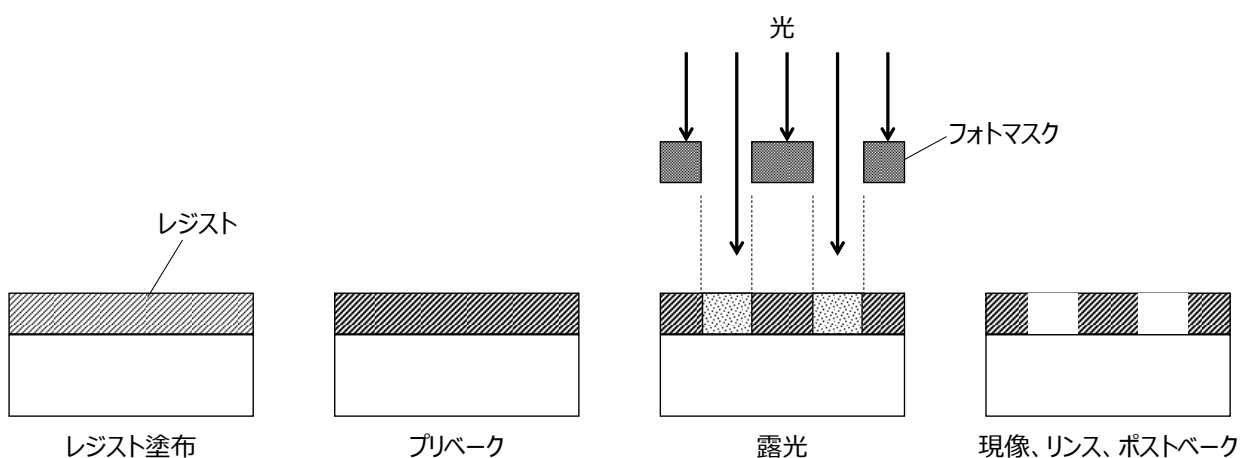
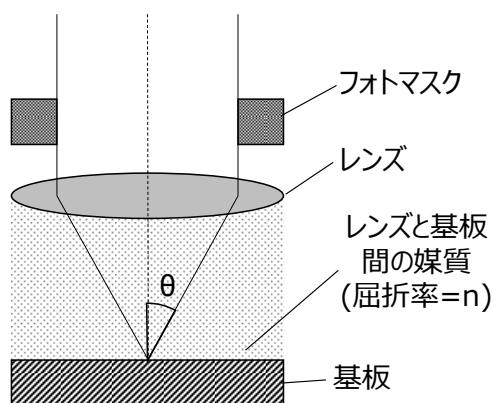


図 1-12 ポジ型リソグラフィのフロー図



$$NA = n \cdot \sin\theta$$

図 1-13 NA の定義

ダブルパターニング技術とはリソグラフィで形成されるパターンピッチを

1/2 に縮小する技術で、いくつかの方法がある。ここではフラッシュメモリの製造で一般的に用いられるスペーサープロセスについて説明する。図 1.14 にスペーサープロセスのフロー図を示す。はじめにリソグラフィによって形成したレジストパターンを等方的にエッチングし、寸法を 1/2 に縮小する。次にこれをマスクとして下地の被加工膜 1 を加工しパターン転写する。パターン転写された被加工膜 1 は芯材と呼ばれる。その後、フォトレジストを除去し、スペーサーと膜を芯材に対してコンフォーマルに形成する。続いて、スペーサー膜を均一にエッチングする。このとき芯材側壁のスペーサー膜は残る。その後、芯材を除去する。この時点でスペーサー膜のピッチは元のフォトレジストのピッチの 1/2 となっている。最後に、残ったスペーサー膜をマスクとして、下地の被加工膜 2 にパターンを加工転写することで完成する。また、被加工膜 2 に対して再度スペーサープロセスを実施すれば、さらにピッチは 1/2 とすることができる。このようにして、ArF 液浸リソグラフィは線幅 15 nm（ピッチ 30 nm）世代延命された（もしくはさらにそれ以上延命されうる）。

しかしながら、スペーサープロセスは工程数が多いため、製造コストの増大やプロセス変動の制御が困難になる。このため、より低コストで制御性のよいリソグラフィ手法が求められた。2018 年にはようやく EUV リソグラフィ装置が出荷され、現在ロジックデバイスの量産に適用されている。しかしながら、EUV リソグラフィ装置の初期導入コストが高価であること、またすでにデバイスの微細化限界に達していることからフラッシュメモリへの適用は難しく、ナノインプリントリソグラフィ（Nano-imprint Lithography：NIL）[26]や自己整合組織化リソグラフィ（Directed Self Aligned Lithography：DSAL）[27]といった低コストなリソグラフィ技術が必要とされている。

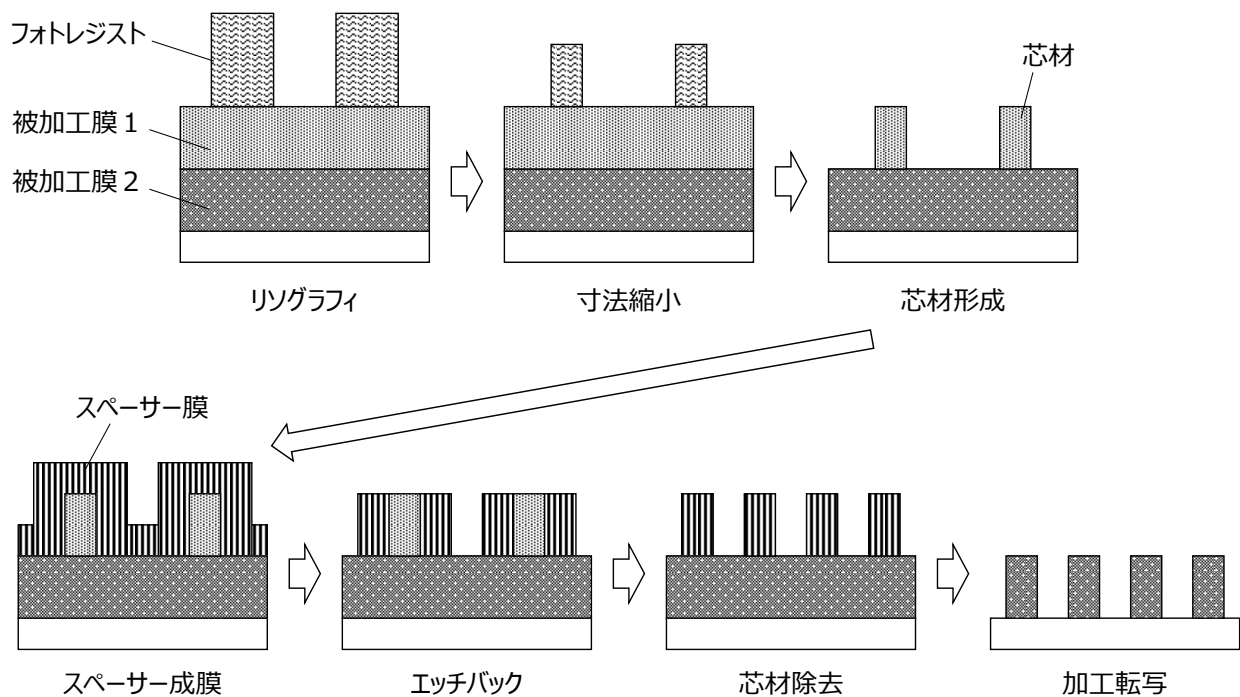


図 1-14 スペーサープロセスのフロー図

DSAL はブロックコポリマーの自己組織化を利用した周期的なパターン形成方法である。解像度がポリマー材料の構造で決まるためランダム欠陥は発生しない。また、EUV のような大掛かりな光源を必要としないため、装置コストが抑えられるというメリットがある。ブロックコポリマーとは 2 種類の異なるポリマー鎖（ポリマー A、ポリマー B）が化学結合したポリマー鎖である [28]。ブロックコポリマーが相分離すると、ポリマー A、ポリマー B の比率依存した様々なパターンが出現する。図 1-15 にポリマー比率によるパターンの違いを示す。ポリマー A がポリマー B に対して十分に短いとポリマー A からなる球体が整列する。ポリマー A が少し長くなるとシリンダー型となる。そして、ポリマー A とポリマー B が同じ長さのときパターンはラメラ型となる。また、ブロックコポリマーのサイズが大きいほど、パターンサイズは大きくなる。もしも、ブロックコポリマーでナノメートルオーダーの薄膜を形成し、相分離すれば、ナノメートルサイズのパターニングが可能になる。つまり、ポリマーの比率とサイズを制御することで所望のパターンが得られる。しかしながら、ただブロックコポリマーの薄膜を相分離するだけでは、ポリマーはランダムに相分離し、例えば（図 1-16）に示すようなスパゲッティ状のパターンとなる。このため、ポリマーの相分離を整列させるためのガイドパターンが必要である。ガイドは DSA パターンの位置制御にも利用される。このガイドパターンには物理的な段差を

利用したもの（Graphoepitaxy）や下地膜に表面エネルギーの異なるパターンニングを施したもの（Chemoepitaxy）がある。

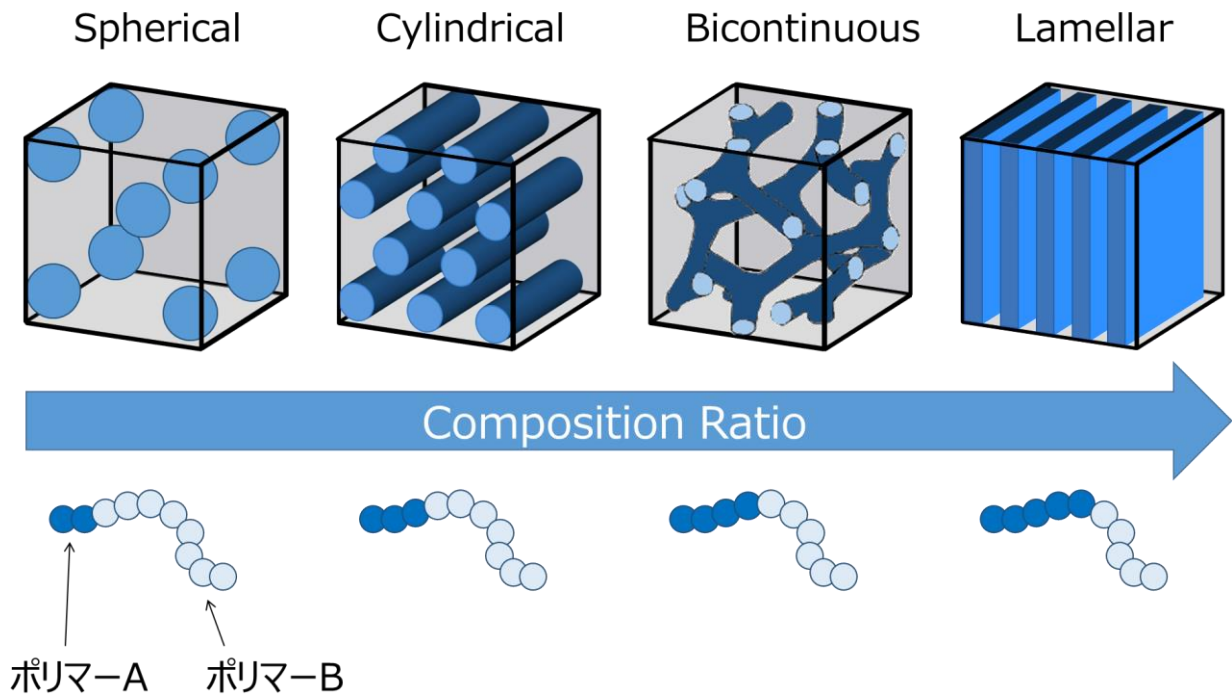


図 1-15 ポリマー比率によるパターンの違い

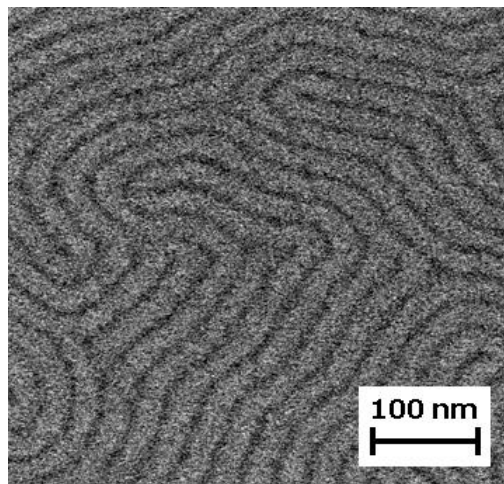


図 1-16 ランダムに相分離したスパゲッティ状パターンの平面図

相分離後のパターンはポリマーAとポリマーBが並んでおり、これのどちらかを選択除去することで下地加工のためのマスクとなる。この選択除去プロセスは現像と呼ばれている。現像には種々の方法があるが、一般的には次の2種類が主流である。つまり、UV照射後に薬液処理によって除去するウェット現像

と、プラズマを用いたドライ現像である。ウェット現像の選択比は高い[29]が、ラインアンドスペースパターンの DSAL でよく用いられるラメラ型ではパターンのアスペクトが高いため表面張力によるパターン崩壊の懸念がある[30,31]。一方、ドライ現像は選択比が低いものの、パターン崩壊の恐れはない。このため、高選択なドライ現像プロセスが求められている。

DSAL に利用できるブロックコポリマー材料については多くの報告があるが[32-36]、最もよく用いられる材料の一つに PS-b-PMMA (polystyrene block-poly(methyl methacrylate)) がある。PS-b-PMMA の現像では PS に対して選択的に PMMA を除去する。PS も PMMA も有機膜であり、このドライ現像では有機膜材料同士の選択エッチングが要求される。有機膜のエッチングレートは膜中の炭素と酸素の組成比に依存しており[37]、このことを利用したドライ現像プラズマが研究、開発されてきた[38-41]。Ting らはヘリコンプラズマを用いて対 PS の PMMA 選択比のガス種依存性を評価している[42]。これによると Ar、O₂、CF₄、CHF₃ およびこれらの混合ガスプラズマを評価した結果、Ar プラズマが最も選択比が高く 3.63 だったのに対し、それ以外のガスプラズマでは選択比が 2 前後だったと報告している。しかしながら、Ar プラズマは PS の変形を生じるため現像には適さないと結論している。Satake らは ICP を用いて、Ar プラズマによる PMMA エッチングを詳細に調べ、大気暴露時に PMMA 表面に吸着した O₂ がエッチングに寄与していると報告している[38]。また、彼らは吸着 O₂ がなくなると PMMA のエッチレートは低下し、結果的に対 PS 選択比が低下することを見つけている。この対策として、Ar プラズマに 1% の O₂ を添加することで PMMA を安定的にエッチングしながら、対 PS 選択比 4.2 のドライ現像を実現している。

一方、2020 年の IRDS によると、ラインアンドスペース (L/S) パターンへの DSAL の適用はハーフピッチ (ラインとスペースが 1:1 となるパターンのライン幅もしくはスペース幅のこと) が 14nm 以下の微細パターンにおいてオプションアイテムとして挙げられている[10]。ハーフピッチが 14nm の場合、相分離後のレジスト膜厚も 14nm となる。仮に上記 O₂/Ar プラズマによるドライ現像を適用した場合、現像後のレジスト膜厚は 10nm と非常に薄い。このため、より高選択なドライ現像プロセスの開発が非常に重要である。

1.6 高積層加工技術の課題

最初に 3 次元構造へ移行したフラッシュメモリのセルは主にチャージトラップ (CT) 方式が採用されている。これは非導電性のシリコン窒化膜を用い、膜中の欠陥準位に電子を捕縛するというものである。これはフローティングゲート方式のように隣接セル間で分断する必要がなくプロセスが容易なためである (図 1-17)。

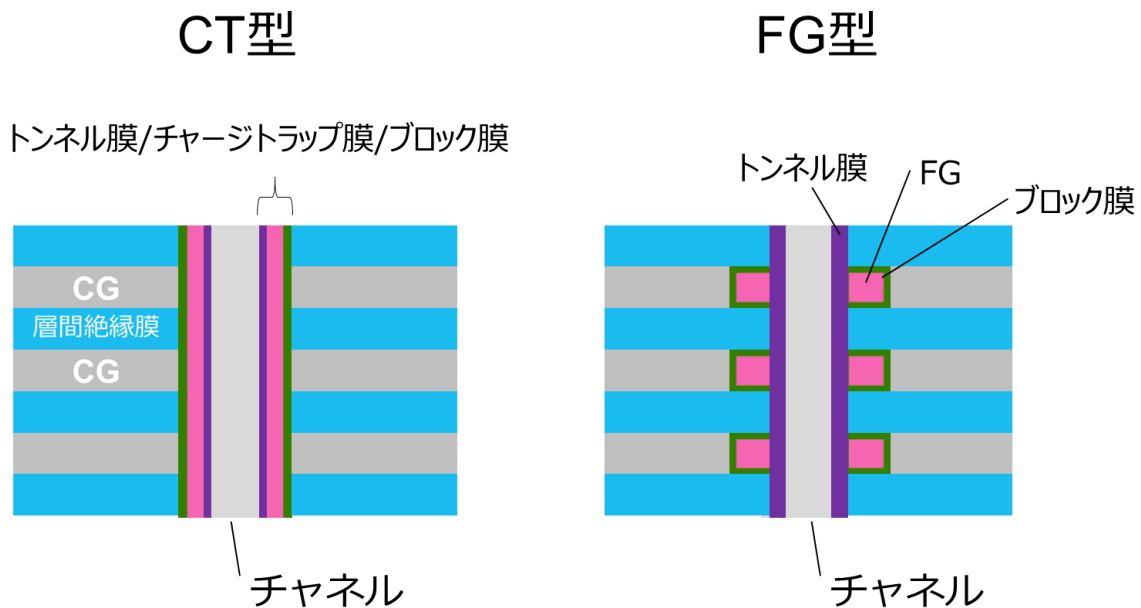


図 1-17 3次元構造のフラッシュメモリにおける、チャージトラップ (CT) 型とフローティングゲート (FG) 型

近年、3次元型フラッシュメモリの積層数は 100 層を超えており、今後も継続的に記録密度を上げるにあたり積層膜の成膜工程と貫通孔を形成するドライエッチング工程におけるスループットが課題となる。特にドライエッチング工程については積層数の増加による単純な処理時間増加だけでなく、アスペクト比増加によるエッチングレート低下現象が処理時間増加に大きな影響をおよぼしている [39,40]。このため、CG 層と層間絶縁膜を薄膜化し、積層数が増加しても総膜厚の厚膜化を緩やかにすることが検討されている。しかしながら、層間絶縁膜の薄膜化は隣接メモリセル間の電氣的干渉が増大することになる。このため、隣接メモリセルを物理的に分断するという要求がある。メモリセルの分断プロセスフローを図 1-18 に示す。まず、CG 層のプルバックし、その後ブロック膜と CT 膜をコンフォーマルに成膜する。続いて、層間絶縁膜の側壁に

形成されたブロック膜と CT 膜を横方向にエッチングする。そして、最後にトンネル膜を成膜する。

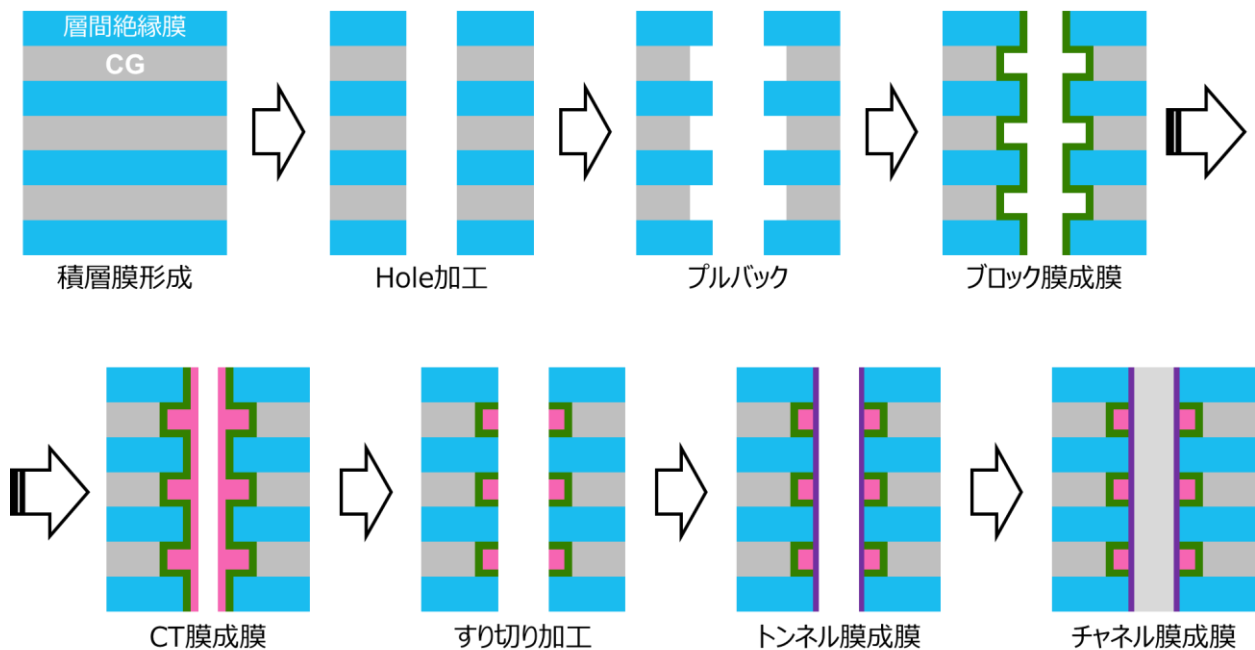


図 1-18 3次元構造のフラッシュメモリにおける、メモリセルの分断プロセスフロー

横方向エッチングには一般にウェットエッチングが用いられるが、薄膜であるメモリセル膜のエッチング量の制御性が難しいこと、 HfO_2 などの高誘電率膜のウェットエッチングは難しい材料が含まれること、エッチングレートのアスペクト依存性といった課題がある。そこで、高誘電率材料を始めとした様々な膜種を、パターンのトップ、ボトム、および面内方向に対して非常に均一に、かつ数 nm 単位のエッチング量を高精度に制御できる横方向エッチング技術が必要とされている。

1.7 本研究の目的

ここまで More Moore に沿って開発される半導体デバイスは微細化の限界に達しつつあることを述べた。これに伴い、半導体製造におけるプラズマプロセスへの要求も変化してきている。ここで、本研究が取り組む3つの課題について列挙する。①いまだ微細化が続いているロジックデバイスの BEOL 工程では寸法バラツキや層間絶縁膜のダメージがデバイス性能を左右するようになり、特に low-k 膜へのプラズマダメージが大きな課題となっている。②すでに微細

化限界に達し 3 次元構造へ移行したフラッシュメモリでは、高アスペクトパターン側壁膜を横方向にエッチングするという新たな要求が出てきている。③そして、EUV に代わる低コスト・低欠陥なリソグラフィ技術である DSAL は同族異種の有機膜同士で片方の有機膜だけを選択的にエッチングするという要求が出てきている。本研究ではこれら課題に対して、酸素含有プラズマを用いた解決方法を提示することを目的とする。

ここで先端 LSI 製造プロセスにおいて酸素含有ガス (O_2 、 CO_2 、 CO) プラズマが使われている工程について説明する。図 1-19 は SiO_2 膜にコンタクトホールを形成するときのプラズマエッチングフローを示す。まず、下地配線の上にストッパー層となる Si_3N_4 膜と SiO_2 膜をプラズマ CVD によって成膜する。その上に塗布型有機膜と塗布型酸化膜 (Spin On Glass: SOG) を成膜し、焼結する。さらに SOG の上にフォトレジストを成膜し、リソグラフィによってホールパターンを形成する (図 1-19(a))。フォトレジストをマスクとして SOG を CF_4 プラズマなどでエッチングし (図 1-19(b))、SOG をマスクとして塗布型有機膜を酸素系プラズマでエッチングする (図 1-19(c))。このとき、 O_2 プラズマを用いると、パターン形状が樽型 (Bowling 形状) となりやすい。これは O_2 プラズマから発生する O ラジカルが有機膜を等方的にエッチングするためである。このため、有機膜の側壁を保護する目的で CO を添加する。 CO プラズマから発生する C が側壁に付着することで、O ラジカルによる等方エッチングを抑制する効果がある。または、 O_2 プラズマの代わりに CO_2 プラズマを用いることがある。 CO_2 プラズマは O ラジカルが発生しにくいいため、単体でも Bowling 形状となりにくい。また、イオンによるエッチングの効果が大きい。次に塗布型有機膜をマスクとして SiO_2 膜を C_4F_8 などの CF 系プラズマでエッチングする (図 1-19(d))。このとき、対マスク選択比の向上、または下地 Si_3N_4 膜に対する選択比の向上を目的として CO を添加することがある。これは表面に形成される CF ポリマーの C 比率を上げることで、選択比を向上させている。最後にマスクである有機膜とパターン側壁や穴底に形成された CF ポリマーを除去するため、 O_2 プラズマによってアッシングする。 O_2 プラズマは O ラジカルによって有機膜や CF ポリマーを等方的にエッチングする傾向がある。このため、パターン側壁に形成された CF ポリマーを効率よく除去することができる。

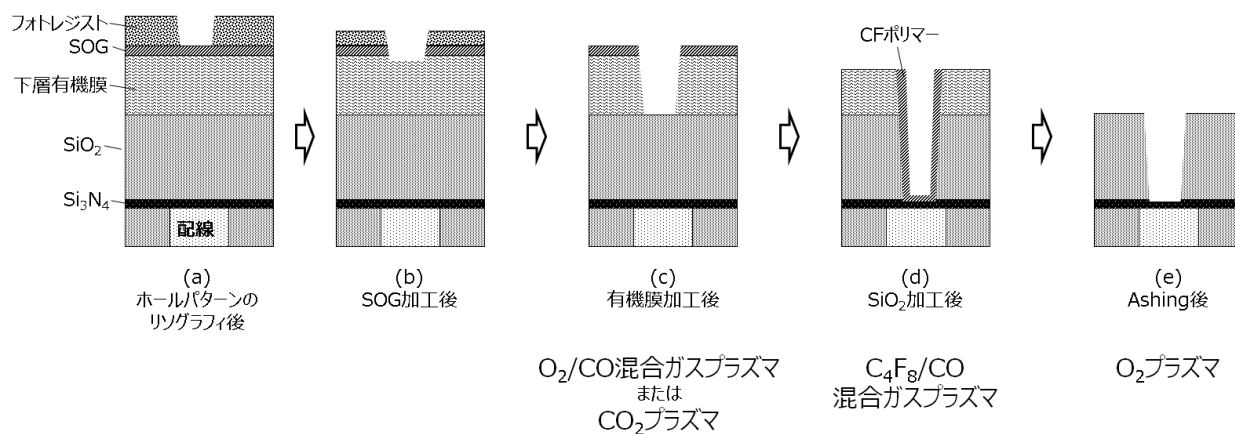


図 1-19 先端 LSI 製造プロセスにおける O_2 、 CO_2 、 CO ガスプラズマが使われる工程

以上のことから O_2 、 CO_2 、 CO ガスの特徴を次のようにまとめる。 O_2 はプラズマ化すると O ラジカルを発生し、その影響が等方的に拡散しやすい。一方で CO_2 のプラズマは O ラジカルが発生しにくく、イオンによる異方的なエッチングになりやすい。最後に CO はそれ単体では用いず、他のガスプラズマに添加することで C を供給するという特徴がある。この特徴は電子衝突電離断面積や解離断面積からも推測できる(表 1-1)。あくまでも代表的な断面積だけだが、この表から O_2 プラズマと CO プラズマは解離断面積が比較的大きいことがわかる。このため、これらプラズマはラジカルによる影響が強いのではないかと推測される。一方、 CO_2 プラズマは電離断面積が大きく、イオンによる効果が大きいだろうと推測される。

表 1-1 O_2 、 CO_2 、 CO の代表的な電子衝突電離断面積と解離断面積 [41]

	式	電子エネルギー (eV)	断面積 ($\times 10^{-18} \text{ cm}^2$)
電離	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	48.0	119.0
解離	$O_2 + e^- \rightarrow O + O + e^-$	48.5	53.4
電離	$CO + e^- \rightarrow CO^+ + 2e^-$	50.0	175.0
解離	$CO + e^- \rightarrow C + O + e^-$	48.5	75.6
電離	$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^+ + 2e^-$	50.0	194.0
解離	$CO_2 + e^- \rightarrow CO + O + e^-$	50.0	16.9

1.8 本論文の構成

本論文は 6 章から構成される。

第 2 章では本研究で用いたプラズマ源として特に RF (Radio Frequency) 周波数が 100 MHz の容量結合型プラズマ (Capacitively Coupled Plasma: CCP) 装置と、メカニズム解析のためのプラズマ解析手法および被加工膜表面の解析手法について概要を示す。

第 3 章ではロジックデバイス BEOL 工程における low-k 膜のプラズマアッシングダメージ抑制方法について議論する。誘電率 (k) 2.55 のポーラス SiOCH 膜を用いて、代表的なアッシングプラズマである O_2 プラズマ、 N_2/H_2 混合ガスプラズマ、そして CO_2 プラズマによるダメージ要因を切り分け、ダメージ発生メカニズムを明らかにする。さらに、ラジカルが少なく等方的なダメージが小さいと予想される CO_2 プラズマについて、プラズマ解析をおこなうことで更なる低ダメージプラズマ開発を検討する。

第 4 章では高アスペクトパターンの側壁に形成された High-k 膜である TiO_2 膜の高精度横方向エッチング技術について議論する。報告例の多い高温チャンバーを用いた熱を利用した原子層エッチングプロセスとは異なる、既存の室温チャンバーを用いた CF プラズマとアッシングプラズマのサイクルプロセスを提案する。このコンセプトは高アスペクトパターン側壁に形成した CF ポリマーをエッチングすることで深さ依存なく F ラジカル供給をおこなうことである。このため、等方的エッチングが期待できる O_2 プラズマを用いる。さらに、提案するサイクルエッチングのメカニズムを明らかにし、高アスペクトパターンへの適用可否を検証する。

第 5 章では DSAL における高選択ドライ現像プロセスについて議論する。ポリスチレン (polystyrene: PS) とポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate: PMMA) のブロックコポリマーを用いた DSAL について、両者の組成と構造の違いを利用したガスケミストリ設計を検討する。異なる 2 種類の有機膜の間で高い選択比を得るため、プラズマからの C の供給量を制御することが重要である。このため、C 供給に適した CO を用いる。さらに、エッチストップを回避するために材料表面状態の時間変化を詳細に解析し、それをガスケミストリへのフィードバックすることで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実証結果を報告する。

第 6 章では本研究の成果をまとめ、今後のプラズマプロセスに必要な研究の展望を示す。

参考文献

- [1] J. Bardeen and W. Brattain, *Phys. Rev.* 74, 230 (1948).
- [2] W. Shockley, *Bell System Technical Journal* 28 (3), 435 89 (1949).
- [3] J. S. Kilby, Pat 3138743 (USA) (1959).
- [4] R. N. Noyce, Pat 2981877 (USA) (1959).
- [5] J. A. Hoerni, Pat 3025589 (USA) (1959).
- [6] D. Kahng, Pat 3102230 (1960).
- [7] G. Moore, *Electronics*, 38 (8) (1965).
- [8] G. Moore, *IEEE speech text* (1975).
- [9] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. LeBlanc, *IEEE J. Solid State Circuits* SC 9 , 256 68 (1974).
- [10] IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) 2020
<https://irds.ieee.org/editions/2020>.
- [11] 河野照哉, *電気学会雑誌* 94 卷, 363 (1974).
- [12] Y. Li, I. Ciofi, L. Carbonell, N. Heylen, J. V. Aelst, M. R. Baklanov, G. Groeseneken, K. Maex, and Z. T}okei, *J. Appl. Phys.* 104, 034113 (2008).
- [13] K. Yonekura, S. Sakamori, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara, and M. Yoneda, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 22, 548 (2004).
- [14] Y. H. Wang, R. Kumar, X. Zhou, J. S. Pan, and J. W. Chai, *Thin Solid Films* 473, 132 (2005).
- [15] J. N. Sun, D. W. Gidley, Y. Hu, W. E. Frieze, and E. T. Ryan, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1447 (2002).
- [16] K. Takeda, Y. Miyawaki, S. Takashima, M. Fukasawa, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori, *J. Appl. Phys.* 109, 033303 (2011).
- [17] M. Chaudhari and J. Du, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 061302 (2012).
- [18] M. Kuo and G. S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Technol. B* 28, 1104 (2010).
- [19] S. Xu et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 156 (2007).
- [20] K. Yonekura, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara, and K. Tsujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 44, 2976 (2005).
- [21] O. Louveau, C. Boursot, A. Marfoure, I. Kalinovski, J. Su, G. Hills, and D. Louis, *Microelectron. Eng.* 73, 351 (2004).
- [22] Q. T. Le, M. R. Baklanov, E. Kesters, A. Azioune, H. Struyf, W. Boullart, J. J. Pireaux, and S. Vanhaelemeersch, *Electrochem. Solid State* 8, F21

(2005).

- [23] 土屋 憲司、映像情報メディア学会誌 Vol. 60 No.1, 20 (2006)
- [24] 田中 啓安、青地 英明、仁田山 晃寛、東芝レビュー Vol. 63 No.2, 28 (2008)
- [25] 東木 達彦、大西 廉伸、東芝レビュー Vol. 67 No.4 2 (2012)
- [26] S. Inoue, Journal of the Japan Society for Precision Engineering Vol. 86 No4, 241 (2020).
- [27] J. Y. Cheng, C. T. Rettner, D. P. Sanders, H. C. Kim, and W. D. Hinsberg, Adv. Mater. 20 3155 (2008).
- [28] K. Asakawa, and T. Hiraoka, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 6112 (2002).
- [29] H.-C. Kim, X. Jia, C. M. Stafford, D. H. Kim, T. J. McCarthy, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, Adv. Mater. 13, 759 (2001).
- [30] C. T. Black, K. W. Guarini, K. R. Milkove, S. M. Baker, T. P. Russell, and M. T. Tuominen, Appl. Phys. Lett. 79, 409 (2001).
- [31] H.-Y. Tsai, H. Miyazoe, S. Engelmann, B. To, E. Sikorski, J. Bucchignano, and D. Klaus, J. Vac. Sci. Technol. B 30, 06F205 (2012).
- [32] H.-C. Kim, S.-M. Park, and W. D. Hinsberg, Chem. Rev. 110, 146 (2010).
- [33] D. J. C. Herr, J. Mater. Res., 26, 122 (2011)
- [34] D. P. Sanders, J. Cheng, C. T. Rettner, W. D. Hinsberg, H.-C. Kim, H. Truong, A. Friz, S. Harrer, S. Holmes, and M. Colburn, J. Photopolym. Sci. Technol. 23, 11 (2010).
- [35] L. Sundstrom, L. Krupp, E. Delenia, C. Rettner, M. Sanchez, M. W. Hart, H.-C. Kim, and Y. Zhang, Appl. Phys. Lett. 88, 243107 (2006).
- [36] C.-C. Liu, C. J. Thode, P. A. R. Delgadillo, G. S. W. Craig, P. F. Nealey, and R. Gronheid, J. Vac. Sci. Technol. B 29, 06F203 (2011).
- [37] H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi: J. Electrochem. Soc. 130, 143 (1983).
- [38] M. Satake, T. Iwase, M. Kurihara, N. Negishi, Y. Tada, and H. Yoshida, J. Micro/Nanolithogr., MEMS, MOEMS 12, 041309 (2013).
- [39] S. Park, H. Kim, S. Yang, S. Cho, J. Min, Y. Kim, S. Chung, and K. Shin, Proc. of 40th Dry Process Symp., 292 (2018).
- [40] T. Iwase, Y. Kamaji, S. Y. Kang, K. Koga, N. Kuboi, M. Nakamura, N. Negishi, T. Nozaki, S. Nunomura, D. Ogawa, M. Omura, T. Shimizu, K. Shinoda, Y. Sonoda, H. Suzuki, K. Takahashi, T. Tsutsumi, K. Yoshikawa, T. Ishijima, and K. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 58, SE0802 (2019).

- [41] J. W. McConkey, C. P. Malone, P. V. Johnson, C. Winstead, V. McKoy, and I. Kanik, *Physics Reports* 466, 1 (2008).

第 2 章 プラズマ及び各種分析手法

2.1 プラズマエッチングとは

プラズマエッチングとはドライエッチングとも言われ、半導体デバイスの製造プロセスにおいてリソグラフィ技術と並んでパターン形成の核となる技術である。初期の半導体デバイスの製造においてはウェットエッチングがパターン形成を担っていたが、1970年代に入ってからプラズマエッチングに置き換わっていった。これはウェットエッチングが等方的エッチングであるがために必然的に大きな寸法変換差が生じ、微小なパターン形成ができなくなったためである。これに対して、プラズマエッチングは異方的エッチングが可能であることから、幅広く使われることになった。

プラズマとは[1,2,3,4]、固体、液体、気体に次ぐ第 4 の状態であり、自由に運動する正の荷電粒子と負の荷電粒子が空間中で共存し、かつその空間全体としては電氣的に中性を保っている状態をさす。1928年に Langmuir が初めて命名した。正の荷電粒子は正イオンであり、負の荷電粒子は電子と負イオンである。プラズマはガスを満たした低圧真空容器内で高周波電力を用いてグロー放電をおこなうことで生成できる。容器内に導入したガスはプラズマ化されることでガス分子の内部エネルギーを高めることができる。これによって、本来なら化学反応を起こさないようなガスも活性化し、被加工物との反応性を高めることが可能となった。この方法が半導体デバイスへの製造工程へ適用されたのは 1966年の S. M. Irving が有機系樹脂からなるフォトレジスト膜の除去を示したことに始まる[5]。その後、同じく 1960年代に Si のプラズマエッチングも検討がはじまり、1973年には Si 化合物のエッチング工程に適用がはじまった[6]。現在の半導体デバイス製造プロセスにおいては、Si や Si 加工物 (SiO₂、Si₃N₄、SiCN など) をはじめとしてほとんどすべての材料 (有機膜、Al、W、Ti、Ta、またはこれらの化合物など) のパターンニングにプラズマエッチングが用いられている。

2.2 プラズマエッチングの要素

基板に対してプラズマプロセスをおこなうとき、空間的に次の 3 つに分けて考えることができる[7,8,9,10,11]。①プラズマ装置、②真空容器に導入したガスの解離・電離、そして③基板に入射する各種粒子と被加工膜との表面反応である。まずここでは①プラズマ装置の概観を述べる。

プラズマエッチングに用いられるプラズマ方式は高周波やマイクロ波を励起源とした低圧グロー放電が用いられている。高周波放電では目的に応じて様々な周波数（数 100kHz ～ 数 100MHz）が選ばれるが、マイクロ波放電では 2.45GHz が一般的である。これら高周波またはマイクロ波放電においては、振動電界によって電子がエネルギーを受け取り、加速した電子が真空容器内に導入されたガス分子に衝突する。電子のエネルギーがガス分子の電離電圧以上を有していれば、ガス分子の電離がおこり放電が維持される。これは直流放電と比較して、低いガス圧力でも放電を維持できる、また電極が誘電体材料で覆われていても放電を維持できる、という 2 つのメリットがある。特に後者の特徴により、SiO₂ など絶縁体材料のエッチングが可能となった。次に、この真空容器内部を空間的に眺める。

図 2-1 に平行平板型 RIE 装置の断面模式図を示す。対向する 2 つの電極の片方（この場合上部天板）は接地され、もう片方はブロッキングコンデンサを介して高周波電源が接続されている。この装置はキャパシタのような構造をしていることから容量結合型プラズマ（Capacitively Coupled Plasma : CCP）と呼ばれる。基板は電極を兼ねたステージ上に置かれ、プロセスガスは天板から導入される。導入されたガスは基板電極周囲から排気される。コンダクタンスバルブで排気量を調節し、チャンバー内の圧力を数 Pa ～ 数十 Pa に保って高周波電力を印加し、チャンバー内にプラズマを生成させる。プラズマ中では電子やイオンといった荷電粒子が電界によって加速されるが、イオンに比べて質量の小さい電子は加速されやすく、チャンバー壁面で消滅しやすい。このため、プラズマは常に電子が不足し、正に帯電した状態をとる。このときの電位をプラズマ電位（plasma potential : V_p ）という。一方、基板の載った電極（以降、下部電極とよぶ）はブロッキングコンデンサを持つため、流入する時間平均の電流値はゼロである。すなわち、下部電極に流入する電子フラックス（正確には電子 + 負イオンのフラックス）と正イオンのフラックスは等しい。このため、質量の軽い電子の流入を抑制し、かつ正イオンの流入を促すため、下部電極は負に帯電する。このときの電位を自己整合電位と呼び V_{dc} で表す。ここで、プラズマ中（プラズマ電位を持つ空間）から電極までの間に電子とイオンの密度が異なるシースと呼ばれる領域が形成される。プラズマ中は等電位であるため正イオンも自由に熱運動をしているが、シースに到達した（プラズマ端に到達した、ともいえる）瞬間に V_{dc} でもって電極に向かって加速される。加速した正イオンはやがて基板に衝突し、そこでエッチング反応を促進させる。シース

領域の厚さはおおまかに 0.1～5mm 程度であり、数 Pa 程度の低圧であればシース内での正イオンとガス分子の衝突は無いものとして考えられる。このため、シース端が基板に対して平行であれば、正イオンは基板に対して垂直に入射すると考えることができる。これがプラズマエッチングで異方的エッチングが達成可能な理由である。なお、プラズマとシースとの間に明確な境界があるわけではなく、かつシースの定義についても議論が多い。このため、これら詳細については別紙に譲る [12]。次にプラズマの特性に大きく影響する高周波電界の周波数について概要を述べる。

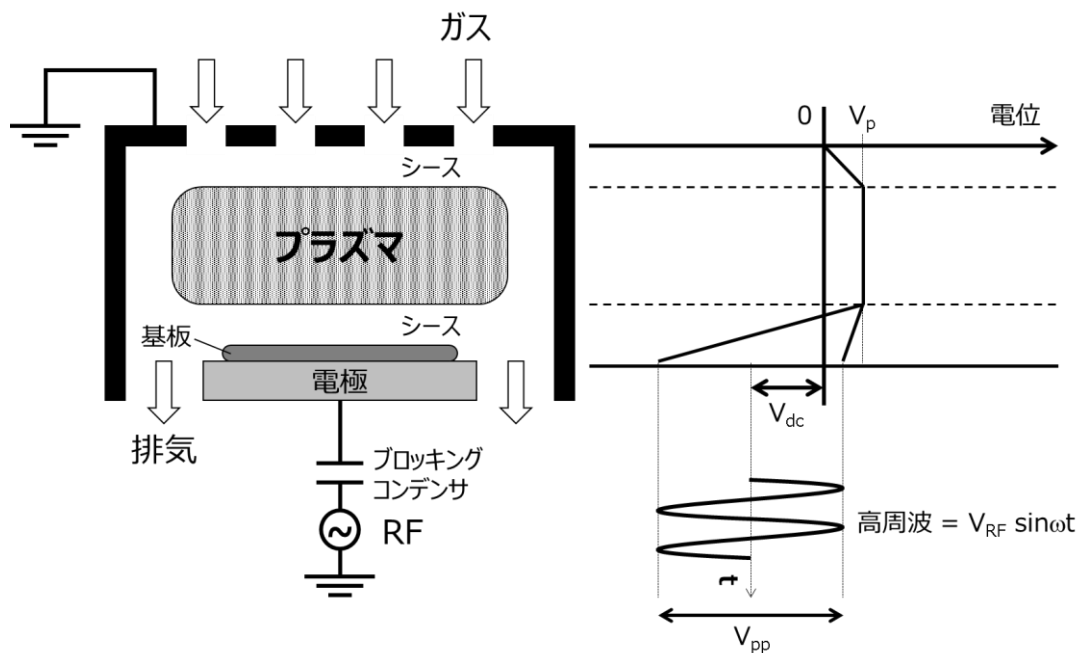


図 2-1 平行平板型 RIE 装置の断面模式図

半導体デバイスの製造にプラズマエッチングが使われだした頃は 13.56 MHz の単周波によるプラズマ生成装置がよく用いられた。現在では目的に応じて様々な周波数（数 100kHz ～ 数 100MHz）が選ばれ、かつ 2 つ以上の高周波を重畳することが一般的である。これは片方の高周波でプラズマ生成を制御し、もう片方の高周波でイオンエネルギーを制御することを目的としている。

まず、プラズマ生成の制御について周波数の依存性を考えてみる。CCP では、印加した高周波電界で電離を起こすメカニズムとして 2 つある。一つは電極から放出された 2 次電子がシース電界で加速されプラズマに飛び込むもの（ γ 放電）、そしてもう一つが統計的加熱（stochastic heating）による放電（フェル

ミ加熱) である。ここで、統計的加熱とは高周波電界でシースが振動することで起こる。振動速度を $\omega = \omega_0 \sin \omega t$ と置いたときに電子が受け取る平均パワー密度 P_{stoc} は次のように表される。

$$P_{stoc} = \frac{1}{2} m_e \omega_0^2 n_e \langle v_e \rangle \quad (2.1)$$

ここで、 m_e と n_0 は電子の質量と密度であり、 $\langle v_e \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m_e} \right)^{\frac{1}{2}}$ は電子の平均熱速度である。したがって、統計的加熱で電子が受け取るパワーは ω^2 に比例して増加することがわかる。すなわち、 V_{RF} が一定であれば、周波数が高いほどプラズマ密度が増加すると言える。このため、プラズマ生成を制御する周波数には 13.56MHz よりも高い周波数 (100MHz、60MHz、40MHz など) が用いられている。

次にイオンエネルギーの制御について周波数の依存性を考えてみる。先に V_{dc} の発生メカニズムについて述べたが、イオンがシースで加速される際には時間変化する電圧によって時間変調を受ける。すなわち、イオンがシースを通過する間に加速される度合いは、シース電圧、シース厚さ、周波数、イオンの質量、イオンがシースに突入するタイミングなどによって変化する。結果としてイオンのエネルギーは分布を持つことになり、その分布のことをイオンエネルギー分布関数 (ion energy distribution function: IEDF) と呼ぶ。通常印加される高周波は三角関数で与えられ、分布は 2 つのピークを持つことが多い (図 2-2)。イオンの平均エネルギー $\bar{\varepsilon}$ はプラズマ電位 V_p と V_{dc} の差として表され、

$$\bar{\varepsilon} = e(V_p - V_{dc}) \quad (2.2)$$

となる。 $V_{dc} > V_p$ の場合、 $(V_p - V_{dc})$ はほぼ $\frac{V_{dc}}{2}$ に等しく、入射するイオンの平均エネルギーは $\frac{V_{dc}}{2}$ 程度になる。高周波の三角関数が $V_{RF} \sin \omega t$ のように与えられる場合、IEDF は $f(\varepsilon)$ は

$$f(\varepsilon) = \frac{\Gamma_i}{\omega \Delta \varepsilon} \left[1 - \left(\frac{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})}{\Delta \varepsilon} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

となる。このとき、

$$\Delta \varepsilon = \frac{2eV_{RF}}{3\omega d} \left(\frac{2\bar{\varepsilon}}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

と表せる [13]。ここで、 e は電子の電荷、 d はシース厚さ、 m_i はイオンの質量である。式 (2.4) からイオンエネルギーの分布は周波数 ω に逆比例して広がるため、低い周波数を用いると、高いイオンエネルギーが得られる。このため、

イオンエネルギーを制御する周波数にはプラズマ生成を制御する周波数よりも低い周波数（27 MHz、13.56 MHz、2 MHz、0.4 MHz など）が用いられている。

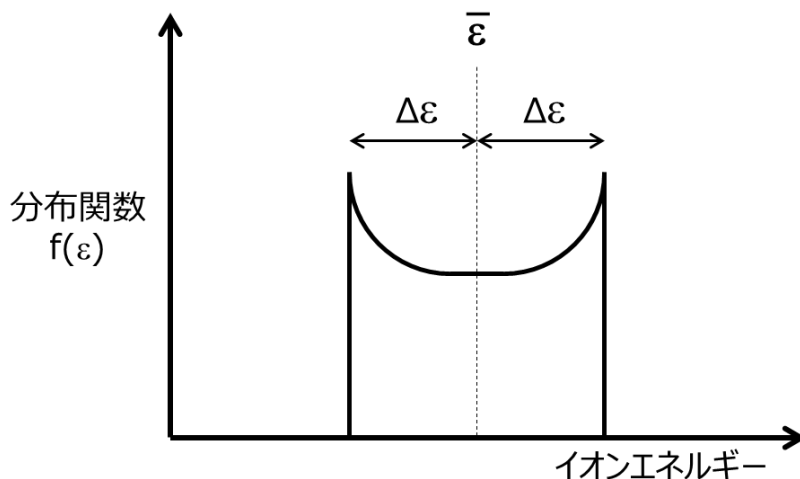


図 2-2 イオンエネルギー分布関数

実際に 2 つの周波数を用いて、プラズマ密度とイオンエネルギーの独立制御に関する報告はいくつかある [14,15]。例えば Kojima らは、100MHz と 3.2MHz の高周波電力を下部電極から重畳印加し、プラズマ制御範囲の拡大について報告している。13.56MHz の単周波では V_{dc} とプラズマ密度が同時に変化してしまう一方で、2 周波重畳印加の場合、低密度領域と高密度領域のそれぞれにおいて、プラズマ密度を一定に保ちながら V_{dc} を自由に制御できることを示している。

2.3 プラズマと表面の相互作用

次に、この節では③基板に入射する各種粒子と被加工膜との表面反応の概観を述べる [16]。エッチングに関わる表面反応は次の 4 つが考えられる

① 中性ラジカルと熱による化学反応

熱エネルギーによって表面に吸着した反応性ラジカルと被加工膜が化学反応を起こし、蒸気圧の高い反応生成物（表 2-1）となって揮発する。

② イオン衝撃によるスパッタリング

十分な運動エネルギーを持ったイオンが被加工膜に衝突し、被加工膜の原子あるいは被加工膜の原子とイオンが結合した分子が放出される。

③ イオンとラジカルによるイオンアシスト反応

イオン衝撃によって、表面に吸着したラジカルと被加工膜との化学反応が促進し蒸気圧の高い反応生成物となって揮発する、あるいは自発的に生じた反応生成物の揮発が促進される。

④ ポリマー堆積

基板表面との反応性が無いラジカル種が表面に吸着、重合することで基板表面に重合膜を形成する。

ここで、①は中性ラジカルによる熱的な化学反応であるため、十分な材料選択性を有する。しかしながら、基板表面に等方的に入射する中性ラジカルによる反応のため、エッチング反応も等方的となる。横方法エッチングには有用だが、一般的にプラズマエッチングに要求される形状の異方性は得られない。これに対して、基板表面にほぼ垂直入射するイオンの物理的作用が関与する反応である②、③では、表面がこのイオン入射方向に沿ってエッチングされるため、異方的な形状が得られる。しかし、同じ運動エネルギー、同じ質量のイオン入射を考えたとき、そのエッチング収量（入射イオン1個当たり脱離する基板原子数）は③イオンアシスト反応の方が②物理的・化学的スパッタリングよりも10倍程度大きい。さらに、③イオンアシスト反応は化学反応であるため、材料選択性についても②物理的・化学的スパッタリングよりも優れている。すなわち、③イオンアシスト反応が反応性ガスプラズマによるエッチングにおいて最も重要な表面反応であると言える。ちなみに、④ポリマー堆積はパターン側壁にも起こりうる。このように側壁で形成されるポリマー堆積膜は中性ラジカルや斜め入射イオンによる側壁アタック効果を抑制する。これによって、形状異方性の精度が向上したり、テーパーエッチング形状を達成したりできる。さらには材料選択的にパターン底部やレジスト表面に堆積したポリマー膜はイオン入射の効果を抑制し、材料選択性に寄与する。次節では一般的なプラズマエッチングにおける主な反応であるイオンアシスト反応について述べる。

表 2-1 反応生成物とエッチングガスの沸点 [23]

化学式	沸点(°C)	化学式	沸点(°C)
BCl ₃	12.6	SiCl ₂ F ₂	- 32.0
CO	- 191.5	SiBr ₃ Cl	127.0
CO ₂	- 78.4	SiCl ₃ F	12.2
Cl ₂	- 34.0	SF ₆	- 63.8
H ₂	- 252.8	TiF ₃	1400
HBr	- 66.3	TiF ₄	284(昇華)
N ₂	- 195.7	WCl ₆	346.7
N ₂ O	- 88.4	WF ₆	17.0
NF ₃	- 128.7	CF ₄	- 128.0
SiBr ₄	154	CHF ₃	- 82.1
SiCl ₄	57.6	CH ₂ F ₂	- 51.7
SiF ₄	- 86.0	c-C ₄ F ₈	- 5.9
SiF ₃ Cl	- 70.0	CH ₄	- 161.4

2.4 イオンアシスト反応

イオンアシストエッチングの基本モデルは Coburn 等 [16]により 1979 年に XeF₂ ガスを用いた実験により提案されている。このモデルでは XeF₂ は Si 表面で解離的に化学吸着し、2 個の独立した F 原子を残して Xe 原子は脱離する。この F 原子は特別に外部からエネルギーを与えなくても、室温で Si と反応しエッチングが行われるが、さらに吸着した F 原子に Ar⁺イオンを照射するとエッチング速度は急激に増大し、その値は Ar⁺イオンによるスパッタエッチング速度と F 原子による自発的エッチング速度との和の約 25 倍にもなる。化学的反応が関与するイオンアシストエッチングは、反応種の吸着、イオン衝撃による励起、反応、反応生成物の脱離の順に進む。

イオンアシスト反応は、パターン底部にイオンの照射を受けることでイオンの入射方向に沿ってエッチングが進行する。イオンによる垂直方向のエッチング速度を R_v、中性ラジカルなどによる横方向の速度を R_hとし、R_v>R_hとなるとき、エッチング形状の異方性が得られる。イオンアシスト反応によるエッチング速度は、一般に

$$R = f(\Gamma_n, \Gamma_{ion}, E_{ion}, E_{th}, T_s) \quad (2.5)$$

と表すことができる。ここで Γ_n 、 Γ_{ion} はそれぞれ基板表面に入射する中性ラジカルとイオンのフラックス、 E_{ion} はイオンの入射エネルギー、 E_{th} は反応に関わるイオンエネルギーの閾値、 T_s は基板表面温度である。

また、 Γ_s をエッチングにより表面から揮発する基板原子のフラックス、 ρ_s を基板の原子密度とすると、エッチング速度 R は

$$R = \frac{\Gamma_s}{\rho_s} \quad (2.6)$$

となる。次にこれを入射イオン 1 個当たりのエッチング収量 $Y = \frac{\Gamma_s}{\Gamma_{ion}}$ との関係で考えてみる。Gray 等は F 原子と Ar⁺イオンのビーム実験で得た Si および SiO₂ エッチング収量は $(E_{ion}^{1/2} - E_{th}^{1/2})$ に比例すると報告している [17]。そこで簡略化してエッチング収量 Y が $E_{ion}^{1/2} - E_{th}^{1/2}$ と中性ラジカルの表面被覆率 Θ ($0 < \Theta < 1$) に比例すると仮定すれば、(2.6) 式は次のように表される。

$$R = \frac{\Gamma_s}{\rho_s} = Y \frac{\Gamma_{ion}}{\rho_s} = a\Theta\Delta\Gamma_{ion} \quad (2.7)$$

ここで、 a は定数を表す。

同様に、エッチング速度 R を中性ラジカルフラックス Γ_n の観点から考えてみる。入射ラジカル 1 個あたりのエッチング収量を $P = \frac{\Gamma_s}{\Gamma_n}$ とする。P は入射する中性ラジカルがイオンアシスト反応に寄与する確率、すなわち反応性付着確率を表している。仮に、P が被加工材料表面における清浄な表面の割合 $(1 - \Theta)$ に比例するとしたら、(2.7) 式は次のようになる。

$$R = \frac{\Gamma_s}{\rho_s} = P \frac{\Gamma_n}{\rho_s} = bS_0(1 - \Theta)\Gamma_n \quad (2.8)$$

ここで b は定数を、 S_0 は中性ラジカルの清浄表面への付着確率を示す。式 (2.7) と (2.8) よりエッチング速度 R と中性ラジカルの表面被覆率 Θ を求めると、次式が得られる。

$$R = \frac{a\Delta\Gamma_{ion}}{1 + a\Delta\Gamma_{ion}/bS_0\Gamma_n} \quad (2.9)$$

$$\Theta = \frac{1}{1 + a\Delta\Gamma_{ion}/bS_0\Gamma_n} \quad (2.10)$$

表面反応層を形成する中性ラジカルの供給が十分に表面の吸着サイトが中性ラジカルで十分に覆われているとき、式 (2.10) $\Theta \sim 1$ であり、 $a\Delta\Gamma_{ion} \ll bS_0\Gamma_n$ とな

る ($\Gamma_{ion} \ll \Gamma_n$)。このとき、式 (2.9) よりエッチング速度は

$$R = a\Delta\Gamma_{ion} \quad (2.11)$$

となり、エッチング速度は入射イオンのフラックスで決まる。

一方、中性ラジカルの供給が不十分で、表面に吸着する中性ラジカルが不足しているとき、式 (2.10) $\Theta \sim 0$ であり、 $a\Delta\Gamma_{ion} \gg bS_0\Gamma_n$ となる ($\Gamma_{ion} \gg \Gamma_n$)。このとき、式 (2.9) よりエッチング速度 R は

$$R = bS_0\Gamma_n \quad (2.12)$$

となり、エッチング速度は入射する中性ラジカルのフラックスと付着確率で決まる。

このように、基板表面でのエッチング反応とその速度は、表面に入射するイオンと中性ラジカルのフラックス、化学組成、そしてそれらの速度分布によって決まる。

イオンエネルギーは式 (2.2) で与えられる一方で、入射イオンのフラックスはボーム・シース基準によって与えられ、

$$\Gamma_{ion} = 0.6n_i \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

で表される。また、入射イオンの角度分布はシースで与えられるイオンエネルギーとイオンの熱運動エネルギーの比に依存し、次式で表される。この比が大きいほど角度分布は小さく、形状の垂直性が向上する。

$$\left(\frac{e(V_p - V_{dc})}{kT_i} \right) \quad (2.14)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T_i はイオン温度を示す。

さらに等方的に運動する中性ラジカルの表面入射フラックスは、その密度 n_r 、温度 T_r 、質量 m_r によって、

$$\Gamma_r = \frac{1}{4}n_r\langle v_r \rangle = \frac{1}{4}n_r \left(\frac{8kT_r}{\pi m_r} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

で与えられる。

2.5 電子衝突現象

最後にこの節では②真空容器に導入したガスの解離・電離について述べる [18]。前節で基板へ入射する粒子として中性ラジカル(または反応性ラジカル)やイオンのフラックスがエッチング反応を支配していることを見てきた。これら粒子は導入ガス分子が電子と衝突し、解離することで生まれる。さらに電子は導入ガスの電離によって供給され、プラズマが維持される。このため、電子

と導入ガス間の衝突現象を理解しておくことが重要である。

真空中における粒子同士の衝突において、平均自由行程という考え方がある。これは粒子をビリヤードの玉のような剛球だと仮定し、1個の粒子が他の粒子とぶつからずにどれくらいの長さを動けるかという指標である。真空中に半径 r の粒子が1種類のみで、すべて一様な速度で動くとするれば、平均自由行程は次式で表される。

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma} \quad (2.16)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は温度、 p は圧力、そして σ は $4\pi r^2$ で表される粒子同士の幾何学的な断面積である。この式から平均自由行程は圧力 p に反比例することがわかる。

平均自由行程は粒子の輸送を考える上で重要である。例えば、シースで加速されたイオンが基板に入射するまでに他の粒子に衝突するか否かは非常に重要である。一方で、電子によるガス分子の解離、電離にはこの考え方は当てはまらない。それは電子とガス分子の衝突はビリヤードの玉のような剛球同士の衝突ではないためである。電子から見たガス分子は単なる壁ではなく、電子とイオンからなる集合体である。このため、これらの相互作用は静電気力によって支配され、断面積は幾何学的には表せない。電子の衝突断面積は次のように考える。あるフラックス J を持った電子が分子に衝突し、元の進行方向に対してある散乱角 θ の検出器で検出される電子の個数は $q(\theta)Jd\Omega$ で表される。ここで $d\Omega$ は検出器の立体角、 $q(\theta)$ は面積の単位をもつ係数で微分散乱断面積と呼ばれる。この $q(\theta)$ を角度で積分したものが電子の衝突断面積である。

電子と原子、分子との衝突は大きく分けて2種類ある。弾性衝突と非弾性衝突である。弾性衝突とは衝突前後で運動エネルギーが保存される単純なもので、電子と原子、分子の場合、その大きな質量差から運動エネルギーの転移は無視できる。このため、電子はそのエネルギーをほぼ維持したまま、運動の方向を変えるに過ぎない。その他の衝突は全て非弾性衝突になる。ここではプラズマエッチングに重要な5つの衝突（電離、励起、再結合、解離、電子付着）についてみていく。なお、それぞれの模式図を図2-3に示す。

電離

電離を起こす衝突は電子衝突電離と呼ばれる。この過程を反応式で表すと



となり、1次電子は原子から電子を放出させ、正イオンと2個の電子を生じる。電離衝突によって生じた2個の電子が、またさらに電界で加速される。これによって放電は維持される。原子から電子を切り離すには、原子中の最外殻電子を放出させるために必要なエネルギーを与えなくてはならない。このエネルギーを電離電圧という。例えば、Arの場合、電離電圧は15.8 eVである。一般に、このしきい値以下では電離断面積はゼロだが、しきい値を超すと急激に大きくなる。そして、エネルギーに対してあるピークを持ち、その後減少する。

ちなみに、電離は電子衝突以外でもしきい値以上のエネルギーを与えることで熱や光でも起こりうる。熱の場合は真空容器壁との衝突で得る運動エネルギーであり、エッチングで使う低温プラズマでは起きない。一方、光による光電離は十分に発生しうる。光のエネルギーは次式で表される。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.18)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は真空中での光速度である。このため、Xeの電離電圧12.08 eVに相当する光の波長はおよそ102 nmとなり、これ以下の波長の光によって光電離する可能性があることがわかる。光電離断面積も、しきい値以上で急激に増大し、ピークを持って、その後減少する。高いエネルギーを持った光子によって電離が起きた場合、過剰なエネルギー（入射光子エネルギーとしきい値との差分）は放出電子の運動エネルギーになる。そしてこの電子は次の電離に寄与できる。

励起

励起には3種類（回転励起、振動励起、電子励起）がある。このうち回転励起と振動励起は電子衝突の標的が2原子以上の分子の場合におこる。振動励起とは分子骨格が振動している状態、回転励起とは分子が全体として回転している状態である。一方、電子励起は原子や単原子分子でもおこる。電子励起とは電子衝突によって原子内の電子がより高い準位に遷移することを指す。電離と同じように電子衝突励起と光励起がある。励起に必要なエネルギーについても、電離同様に励起電圧と呼ばれるしきい値が存在し、この値は電離電圧よりも少し小さい。例えば、Arの励起電圧は11.56 eVである。励起断面積もエネルギーがしきい値を超えると急激に大きくなり、ピークを持ち、そして減少する。

励起と対をなすのが脱励起である。脱励起は励起の逆過程であり、電氣的に励起された原子や分子が安定な元の準位などの低い準位に遷移することである。このとき、そのエネルギー差に等しいエネルギーを持つ光子を放出する。これがプラズマにおける発光である。

再結合

励起に対して緩和があるように、電離に対して再結合がある。電離によって生じた電子と正イオンは再結合し、中性原子を形成する。しかしながら、電子と正イオンの結合前後について運動量保存則とエネルギー保存則を考えると、この結合があり得ないことがわかる。

$$mv = (m + M)u \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(m + M)u^2 - U_i \quad (2.20)$$

ここで m は電子の質量、 v は再結合前の速度（イオンに対する相対速度）、 u は結合後の速度、 U_i は減少する原子の位置エネルギーである。式 (2.19)、(2.20) から u を求めると、次のようになる。

$$u^2 = -\frac{2U_im}{(m + M)M} \quad (2.21)$$

ここで、 U_i 、 m 、そして M は全て正であるため、 u は虚数となってしまい、この結合が不可能なことを示している。このため、次にあげる 3 つのより複雑な結合が起こることになる。

(1) 3 体衝突

電子と正イオンに加えて 3 つ目の物体が衝突に加わる。この物体がエネルギー保存則と運動量保存則を満たす。プラズマプロセスではこの 3 つ目の物体は壁であることが多い。

(2) 2 段階過程

電子がまず中性原子に付着し、負イオンを作る。その後負イオンと正イオンが衝突し、2 個の中性原子を形成する。

(3) 放射性再結合

再結合における余剰エネルギーが電磁波として放射される。

解離

解離とは2原子以上の分子の分解である。これも他の衝突と同じように解離しきい値以上のエネルギーで起こる。プラズマプロセスでは電子衝突解離が一般的である。解離によって生じる反応性ラジカルがプラズマエッチングにおける重要な役割を果たす。また、解離によって電離が起こることもあり、これを解離的電離と呼び、解離断面積とは別の断面積となる。

電子付着

再結合の2段階過程で触れたように、中性原子に電子が付着し負イオンを形成する過程である。電子親和力の大きい原子（塩素原子など）がこれを形成しやすい。電子付着に必要な電子エネルギーのしきい値は非常に小さいが、それでも単に電子付着するだけでなく、解離を伴った電子付着もある。例えば、



のような過程であり、これらを解離付着と呼ぶ。

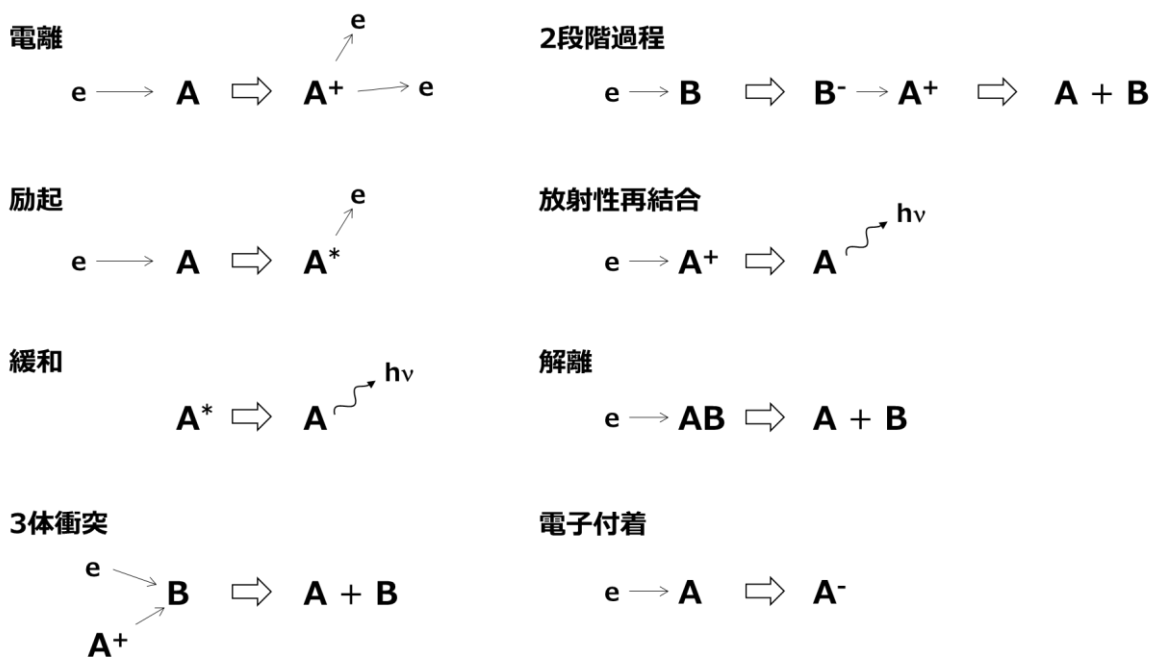


図 2-3 電子衝突過程（電離、励起、再結合、解離、電子付着）

2.6 真空紫外吸収分光法（vacuum ultraviolet absorption spectroscopy : VUVAS）

電子衝突励起の節で触れたように、励起に必要なエネルギーを持つ光は原子や分子に吸収される。原子や分子の種類によって、また、下位準位と上位準位

の組み合わせによって吸収されるエネルギー $\frac{hc}{\lambda}$ は異なる。このため、特定の波長の光の吸収量を測定することで、その下位準位の粒子の密度がわかる。いくつかの分子は中赤外領域（波長が 3~30 μm ）に遷移線を持ち、これを測定する方法は赤外半導体レーザー吸収分光法として確立されている。一方、原子ラジカルを計測しようとした場合、その遷移線は真空紫外領域（波長が 200 nm 以下）となる。これを測定しようとしたものが真空紫外吸収分光法である。

本論文では O_2 プラズマや CO_2 プラズマ中での O ラジカルの測定を目的としている。O ラジカルの遷移線は 130.217 nm ($3s^3\text{S}^0-2p^4\text{P}_2$)、130.487 nm ($3s^3\text{S}^0-2p^4\text{P}_1$)、130.604 nm ($3s^3\text{S}^0-2p^4\text{P}_0$) であり、この光源として He 希釈した O_2 プラズマを利用したマイクロホロカソードランプ（micro-discharge hollow cathode lamp : MHCL）を使った [19]。MHCL は光源内部での自己吸収の影響を抑制するため、He によって高希釈されている。また、発光スペクトルのドップラー広がりを抑制するため大気圧放電されている。高圧にすることで、プラズマ中で発生する O ラジカルは周囲の He と多数回衝突し減速する。これによって、O ラジカルの発光プロファイルは単一温度で決定される形状に近くなる。

一方、測定対象であるプラズマによる光の吸収量は、入射光の透過量を測定することで計算できる。透過量強度 $I(\nu)$ はランベルト・ベールの法則により次式で表される。

$$I(\nu) = I_0(\nu)\exp[-k(\nu)L] \quad (2.23)$$

ここで、 $I_0(\nu)$ は入射する線スペクトルの強度、 L は気体層の厚さ、 $k(\nu)$ は計測対象となる原子の吸収スペクトルのプロファイル関数である。この $k(\nu)$ を周波数領域で積分することによって、吸収遷移の下準位に存在する粒子の密度 N を次のように求めることが可能である。

$$N = \frac{8\pi\nu_0}{c^2} \frac{g_1}{g_2} \frac{1}{A_0} \int k(\nu) d\nu \quad (2.24)$$

ここで、 ν_0 は原子吸収スペクトルのプロファイル関数の中心周波数、 c は光速、 g_2 と g_1 は遷移線の上下準位の統計重率、 A はアインシュタインの A 係数である。一方、MHCL の発光スペクトルも中心周波数に対して広がりを持っている。このため、吸収率 α は入射光強度を、透過光強度とすると

$$\alpha = 1 - \frac{I_{out}}{I_{in}} = 1 - \frac{\int f_1(\nu) \exp[-k_0 f_2(\nu) L] d\nu}{\int f_1(\nu) d\nu} \quad (2.25)$$

と表される。すなわち、計測された吸収量は MHCL の発光プロファイル $f_1(\nu)$ とから対象原子の吸収プロファイル $k_0 f_2(\nu)$ から計算され、それを式 (2.25) に代入することによって対象原子の密度 N が求められる。

2.7 X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)

光電子分光法とは電磁波が固体表面に照射されたときに光電効果によって表面から発生する光電子のエネルギースペクトルを測定することで表面の構成する元素および化学状態を分析する手法である [20]。励起光として X 線を用いたものが XPS となる。通常の XPS では Al $K\alpha$ または Mg $K\alpha$ の特性 X 線を励起源とする。

X 線によって放出される光電子の運動エネルギーを E とすると電子の結合エネルギー E_B は、

$$E_B = h\nu - E - (\Phi + \delta) \quad (2.26)$$

で表される。ここで、 $h\nu$ は特性 X 線光子のエネルギー、 Φ は測定器の仕事関数、 δ は分析サンプルの表面電荷である。すなわち、放出される光電子の運動エネルギーを測定することで、電子の結合エネルギーが算出できる。結合エネルギーは元素およびエネルギー準位に対して固有値を持つため、測定されたスペクトルのピーク位置を調べることで、サンプル表面における元素を同定できる (図 2-4(a))。また、元素が他の元素と結合すると、電子状態が変化し、これに対応してピーク位置も変化する。このため、ピーク位置の変動量からその元素の化学結合状態を推測することが可能である。このようなピークシフトを分析する場合は、各元素ピークを対象としてナロースペクトルと呼ばれる狭い範囲のスペクトルを測定する (図 2-(b))。

試料中で発生した光電子は周囲の電子や自由電子との相互作用によってエネルギーを失う。このため、サンプル表面近傍で発生した光電子は表面から放出されるが、深いところで発生した光電子は表面まで到達しない。結果として XPS スペクトルは表面近傍の情報を検出することになる。一般的な検出深さは 10nm 以下程度である。

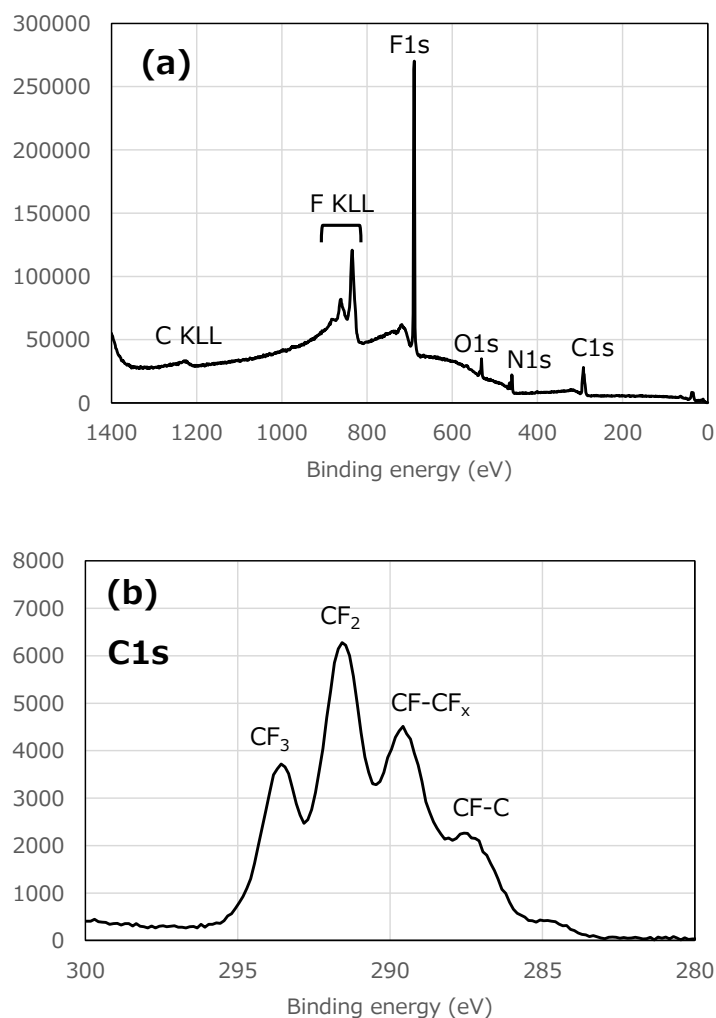


図 2-4 基板上に形成した CF ポリマーの (a) 光電子ワイドスペクトル、
(b) C1s のナローズペクトル

2.8 フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectrometer:FTIR)

FTIR は物質に赤外光を照射し、透過光または反射光の光量を計測し物質の分子構造を分析するものである。一般的に波長が $2.5\mu\text{m}$ から $25\mu\text{m}$ (波数では 4000 から 400cm^{-1}) の赤外光を用いる。この光を物質に照射すると、分子の振動や回転によって固有の吸収パターンを示す。吸光度は物質の濃度や厚みに比例するため、物質中の分子について定量分析も可能である。

測定装置の概念図を図 2-5 に示す。赤外光源から出た光はビームスプリッターで 2 つに分けられ、一方の光は固定鏡で、もう一方は移動鏡で反射する。その

後、再びビームスプリッタ上で合流しサンプルを透過した後に検出器で検知される。このとき、固定鏡で反射されて検出器に向かう光と移動鏡で反射されて検出器へ向かう光との光路長の差は移動鏡の動きに合わせて変化し、これらは干渉する。この干渉波の強度を取得し、フーリエ変換することで各波長（各波数）成分の光の強度に分離する。シングルビームによる測定のため、サンプルが無い状態でバックグラウンド測定をおこない、その後サンプルの透過スペクトルを取得する。これらの差分からサンプルに含まれる分子構造を分析する。

本論文では低誘電率膜（low-k 膜）である SiOCH 膜の分析に用いる。SiOCH 膜はシロキサン結合を主鎖として、側鎖にメチル基（-CH₃）を持つ。Si-O-Si 結合の伸縮振動は 1060 cm⁻¹に、Si-CH₃ 結合の伸縮振動は 1275 cm⁻¹にピークを持つ。これらの比率（Si-CH₃/Si-O-Si）でもって膜中メチル基濃度を定量化する。また、Kim らはシロキサン結合の側鎖に C が存在することによって、O-Si-O の結合角度が変化し、Si-O-Si 結合の伸縮振動のピーク波数がシフトすると報告している（図 2-6）[21]。これは次のように説明される。まず、アモルファス SiO₂ 中における Si-O-Si 伸縮振動の波数は次の式で表される [21]。

$$\nu^2 = \frac{k}{m_0} \left[\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \quad (2.27)$$

ここで k は定数、m₀ は酸素原子の質量数、θ は Si-O-Si 結合の角度である。Si-O-Si ピーク位置の波数は Si-O-Si 結合の角度に依存しており、角度が小さくなるとピーク位置の波数も小さくなる。一方、Kim らは Si に結合している元素の電気陰性度によって、Si-O-Si 結合の角度が変化すると説明している [21]。彼らによると、O（電気陰性度 3.44）に比べて電気陰性度が大きい元素（例えば F（電気陰性度 3.98））が Si に結合すると Si-O-Si 結合の角度は大きくなり、電気陰性度が小さい元素（例えば C（電気陰性度 2.55））が Si に結合すると角度は小さくなるとしている。ポーラス SiOCH 膜の場合は、Si に C が結合しているため Si-O-Si 結合の角度は小さくなり、結果として Si-O-Si ピーク位置の波数は小さくなったと言える。この現象を利用し、Si-O-Si 結合のピーク波数のシフト量から膜中の C 濃度を比較評価する。

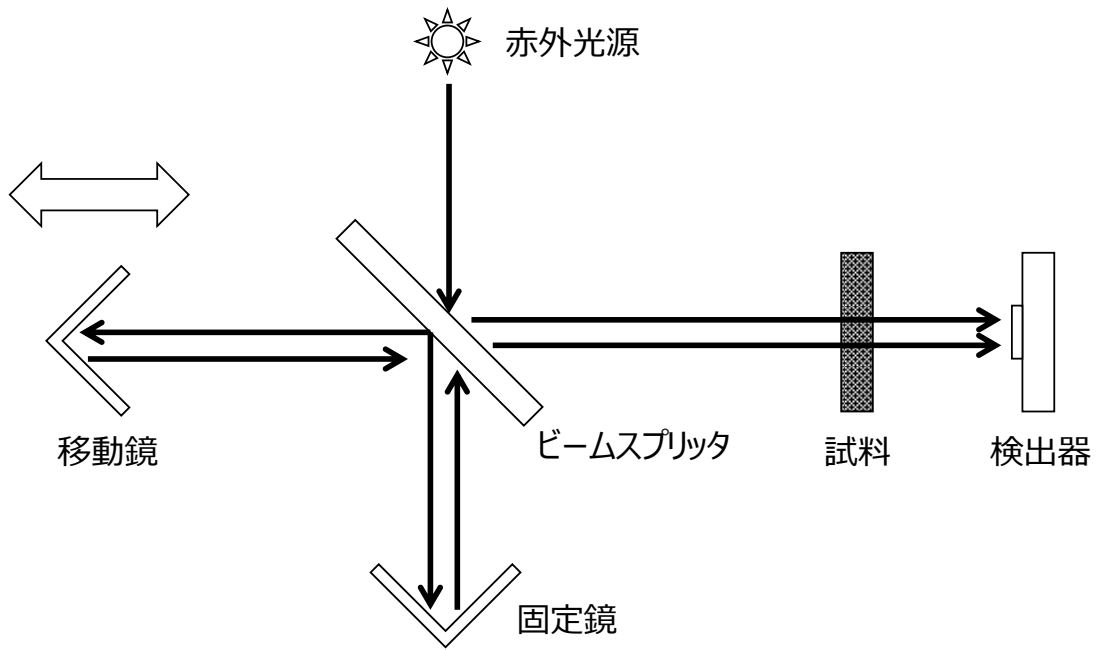


図 2-5 FT-IR 装置の概念図

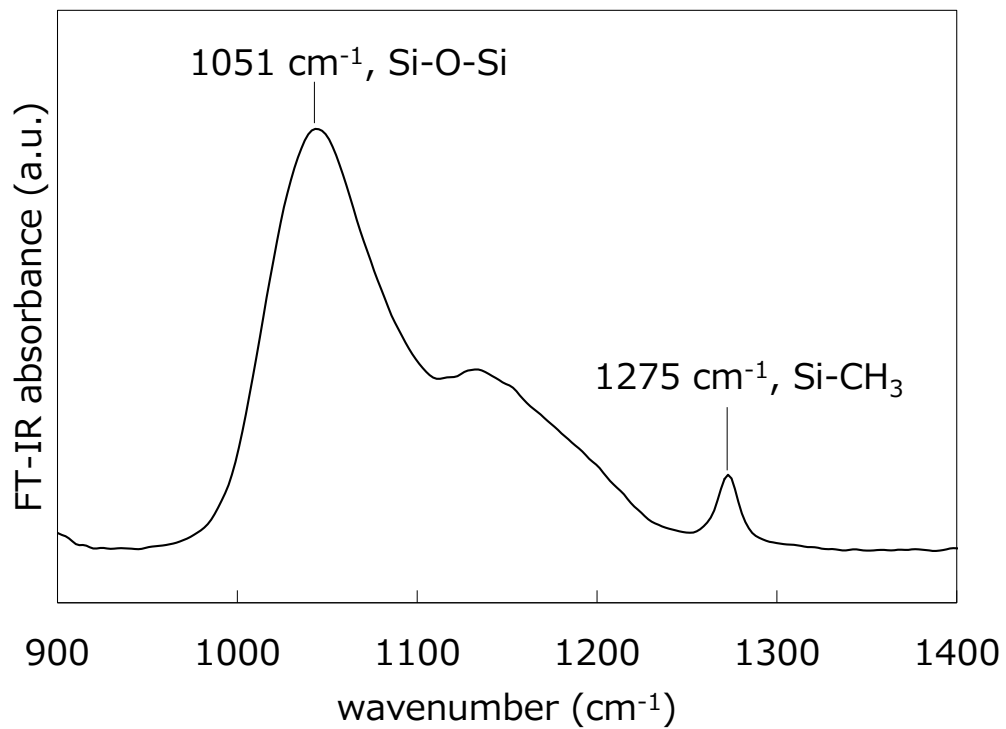


図 2-6 ポーラス SiOCH 膜の FT-IR 測定結果

2.9 静電容量-電圧(C-V)測定

Si 基板上に形成した膜の誘電率 (k 値) を測定するために、一般に C-V (静電容量-電圧) 測定が用いられる。本研究で用いた CV 測定装置は水銀プローブ [24] である。これは測定サンプルに接触させる電極に液体である水銀が用いられているため、サンプルに金属電極を設ける必要がなく、かつ接触面積が非常に安定しているというメリットがある。このため、半導体製造における成膜プロセスにおいて膜の特性評価によく用いられる。測定にはパルス状の電圧を印加し、その時に流れた電流を積分することで電荷の変化量 dQ を求める。そこから $C=dQ/dV$ の式によって C を求める。測定によって得られた C は下記の式で記載される。

$$C = \frac{kk_0A}{d} \quad (2.28)$$

ここで k は比誘電率、 k_0 は真空の誘電率 ($8.854187816 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$)、A は電極の面積 (cm^2)、d は測定するサンプルの膜厚 (cm) である。水銀プローブのサンプルとの接触面積は 0.015 cm^2 である (図 2-7)。このため、比誘電率 (k) は下記の計算式で算出できる。

$$k = 0.015 k_0 C d \quad (2.29)$$

例えば、本実験で使用した低誘電率膜であるポーラス SiOCH 膜 (膜厚 150 nm) の比誘電率 (k) は下記の式で記載される。

$$k = 1.129 \times 10^{10} C \quad (2.30)$$

図 2-8 に実際に測定した C-V 結果を示す。電圧に対して、飽和状態における静電容量の値は $2.26512 \times 10^{-10} \text{ (F)}$ であった。これを式 (2.30) に代入して得られる比誘電率値は 2.56 となり、設計値である 2.55 とほぼ等しいことが確認できる。

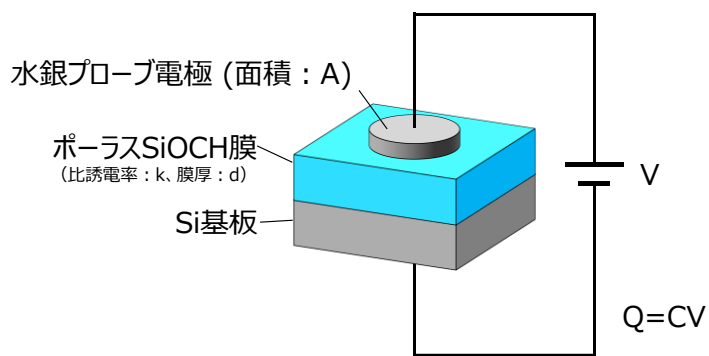


図 2-7 水銀プローブの接触面積

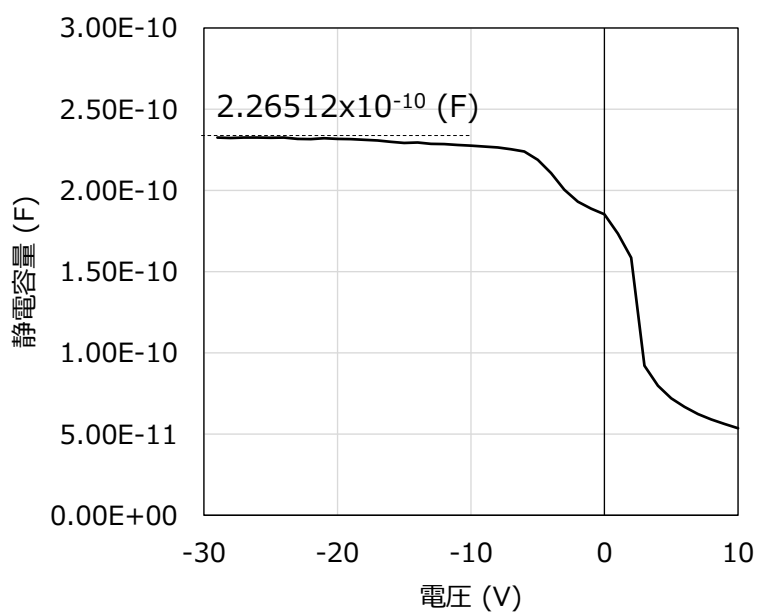


図 2-8 ポーラス SiOCH 膜の C-V 測定結果

2.10 Pallet for plasma evaluation 法

プラズマから基板へは中性ラジカル、イオン、そして光が入射する。そのため、基板表面での反応を調べる際、これらを切り分けて評価することが重要である。従来はビーム実験によって中性ラジカルやイオンの評価をおこなったり、UV 光源を用いて光による影響を評価したりしていた。しかしながら、実プラズマと比べて、ビーム実験ではそのフラックスが低く、UV 光源ではスペクトルが異なるという課題がある。また、これらシナジー効果（イオンと中性ラジカル、光と中性ラジカル、など）の評価をおこなうことも困難であった。そこで、図 2-9 に示す PAPE (Pallet for plasma evaluation) 法を開発した [25-27]。これはサンプル上に平板を配置することでイオン、中性ラジカル、光 (VUV および UV) を分離する方法である。図 2.9(a) は平板を置かない通常の状態であり、プラズマからイオン、光、中性ラジカルがサンプルに照射される。図 2.9(b) はサンプルの上に間隔をあけて光学ガラス (ここでは MgF_2) を配置したものである。光学ガラスはその材料によって決まった波長域の光を透過する。また、サンプルと光学ガラスの間から中性ラジカルが拡散する。このため、サンプルには光と中性ラジカルが照射される。光学ガラスに MgF_2 を用いた場合、120 nm 以上の波長光が透過される。図 2.9(c) はサンプルの上に間隔をあけて Si 板を配置したものである。Si 板は UV 光を透過しないため、サンプルには中性ラジカルのみが照射される。最後に図 2.9(d) はサンプル上に光学ガラスを配置したものである。サンプルと光学ガラスの間に隙間がないため、中性ラジカルは拡散しない。このため、サンプルには光学ガラスを透過した光だけが照射される。

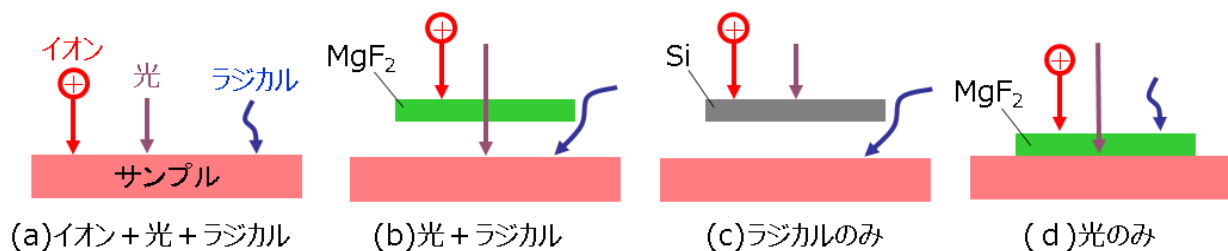


図 2-9 PAPE 法の模式図

参考文献

- [1] F. F. Chen, Introduction to Plasma Physics (Plenum Press, New York, 1974).
- [2] 武田進, 気体放電の基礎(東明社, 1972).
- [3] 堤井信力, プラズマ基礎工学(内田老鶴圃, 1986).
- [4] 宮本健郎, プラズマ物理入門(岩波書店, 1991).
- [5] S. M. Irving, Solid State Technol. 14, 47 (1971).
- [6] H. Abe, Y. Sonobe and T. Enomoto, Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 154.
- [7] D. L. Flamm, P. L. Cowan and J. A. Golovchenko, J. Vac. Sci. Technol. 17, 1341 (1980).
- [8] 明石和夫, 服部秀三, 松本修, 光・プラズマプロセッシング(日刊工業新聞社, 1986)
- [9] 徳山巖, 半導体ドライエッチング技術(産業図書, 1992)
- [10] 徳山巖, 微細加工技術(オーム社, 1997)
- [11] M. A. Lieberman and A. J. Lichtengerg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (John Wiley & Sons, New York, 1994)
- [12] 河野明廣, J. Plasma Fusion Res. 89, 529 (2013).
- [13] D. Vender, R. W. Boswell, IEEE Trans. Plasma Sci., 18, 725 (1999).
- [14] A. Kojima, H. Hayashi, I. Sakai, J. Nishiwaki, A. Takase, M. Ohmura, T. Matsushita, E. Shinomiya, T. Ohiwa, J. Yashiro, S. Himori, and K. Nagaseki, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 6241 (2005).
- [15] T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Morishita, M. Matsui, and M. Sekine, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (4), 1562 (1999).
- [16] J. W. Coburn, H. F. Winters and T. J. Chuang, J. Appl. Phys. 48, 3532 (1977).
- [17] D. C. Gray, I. Tepermeister and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (1993).
- [18] B. N. Chapman 著, 岡本幸雄訳, プラズマプロセッシングの基礎 (電気書院, 1993).
- [19] 竹田圭吾, 高島成剛, 堀勝, J. Plasma Fusion Res. 95, 180 (2019).
- [20] 吉田能英, 日本画像学会誌 第 50 卷, 463 (2011).
- [21] Y.-H. Kim, M. S. Hwang, H. J. Kim, J. Y. Kim, and Y. Lee, J. Appl. Phys. 90, 3367 (2001).
- [22] E. Abdel-Fattah, and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 6569 (2003).

- [23] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, 1995-1996 (CRC Press, New York, 1995)
- [24] G. Abowitz and E. Arnold, *Rev. Sci. Instrum.* 38, 564 (1967).
- [25] H. Yamamoto et al., *J. Appl. Phys.* 109, 084112 (2011).
- [26] S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.* 103, 073303 (2008).
- [27] S. Takashima, R. Saito, S. Uchida, K. Takeda, M. Fukasawa, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori, *Extended Abstract of the Solid State Devices and Materials* (2008), p. 716.

第 3 章 low-k 膜の低ダメージアッシングプラズマ

3.1 はじめに

low-k 膜の低ダメージアッシングプロセスとして、 O_2 プラズマの代わりに H_2O プラズマ、 N_2/H_2 プラズマ、 H_2/Ar プラズマ、そして CO_2 プラズマなどが研究・開発されてきた。プラズマダメージ原因はイオン、ラジカル、そして光が考えられる。CCP 装置や ICP 装置の場合はこれらすべてがウェハに照射される (図 3-1 (a)、(b))。一方、グリッド付のリモートプラズマ装置やダウンフロー型装置ではラジカルだけがウェハに照射される (図 3-1 (c)、(d))。このため、同じガスケミストリーでも装置構成によって low-k ダメージの程度が異なる。ガスケミストリーによってはダウンフロー型装置がもっとも low-k ダメージが小さいという報告もある [1]。しかし、一般的に絶縁膜エッチングが CCP 装置で実施されることから、ダウンフロー型装置でのアッシングは ex-situ プロセスとなる。また、リモートプラズマやダウンフロー型プラズマはイオンアシストが無いため、アッシングレートが低い。これらの理由からダウンフロー型装置でのアッシングは高コストプロセスとなる懸念がある。一方、ダメージ低減以外の手法として、アッシングダメージによって酸化、親水化した low-k 膜をシリル化処理することによって疎水化するという修復技術の報告もあるが、シリル化に用いるガス分子 (例えば、ヘキサメチルジシラザン (hexamethyldisilazane) やトリメチルクロロシラン (trimethylchlorosilane)) の拡散が表面付近に限定されるため、効果が限定的である [1]。さらにポーラス low-k 膜については、膜自身のダメージ耐性向上を目的とした空孔の後形成技術も提案されているが、光によるダメージにしか抑制できないといった課題がある [3]。以上の理由から、アッシング自体の低ダメージ化検討は引き続き重要であり、特に CCP 型装置をもちいた低ダメージ in-situ アッシングプラズマの開発が非常に重要である。

本章では低ダメージプラズマと報告されている CO_2 プラズマについてダメージ発生メカニズムを明らかにすることで、さらなる低ダメージアッシングプラズマの開発をおこなう。具体的には、 O_2 プラズマ、 N_2/H_2 プラズマ、 CO_2 プラズマに対して PAPE 法を実施し、これらプラズマのダメージ原因を比較する。

さらに各種プラズマ解析によって CO_2 プラズマによるダメージ発生メカニズムを明らかにする。

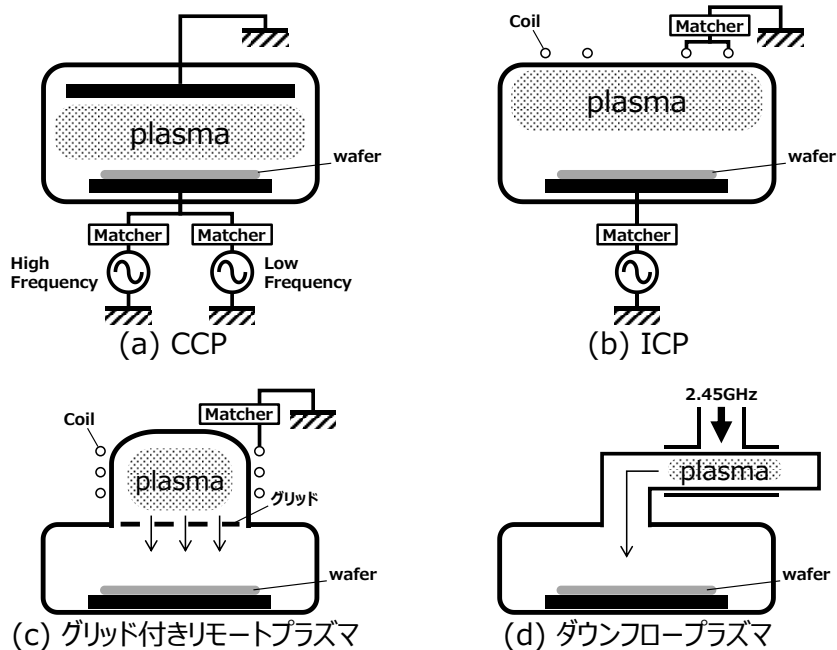


図 3-1 各装置の模式図

3.2 実験方法

本章で用いた装置は 100MHz RF と 13MHz RF の 2 周波重畳 CCP 装置である (図 3-2)。各ガスプラズマ条件は次のとおりである。O₂ プラズマ : O₂ ガス流量は 280 sccm、圧力は 6.67 Pa (50 mTorr)、100MHz RF パワーと 13MHz RF パワーはそれぞれ 400 W と 300 W である。N₂/H₂ 混合ガスプラズマ : N₂ と H₂ のガス流量はそれぞれ 120 sccm と 360 sccm、圧力は 2.67 Pa (20 mTorr)、100MHz RF パワーと 13MHz RF パワーはそれぞれ 1200 W と 200 W である。CO₂ プラズマ : CO₂ ガス流量は 700 sccm、圧力は 6.67 Pa (50 mTorr)、100MHz RF パワーと 13MHz RF パワーはそれぞれ 400 W と 300 W である。どの条件も上部電極温度 60°C に、基板ステージとなる下部電極温度は 40°C に設定した。このとき、それぞれのガスプラズマでの i 線レジストのアッシングレートは次のとおりである。O₂ プラズマ : 528.3 nm/min、N₂/H₂ 混合ガスプラズマ : 226.1 nm/min、CO₂ プラズマ : 308.7 nm/min。

本実験に用いたサンプルは 300 mm Si 基板上にポーラス SiOCH 膜 ($k=2.55$) を PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) 法により成膜した。成膜ガスはジエトキシメチルシラン (Di-ethoxy methyl silane: DEMS)、 α テルピネン (Alpha-terpinene: ATRP)、 O_2 、He の混合ガスで、成膜温度は $300^\circ C$ である。図 3-3 に DEMS と ATRP の分子構造を示す。DEMS が Si-O-Si の主鎖を形成し、成膜後の電子線照射で ATRP が脱離することで空孔を形成する (図 3-4)。電子線照射後の膜厚は 150nm である。成膜後のサンプルは 20mm 角の小片に切り出し、その後、別の 300 mm Si 基板へ貼り付けて各種プラズマに暴露した。ガス種の違いを評価するため、レジストアッシング量を揃えた時のポーラス SiOCH 膜のダメージ量を調べた。ダメージ量はアッシング前後の k 値の変化量、および膜中 Si-CH₃ 基の変化量をもって評価した。 k 値の測定には水銀プローブによる C-V 測定を、膜中 Si-CH₃ 基の測定には FT-IR 分析を用いた。

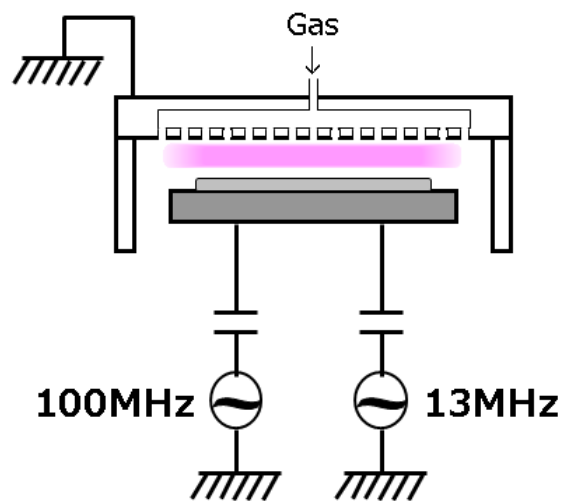
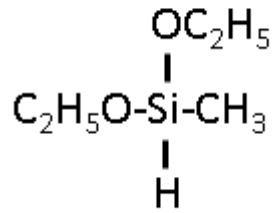
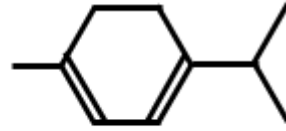
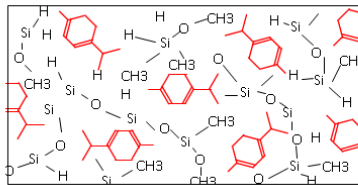


図 3-2 100MHz RF と 13MHz RF の 2 周波重畳 CCP 装置の模式図

ジエトキシメチルシラン

 α テルピネン図 3-3 ジエトキシメチルシランと α テルピネンの分子構造

PECVD成膜



電子線照射

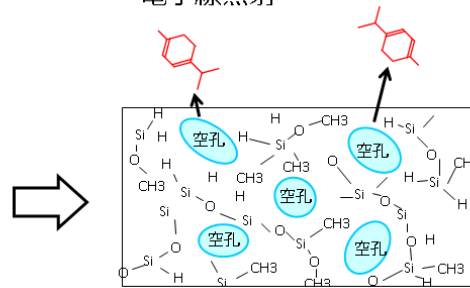


図 3-4 電子線照射による空孔形成の模式図

3.3 各種プラズマ照射で形成された low-k 膜のダメージ量評価

図 3-5 に各ガスプラズマ暴露後のポーラス SiOCH 膜の k 値を示す。縦軸は k 値、横軸はアッシングレートから算出したレジストアッシング量である。サンプルはプラズマに直接さらされているため、イオン、ラジカル、UV 光が照射される。O₂ プラズマについて、レジストアッシング量が 44 nm のとき k 値は 2.56 (成膜後) から 3.45 まで急激に増加した後、レジストアッシング量が 88 nm、176 nm、528 nm と増加するに従い、3.34、3.54、4.18 と緩やかに増加した。次に、N₂/H₂ プラズマについて、レジストアッシング量が 19nm、38nm、75nm、226nm と増加するに従い、k 値は 2.56 から 3.20、3.74、4.19、7.29 とほぼ線形に増加した。O₂ プラズマと比較すると常に高い k 値を示した。最後に、CO₂ プラズマでは、レジストアッシング量が 26nm、51nm、103nm、309nm と増加するに従い、k 値は 2.56 から 2.89、2.97、3.14、3.91 と増加した。CO₂ プラズマもレジストアッシング量にほぼ比例して k 値が増加したが、レジスト

アッシング量 103nm までは O₂ プラズマより低い k 値を示し、300nm 以上では同等の k 値であった。図 3-6 と図 3-7 に FT-IR 測定の結果を示す。図 3-6 は各ガスプラズマ暴露後のポーラス SiOCH 膜の Si-CH₃/Si-O-Si 強度比を、図 3-7 は Si-O-Si ピーク位置を示す。

O₂ プラズマについて、レジストアッシング量が 44 nm のとき Si-CH₃/Si-O-Si 強度比は 0.174 (成膜後) から 0.134 まで急激に低下した後、レジストアッシング量が 88 nm、176 nm、528 nm と増加しても、Si-CH₃/Si-O-Si 強度比は 0.130、0.125、0.120 とほぼ飽和傾向であった。Si-O-Si ピーク位置は 1043 cm⁻¹ (成膜後) から 1049 cm⁻¹ へ増加した後は、1049 cm⁻¹ でほぼ一定だった。次に、N₂/H₂ プラズマについて、レジストアッシング量が 19nm、38nm、75nm、226nm のとき、Si-CH₃/Si-O-Si 強度比は 0.174 から 0.140、0.131、0.104 と単調減少し、Si-O-Si ピーク位置は 1043 cm⁻¹ から 1049 cm⁻¹、1051 cm⁻¹、1055 cm⁻¹ と増加した。O₂ プラズマと比較して Si-CH₃/Si-O-Si 強度比は低く、Si-O-Si ピーク位置が 1060 cm⁻¹ に近いことから、O₂ プラズマよりも膜中 C 濃度が低くなったことがわかる。k 値の結果と合わせて、N₂/H₂ プラズマは O₂ プラズマよりも low-k ダメージが大きいといえる。最後に、CO₂ プラズマについて、レジストアッシング量が 26nm、51nm、103nm、309nm のとき、Si-CH₃/Si-O-Si 強度比は 0.174 から 0.147、0.141、0.134 と減少した。アッシング量 26nm までに大きく減少した後、緩やかに減少している。Si-O-Si ピーク位置は 1043 cm⁻¹ から 1045 cm⁻¹、1045 cm⁻¹、1047 cm⁻¹ と変化は小さかった。O₂ プラズマと比較して、Si-CH₃/Si-O-Si 強度比が大きく、Si-O-Si ピーク位置が小さいことから、O₂ プラズマよりも SiOCH の組成に近いことがわかる。k 値の結果と合わせて、CO₂ プラズマは O₂ プラズマよりも low-k ダメージが小さいといえる。

N₂/H₂ プラズマは酸素を含まないガスケミストリであり O₂ プラズマより低ダメージアッシングプロセスとして知られている [4-6]。しかし、上記結果では N₂/H₂ プラズマの方が O₂ プラズマより low-k ダメージが大きかった。また、CO₂ プラズマは O₂ プラズマより低ダメージではあるが、大きな差異がないように見えた。これら理由を調べるため、PAPE 法によって各プラズマによるダ

メージ原因を切り分けた [7-9]。

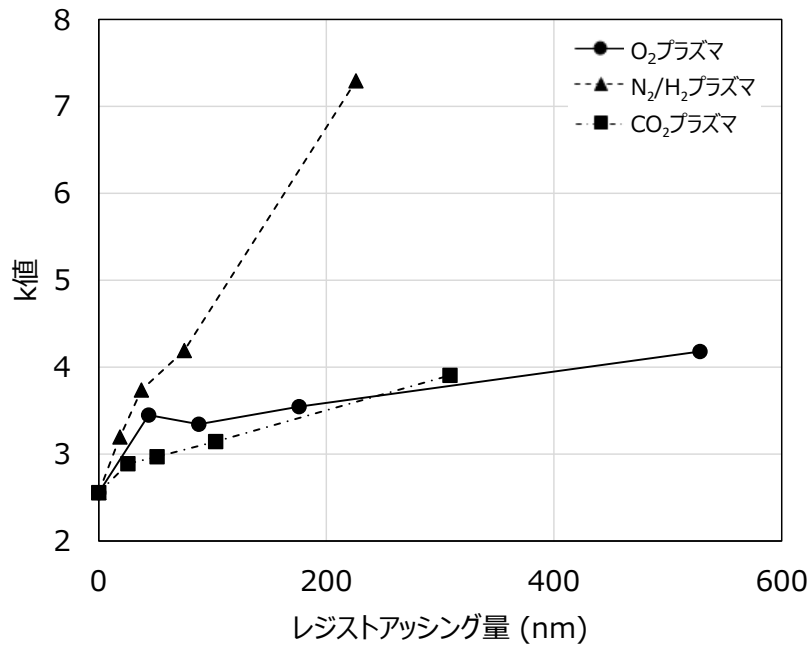


図 3-5 各プラズマ暴露による k 値のレジストアッシング量依存性

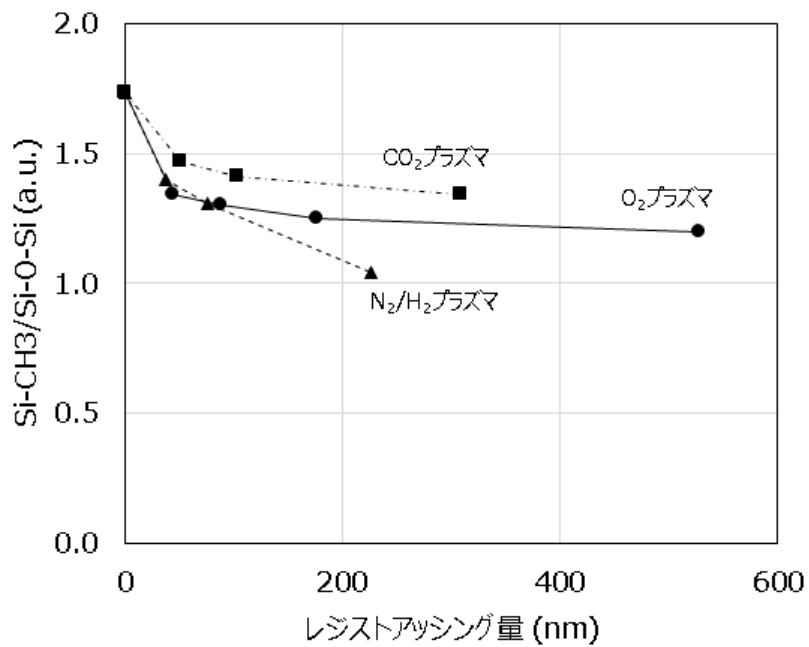


図 3-6 各プラズマ暴露による Si-CH₃/Si-O-Si 強度比のレジストアッシング量依存性変化

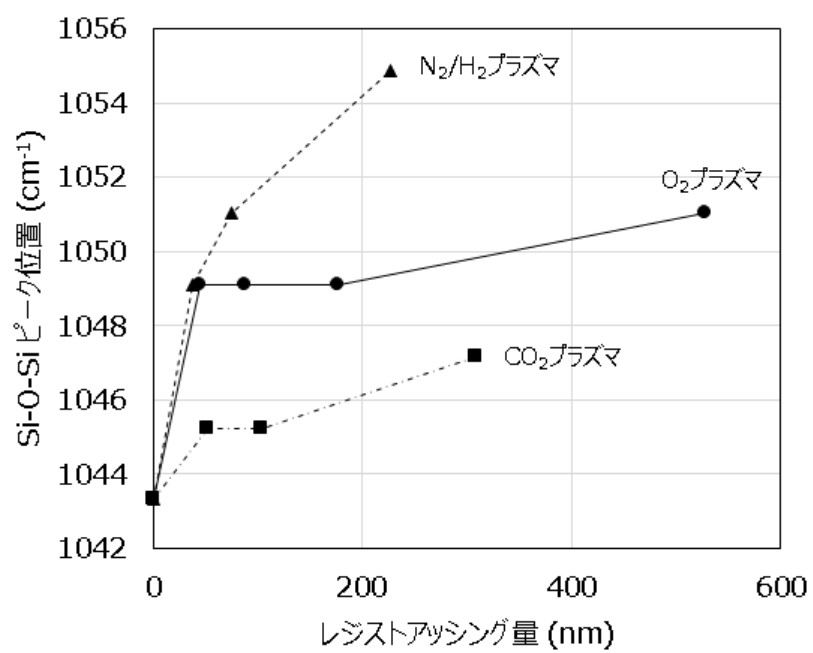


図 3-7 各プラズマ暴露による Si-O-Si ピーク位置のレジストアッシング量依存性

3.4 O₂プラズマによる low-k ダメージ原因の切り分け

本実験ではポーラス SiOCH 膜の小片上に、①屋根を設けない、②間隔空けて Si 板の屋根を設けた、③密着させた MgF₂ 板の屋根を設けた、④間隔をあけて MgF₂ 板の屋根を設けた、4つのサンプルを準備した。これらのサンプルはそれぞれ①イオン、ラジカル、そして VUV 光が照射、②ラジカルのみが照射、③VUV 光のみが照射、そして④ラジカルと VUV 光が照射されている。図 3-8 に O₂プラズマについてそれぞれのサンプルについて k 値の O₂プラズマ暴露時間依存性を示す。まず、②ラジカルのみと④ラジカル+VUV 光サンプルの k 値は O₂プラズマ暴露時間にほぼ比例して上昇し、ほかのどのサンプルよりも高い k 値を示した。続いて k 値が高いのは①イオン+ラジカル+VUV 光である。最も k 値が低いのは③VUV のみである。以上の結果から、O₂プラズマではラジカルが low-k ダメージに大きな影響を及ぼし、VUV は寄与しないことがわかる。

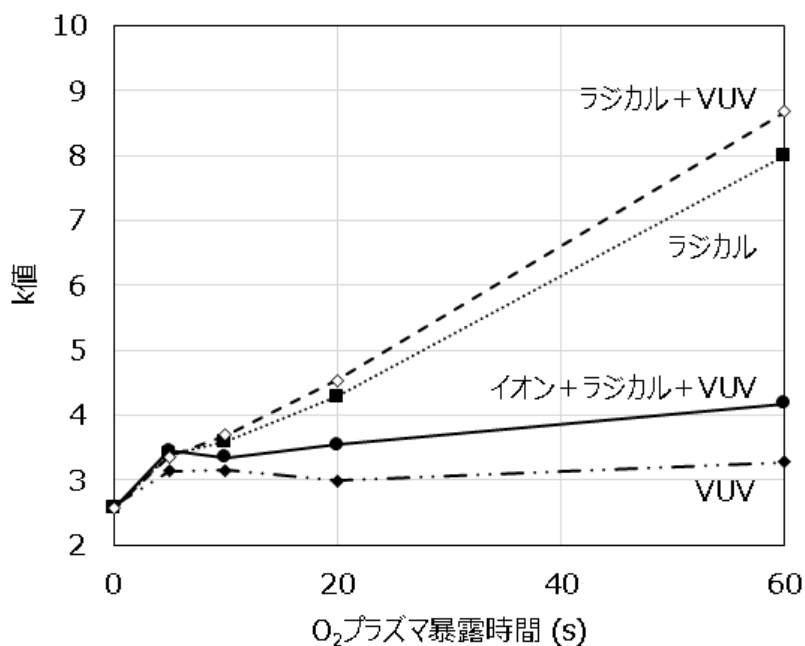


図 3-8 O₂プラズマからのイオン、ラジカル、VUV 照射による k 値の暴露時間依存性

次に、図 3-9 に FT-IR 測定による Si-CH₃/Si-O-Si 強度比の O₂プラズマ暴露依存性を示す。④ラジカル+VUV 光と②ラジカルのみは暴露時間にほぼ比例して減少した。次に①イオン+ラジカル+VUV 光は最初の 10 s で大きく減少するが、その後はほぼ一定の値となった。Si-CH₃/Si-O-Si 強度比の結果は k 値の

結果と一致した。最後に図 3-10 に Si-O-Si ピーク位置の O₂ プラズマ暴露依存性を示す。Si-O-Si ピーク位置が最も大きくなったのも④ラジカル+VUV 光および②ラジカルのみである。次に大きかったのは①イオン+ラジカル+VUV 光である。

k 値と FT-IR の結果から O₂ プラズマのダメージ原因を次のように推測した。すなわち、O₂ プラズマからのラジカルによって膜中 Si-CH₃ が酸化され、Si-OH に変化する。これにより、k 値が上昇する。VUV の影響はほとんどないと考えられる。一方で、イオン衝撃の影響は 2 つあると考えられる。1 つは膜中 Si-CH₃ を酸化、もう 1 つは表面への阻害層の形成である。イオン衝撃は膜表面の空孔を物理的に破壊し、緻密な層を形成するという報告がある [1]。ラジカルはポーラス SiOCH 膜の空孔を通して拡散すると考えられるが、表面に緻密層が形成されるとその拡散が抑制される。このため、イオン照射がある①の場合では②ラジカルのみと比べてダメージ量が小さいと考えられる。

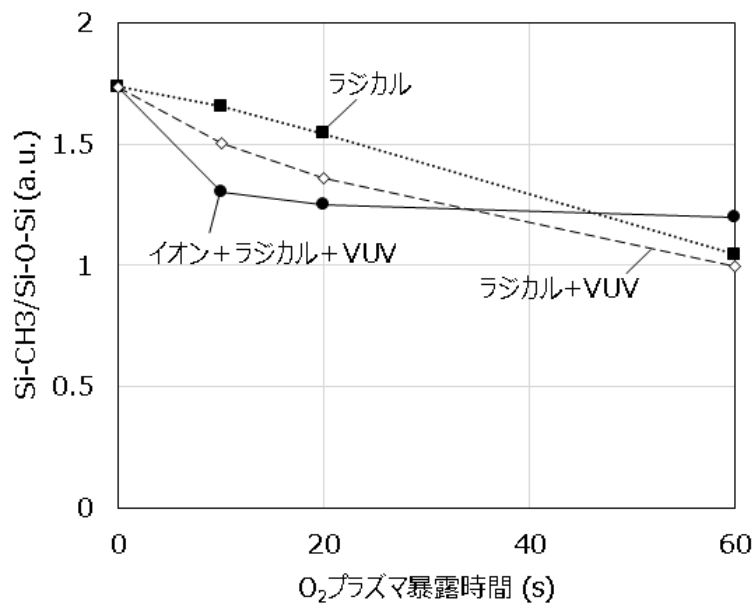


図 3-9 O₂ プラズマからのイオン、ラジカル、VUV 照射による Si-CH₃/Si-O-Si 強度比の暴露時間依存性

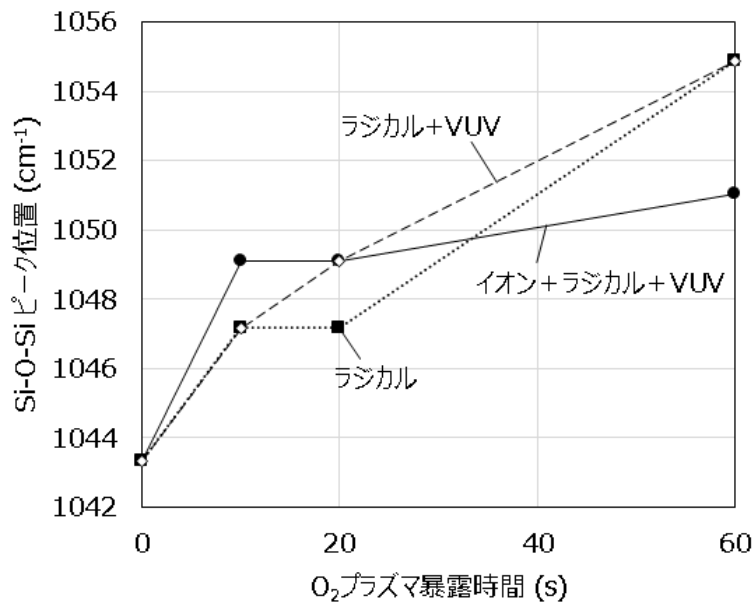


図 3-10 O₂ プラズマからのイオン、ラジカル、VUV 照射による Si-O-Si ピーク位置の暴露時間依存性

図 3-11 に O₂ プラズマによるポーラス SiOCH 膜のダメージ発生メカニズムを示す。ラジカルのみの場合 (図 3-11 (a) ~ (c))、ラジカルはポーラス SiOCH 膜中の空孔を通じて膜中へ拡散する。そして膜中 Si-CH₃ 基を酸化し、SiOCH を SiO ライクな組成 (SiO_x) に変える。暴露時間が長くなるにつれ、SiO_x 層は厚くなる。一方、イオンとラジカルが存在する場合 (図 3-11 (d) ~ (g))、イオン衝撃によりポーラス SiOCH 膜表面が緻密化する (図 3-11 (e))。緻密化層が薄いとラジカルは膜中へ拡散するが、ある程度厚くなるとラジカルの拡散を抑制する。このため、SiOCH 膜の SiO_x 層の厚さはある一定量で飽和する (図 3-11 (f) ~ (g))。VUV 光の影響はラジカルに比べて小さい。

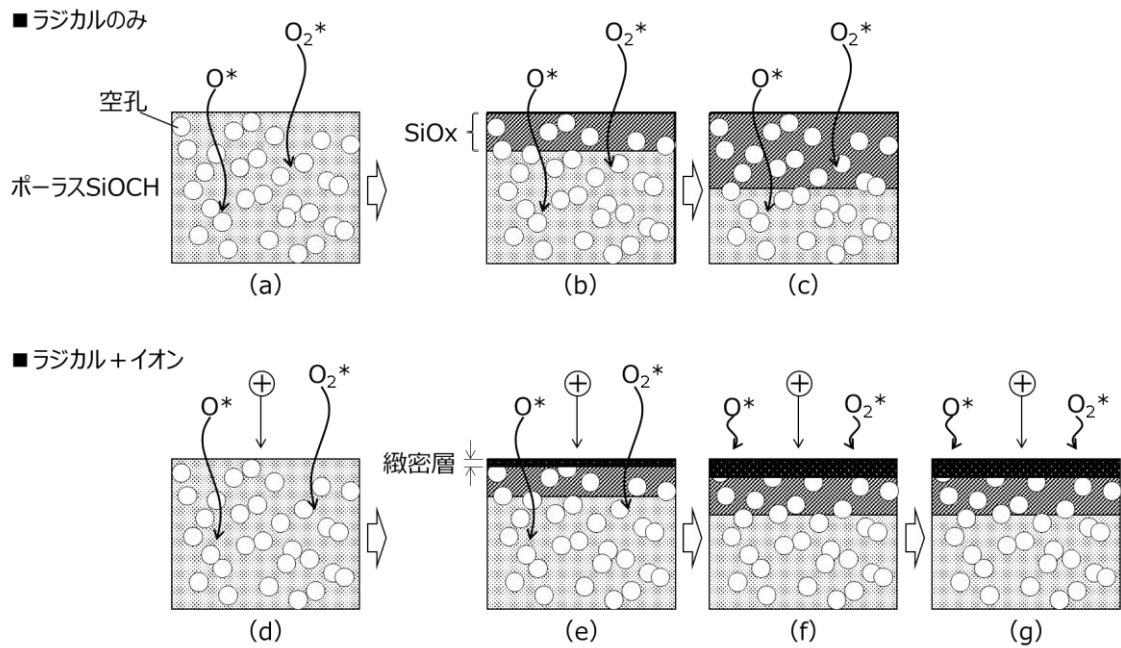


図 3-11 O_2 プラズマによるポーラス SiOCH 膜のダメージ発生メカニズム

3.5 N_2/H_2 プラズマによる low-k ダメージ原因の切り分け

図 3-12 にそれぞれのサンプルについて k 値の N_2/H_2 プラズマ暴露時間依存性を示す。①イオン+ラジカル+VUV 光サンプルは N_2/H_2 プラズマ暴露時間にほぼ比例して k 値が上昇し、ほかのどのサンプルよりも高い k 値を示した。続いて k 値が高いのは④ラジカル+VUV 光である。これも暴露時間にほぼ比例して k 値が上昇した。次に高いのは③VUV 光のみである。暴露時間 60s では④よりわずかに小さいが、5s~20s では④ラジカル+VUV 光とほとんど同じ k 値を示す。最も k 値が低いのは②ラジカルのみである。以上の結果から、 N_2/H_2 プラズマではイオンと VUV 光が low-k ダメージに大きな影響を及ぼし、ラジカルは寄与しないことが示唆される。

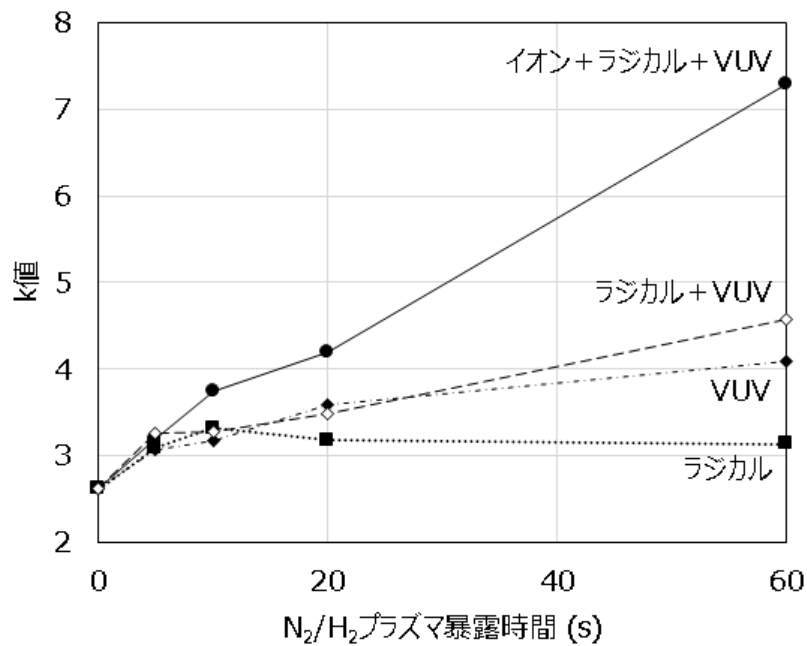


図 3-12 N_2/H_2 プラズマからのイオン、ラジカル、VUV 照射による k 値の暴露時間依存性

次に、図 3-13 に FT-IR 測定による $Si-CH_3/Si-O-Si$ 強度比の N_2/H_2 プラズマ暴露依存性を示す。まず①イオン+ラジカル+VUV 光は暴露時間にほぼ比例して減少した。次に④ラジカル+VUV 光、そして③VUV 光のみがそれぞれ暴露時間にほぼ比例して減少した。減少量はわずかに④ラジカル+VUV 光のほうが大きい。一方、②ラジカルのみは暴露時間に依らずほとんど減少しなかった。60s 暴露後の値は元の値よりも高いが、膜のバラツキもしくは測定バラツキだと考えている。 $Si-CH_3/Si-O-Si$ 強度比の結果は k 値の結果と一致した。

最後に図 3-14 に $Si-O-Si$ ピーク位置の N_2/H_2 プラズマ暴露依存性を示す。 $Si-O-Si$ ピーク位置が最も大きくなったのは①イオン+ラジカル+VUV 光である。次に大きかったのは④ラジカル+VUV 光である。②ラジカルのみと③VUV 光のみはピーク位置にほとんど変化がなかった。この中で③VUV 光に着目すると、 $Si-CH_3$ 基は減少するが $Si-O-Si$ ピーク位置は変化しない。これを次のように考えた。まず、VUV 光で $Si-CH_3$ 結合が切れる。しかし、ラジカル供給がないため、Si の未結合手の一部は解離した $-CH_3$ 基の H と反応し $Si-H$ になり、他はサンプルの大気開放時に酸化し $Si-OH$ となると考えた。H(電気陰性度 2.20) は C より電気陰性度が小さいため、 $Si-O-Si$ 結合の角度は小さくなりピーク位

置の波数は小さくなる。一方、OはCより電気陰性度が大きいいため、角度は大きくなりピーク位置の波数は大きくなる。結果として、全体としてはピーク位置の波数が変化しないと考えた。①イオン+ラジカル+VUV光と④ラジカル+VUV光ではプラズマからN(電気陰性度3.04)とHの供給があるため、VUV光でSi-CH₃結合が切れた後、Si-NH_xやSi-Hとなると考えられる。ここでNはCより電気陰性度が大きいいため、Si-O-Si結合の角度は大きくなる。結果として、ピーク位置の波数が大きくなったと考えている。最後に②ラジカルのみはSi-CH₃基が解離しないため、Si-O-Siピーク位置の波数も変化しないと考えられる。

k値とFT-IRの結果からN₂/H₂プラズマのダメージ原因を次のように推測した。すなわち、N₂/H₂プラズマからのイオンやVUV光によって膜中Si-CH₃結合が切れ、Si-CH₃基が減少する。そして-CH₃基が切れた後の未結合手にラジカルが結合することで反応が進み(Si-CH₃がSi-OH[1]やSi-NH_xに変化すると推測)、Si-O-Si結合角が変化する。これにより、k値が上昇する。次にダメージの主要因と考えられるVUV光とイオンが膜に与える影響について調べた。

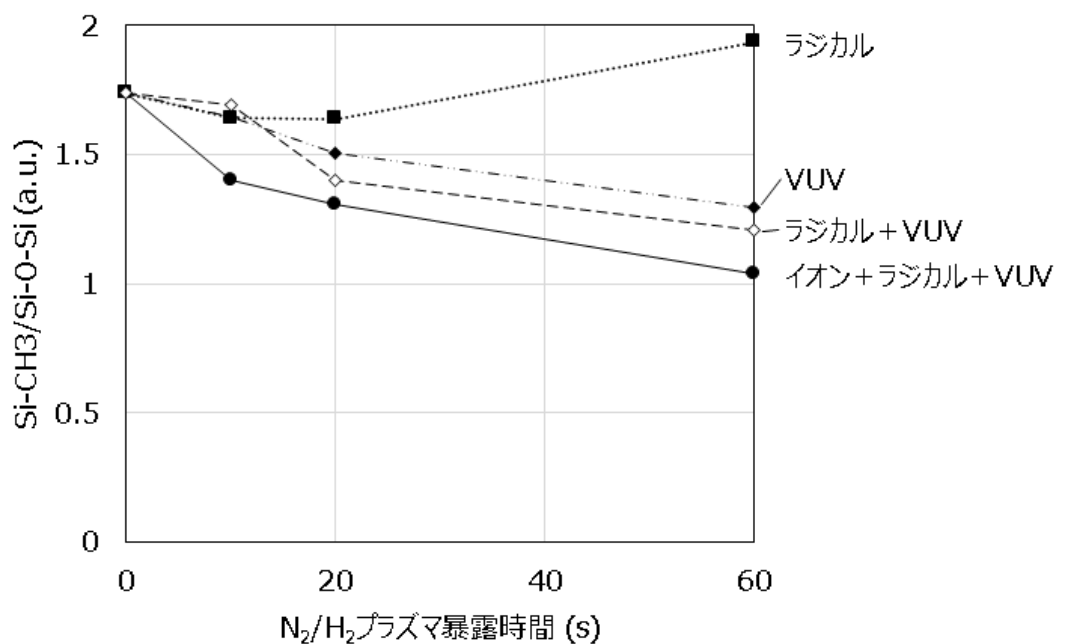


図 3-13 N₂/H₂プラズマからのイオン、ラジカル、VUV照射によるSi-CH₃/Si-O-Si強度比の暴露時間依存性

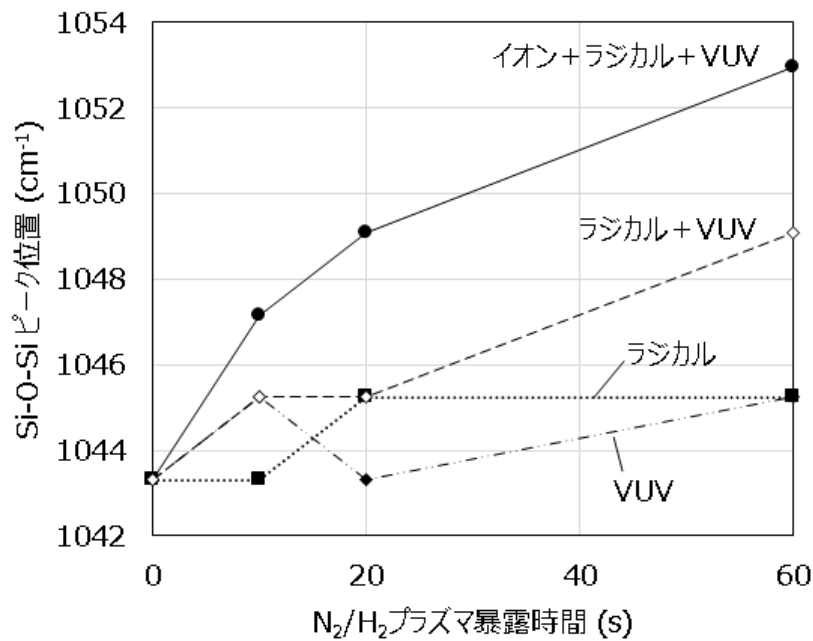


図 3-14 N_2/H_2 プラズマからのイオン、ラジカル、VUV 照射による Si-O-Si ピーク位置の暴露時間依存性

3.6 N_2/H_2 プラズマ照射による low-k 膜の膜中化学構造の変化

まず、 N_2/H_2 プラズマ処理後のポーラス SiOCH 膜の ex-situ SIMS 分析をおこない、C 濃度および N 濃度の深さ依存性を確認した (図 3-15)。プラズマ処理後のポーラス SiOCH 膜は表面から約 10 nm の深さで C 濃度が 1 桁程度減少していた。深さが増すとともに C 濃度は増加するものの、全体的に N_2/H_2 プラズマ処理前よりも C 濃度は低かった。一方、N は膜全体に存在した。表面から約 10 nm の深さまでは N 濃度が増加し、ピークを持った後、約 100 nm の深さまで N 濃度が低下した。この結果は次のように考えている。 N_2/H_2 プラズマ処理によって表面から膜中深くまで窒化する。窒化は N ラジカルの膜中拡散に依存するため、深さが増すとともに N 濃度は減少する。反対に C 濃度は増加する。その後、大気開放時に酸素や水分によって表面が酸化する。このため、表面約 10 nm における N 濃度が減少する。このとき、同時に C も酸化、揮発するため、表面約 10 nm における C 濃度が大きく減少する。

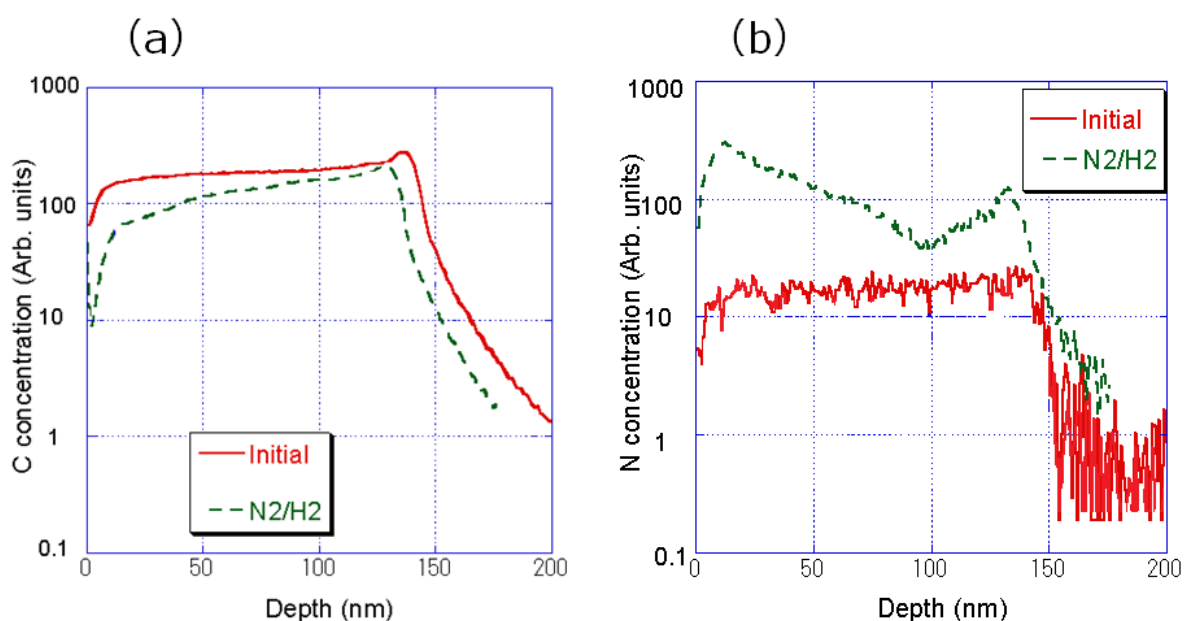


図 3-15 N_2/H_2 プラズマ処理後のポーラス $SiOCH$ 膜について、(a) 膜中 C 濃度および (b) N 濃度の深さ依存性

3.7 N_2/H_2 プラズマ照射による low-k 膜の表面化学構造の変化

次に大気開放の影響を評価するため、特殊な in-situ XPS 分析装置をもちいて表面変質層の組成をおこなった (図 3-16)。この装置のプラズマ方式は 2.45 GHz のマイクロ波プラズマであるため、この節における結果は他と区別する必要がある。図 3-17 に示す通り、成膜後とプラズマ処理直後 (大気暴露前) の組成比を比べると、Si 濃度は 29.7% から 29.8% とほとんど変わらず、C 濃度は 18.4% から 8.1% へと 1 桁減少し、O 濃度は 51.9% から 37.5% へ減少した。一方、N 濃度は 24.6% に大きく増加した。図 3-18 に大気暴露前の $Si2p$ と $C1s$ のナロースペクトルを示す。 $Si2p$ について、成膜後の $Si2p$ のピークは 103.4 eV であり SiO_2 に近い。一方、 N_2/H_2 プラズマ処理後のピークは低エネルギー側へシフトしている。これは Si が窒化されていることを示唆する。 $C1s$ について、成膜後は 284.8 eV の C-C/H ピークだけだが、プラズマ処理後は 286.9 eV の CN ピークが現れる。以上のことから、プラズマ照射直後のポーラス $SiOCH$ 表面では Si-C 結合が切れて Si-H や Si-NH_x に、C-H 結合が切れて Si-CH₂-NH_x に、Si-O 結合が切れて Si-OH や Si-H になると考えられる。次に、図 3-17 の大気暴露前後の組成比を比べると、Si 濃度と C 濃度がそれぞれ 29.8% から 26.9%、8.1% から 7.2% とほとんど変わらず。N 濃度が 24.6% から 5.9% に大きく減少し、O 濃度が 37.5% から 60.0% に増加した。このことから、大気暴露によって表面窒化層が酸化したと考えられる。

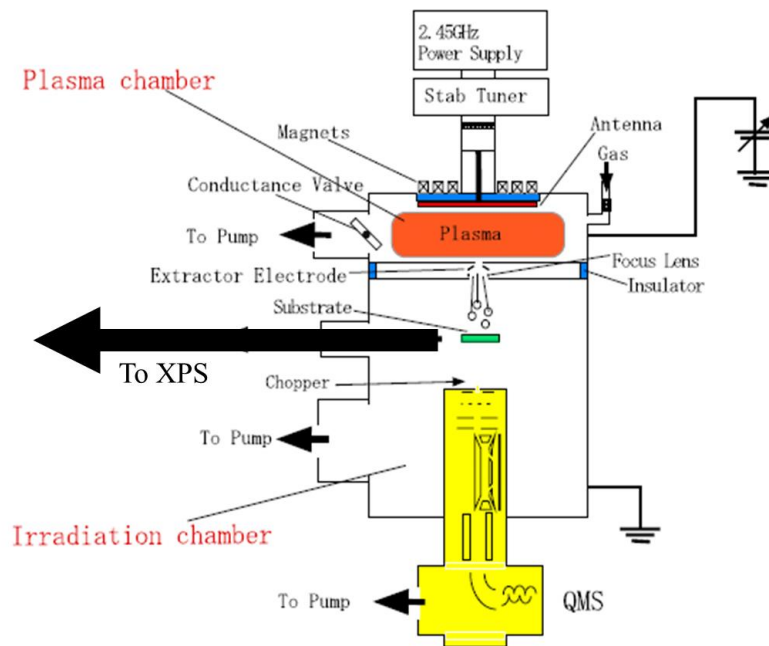


図 3-16 in-situ XPS 分析装置の模式図

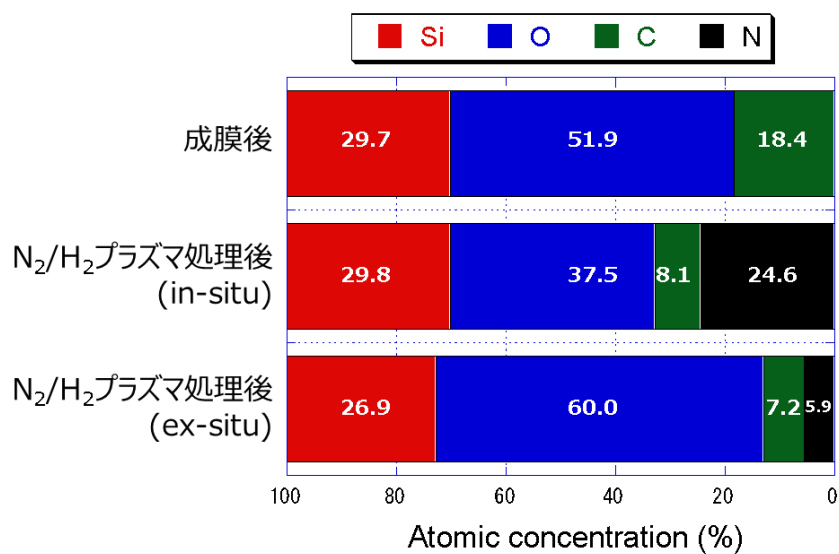


図 3-17 成膜後、N₂/H₂プラズマ処理後（大気開放前）、そして大気暴露後におけるのポーラス SiOCH 膜表面の組成比（XPS 分析結果）

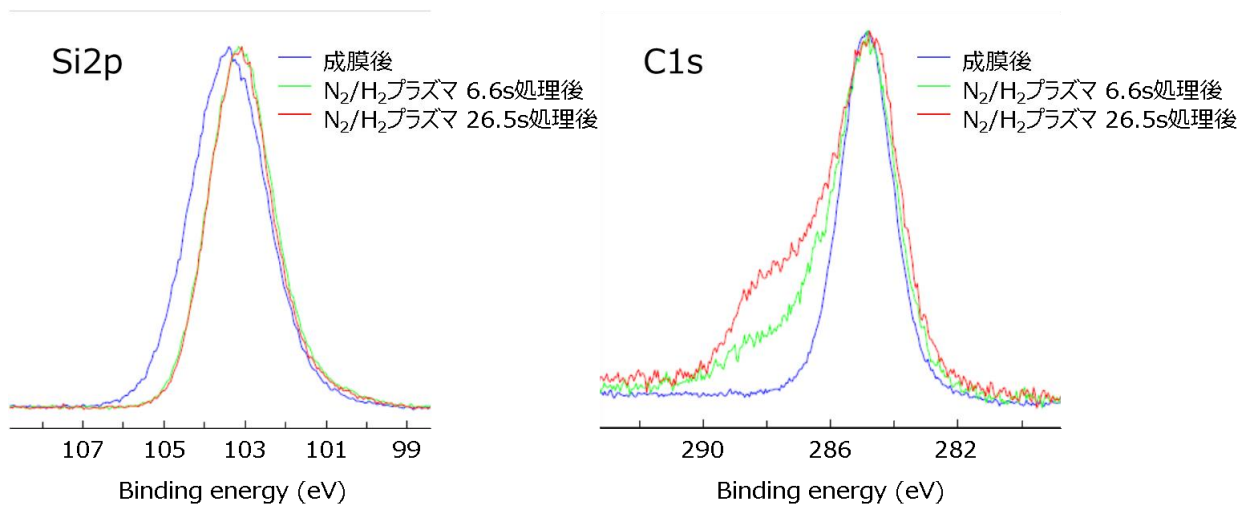


図 3-18 成膜後と N_2/H_2 プラズマ処理後（大気開放前）におけるのポーラス $SiOCH$ 膜表面のナローズペクトル（ $Si2p$ と $C1s$ ）

3.8 N_2/H_2 プラズマの VUV スペクトル測定

Eslava らは波長 222 nm の UV 光では $Si-CH_3$ 結合は解離しないが、波長 172 nm の VUV 光では解離することが示されている [10]。このため、 N_2/H_2 プラズマと O_2 プラズマについて、波長 220 nm 以下の発光強度を測定した。図 3-19 に測定した発光強度を示す。 N_2/H_2 プラズマでは 121 nm にライマン α 、160 nm 近辺（150 nm ~ 170 nm）に H_2 分子の $B^1\Sigma_u-X^1\Sigma_g$ 発光 [11]、そして 174 nm に N 原子の発光が観察された。この内、ライマン α と H_2 分子からの発光は 172 nm より波長が短いため、 $Si-CH_3$ 結合を解離する。Choudhury や Kurchikov らはポーラス $SiOCH$ 膜に対する波長 150 nm 近辺（130 nm ~ 160 nm）の VUV の侵入深さは 100 nm 前後だと報告している [12,13]。このため、 H_2 分子からの VUV 光は表面変質層を通過し、膜中深くまでダメージを与えらる。一方、 O_2 プラズマからは波長 172 nm 以下にピークは見られなかった。この結果は、3.4 節に示した O_2 プラズマによる low-k ダメージにおいて VUV の寄与が小さいという結果と一致する。以上の結果から、 N_2/H_2 プラズマでは H_2 起因の発光によって low-k ダメージが発生すると考えられる。

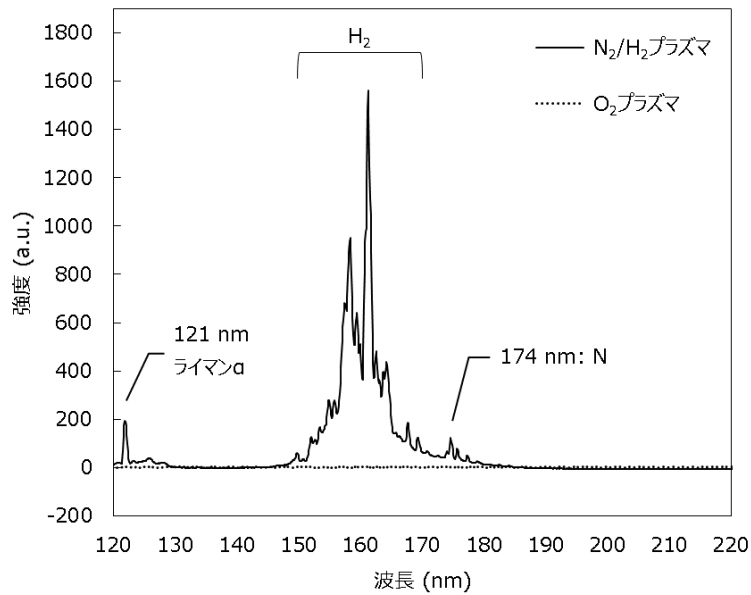


図 3-19 N_2/H_2 プラズマと O_2 プラズマについて、波長 220 nm 以下の VUV 発光強度

3.9 N_2/H_2 プラズマによる low-k ダメージ発生メカニズム

これまでの結果から、 N_2/H_2 プラズマによる low-k ダメージ発生のメカニズムを次のように考える（図 3-20）。まず、イオン照射によってポーラス $SiOCH$ 膜表面は深さおよそ 10nm にわたって窒化される。窒化層は親水性の $Si-NH_x$ 基である。一方、表面から深さ 100nm 程度までの膜中には H_2 分子由来の VUV 光が侵入し、 $Si-CH_3$ 基を解離し、 Si ダングリングボンドを形成する。ここに H ラジカルや N ラジカルが反応し $Si-NH_x$ が形成される。このようにプラズマ照射によって $SiOCH$ 膜は窒化された後、大気暴露によって水が吸着し、酸化すると考えられる。ここで、 N_2/H_2 プラズマ処理（60 s）後に大気開放した後のポーラス $SiOCH$ 膜の誘電率を試算する。成膜後の膜厚 150 nm のうち最表面 10 nm に H_2O ($k=80$) が吸着し、深さ 100 nm までが SiO_2 ($k=4.0$) に変質したと仮定して膜全体の k 値を試算すると、

$$\frac{10}{150} \times 80 + \frac{90}{150} \times 4 + \frac{50}{150} \times 2.56 = 8.11 \quad (3.1)$$

となる。一方、実測した k 値は図 3-12 に示すように 7.29 であり、おおむね一致している。

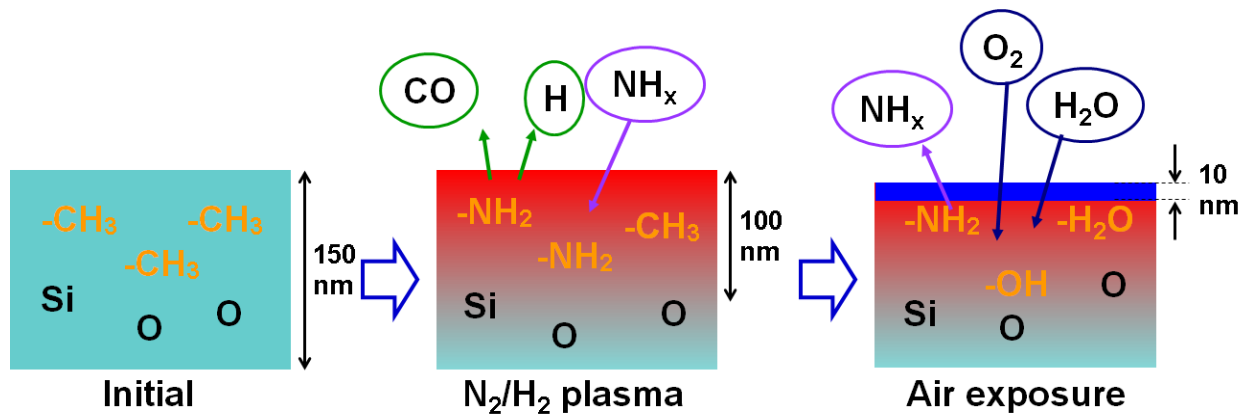


図 3-20 N₂/H₂ プラズマによる low-k ダメージ発生メカニズム

今回実験に用いた CCP 装置ではプラズマとサンプルの距離が近くイオンや VUV の照射量が多い。このため、Si-CH₃ 基の解離が進み、low-k ダメージが大きくなったと推測する。ゆえに、プラズマとサンプルの距離が遠いリモートプラズマ装置やダウンフロープラズマ装置などでは low-k ダメージはほとんどおこらないと予想される。

3.10 CO₂ プラズマによる low-k ダメージ原因の切り分け

最後に、3 種類のプラズマの中で最も low-k ダメージが小さかった CO₂ プラズマについて、ダメージ原因の切り分けをおこなった。N₂/H₂ プラズマと同じく PAPE 法によってイオン、ラジカル、そして VUV 光の影響を切り分けた。図 3-21 に k 値の CO₂ プラズマ暴露時間依存性を示す。まず、①イオン+ラジカル+VUV 光サンプルと④ラジカル+VUV 光サンプルは CO₂ プラズマ暴露時間にほぼ比例して k 値が上昇し、高い k 値を示した。両サンプルの k 値はほぼ同じだった。続いて k 値が高いのは②ラジカルのみである。これは暴露時間 20s まで①や④に等しい k 値を示すが、20 s から 60 s における k 値の上昇は緩やかだった。最も k 値が低いのは②VUV のみだった。以上の結果から、CO₂ プラズマではイオンとラジカルが low-k ダメージに大きな影響を及ぼすことがわかる。また、VUV 光は単独では影響しないが、ラジカルが共存すると相乗効果があることがわかる。

次に、図 3-22 に FT-IR 測定による Si-CH₃/Si-O-Si 強度比の CO₂ プラズマ暴露依存性を示す。まず①イオン+ラジカル+VUV 光は 0 s から 5 s にかけて Si-CH₃/Si-O-Si 強度比が大きく減少したのち、5 s から 60 s はほぼ飽和している。

次に②ラジカルのみ、③VUV光のみ、④ラジカル+VUV光ではCO₂プラズマ暴露時間に依らず、Si-CH₃/Si-O-Si強度比の変化が小さかった。Si-CH₃/Si-O-Si強度比の結果はk値の結果と異なる。最後に図3-23にSi-O-Siピーク位置の波数変化のCO₂プラズマ暴露依存性を示す。どのサンプルもSi-O-Siピーク位置の波数の変化は小さいが、①イオン+ラジカル+VUV光だけはCO₂プラズマ暴露時間に依存してSi-O-Siピーク位置の波数が大きくなっているように見える。一方、②ラジカルのみ、③VUV光のみ、そして④ラジカル+VUV光では、0sから5sにかけてSi-O-Siピーク位置の波数がわずかに大きくなったが、5s以上では変化がなかった。

以上の結果では、イオンの影響がない限りSi-CH₃基は減少せずSi-O-Si結合角も変化しないにもかかわらず、k値が上昇するように見える。この理由を、膜の表面近傍のみが酸化（膜中は変化せず、FT-IRには変化がみえない）し、大気開放後に吸湿することでk値が上昇した、と推測した。このため、表面における変質を分析するためにCO₂プラズマ暴露処理後のSIMS分析、およびXPS分析を実施した。

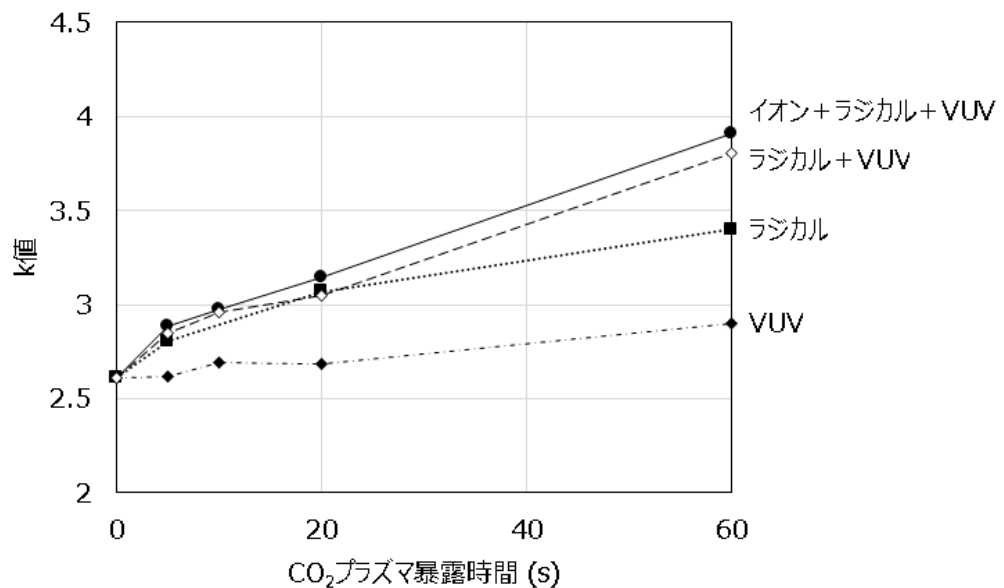


図 3-21 CO₂プラズマからのイオン、ラジカル、VUV照射によるk値の暴露時間依存性

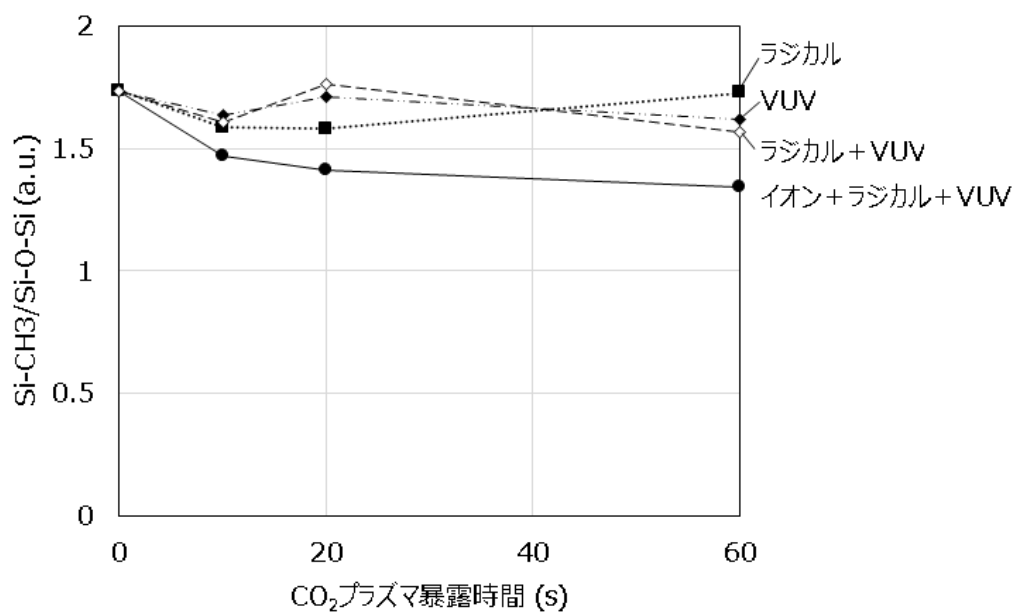


図 3-22 CO₂ プラズマからのイオン、ラジカル、VUV 照射による Si-CH₃/Si-O-Si 強度比の暴露時間依存性

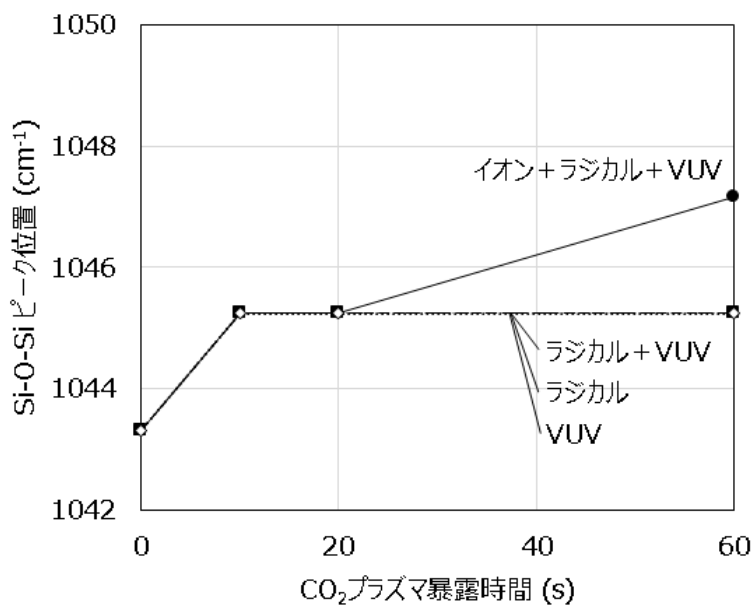


図 3-23 CO₂ プラズマからのイオン、ラジカル、VUV 照射による Si-O-Si ピーク位置の暴露時間依存性

3.11 CO₂ プラズマ照射による low-k 膜の膜中化学構造の変化

図 3-24 に CO₂ プラズマ処理後のポーラス SiOCH 膜中の C 濃度の深さ依存性を確認した。CO₂ プラズマ処理時間は 27 s である。プラズマ処理後の C 濃

度は表面から約 6 nm の深さで 1 桁以上、さらに約 4 nm の深さでは 2 桁以上減少していることがわかった。最表面での C 濃度は N_2/H_2 プラズマ処理後の濃度よりも低かった。一方、膜中の C 濃度は N_2/H_2 プラズマ処理とは異なり成膜後とほとんど変わらない値を示した。これは膜表面が酸化した結果を示していると考えている。

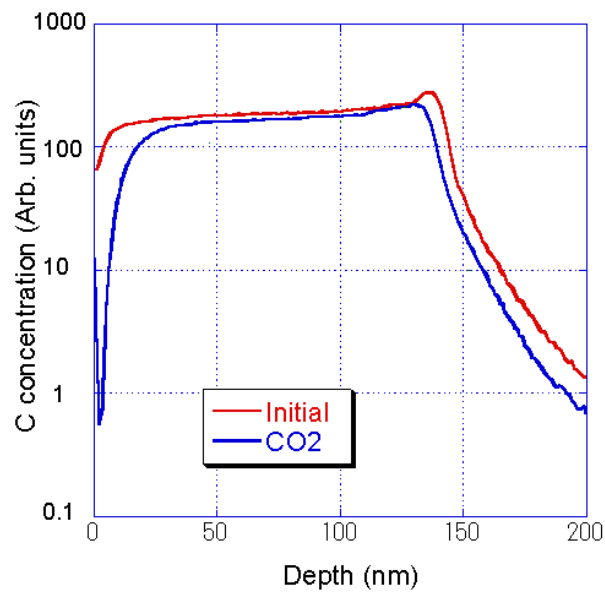


図 3-24 CO_2 プラズマ処理後のポーラス $SiOCH$ 膜について、膜中 C 濃度の深さ依存性

3.12 CO_2 プラズマ照射による low-k 膜の表面化学構造の変化

次に XPS 分析によって最表面層の組成を確認した。XPS 分析は N_2/H_2 プラズマ同様に in-situ XPS 分析装置 (図 3-16) を用いた。図 3-25 に示す通り、成膜後とプラズマ処理直後 (大気暴露前) の組成比を比べると、Si 濃度は 29.7% で変わらず、C 濃度は 18.4% から 10.8% へと半減減少し、O 濃度は 51.9% から 59.5% へ増加した。プラズマ処理で表面が酸化していることがわかる。次に大気暴露前後の組成比を比べると、Si 濃度と C 濃度がそれぞれ 29.7% から 27.0%、10.8% から 10.6% とほとんど変わらず。O 濃度が 59.5% から 62.4% に微増した。大気暴露の影響はほとんどないと考えられる。プラズマ処理後の O/Si 比がほぼ 2 であるため、 $SiOCH$ 膜の最表面 (深さ約 6nm) は SiO_2 になっていると推測する。次に、プラズマによるダメージが $SiOCH$ 膜の最表面に限られ、膜中に影響をおよぼさない理由を調べるために、 CO_2 プラズマの解析をおこなった。

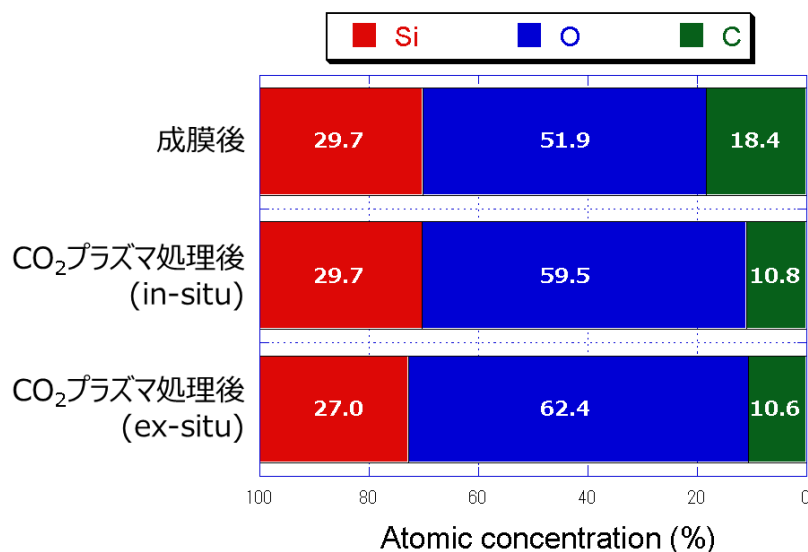


図 3-25 成膜後、CO₂プラズマ処理後（大気開放前）、そして大気暴露後におけるのポーラス SiOCH 膜表面の組成比（XPS 分析結果）

3.13 CO₂プラズマの VUV スペクトルと O ラジカル密度測定

まず、N₂/H₂プラズマと比較するために CO₂プラズマの VUV 発光を測定した（図 3-26）。150 nm から 180 nm に複数のピークが存在する。強度の強い次の 3 つのライン（156.4 nm、160.2 nm、166.0 nm）は C 原子の発光だと推測される。その他のライン（158.0 nm、163.4 nm、167.5 nm、171.7 nm、173.3 nm）は CO 分子の A¹Π-X¹Σ⁺発光だと推測される[14]。これら波長の光は膜中深く侵入し、かつ Si-CH₃ 基を解離しうる。しかし、発光強度が N₂/H₂プラズマに比べて約 1/10 と弱い。このため、VUV 光だけでは膜変質が限定的だったと推測する。

次に、O₂プラズマと比較するために、VUVAS 法を用いてプラズマ中の O ラジカル密度を測定した。VUVAS に用いた光源は O₂/He 混合ガスプラズマであり、酸素原子の遷移線と一致した波長である 130.217 nm (3s³S^o-2p⁴P₂)、130.487 nm (3s³S^o-2p⁴P₁)、130.604 nm (3s³S^o-2p⁴P₀) を使用した[15]。結果、O₂プラズマでは 2.53×10⁺¹⁰ /cm³であったのに対して、CO₂プラズマでは 1.04×10⁺¹⁰ /cm³と半分以下であった。このため、ラジカルによる酸化の影響も限定的だったと考える。一方で、CO₂プラズマは N₂/H₂プラズマや O₂プラズマと異なり、VUV 光と O ラジカルが同時に存在するため、VUV 光とラジカルによる相乗効果が表れたと考えられる。

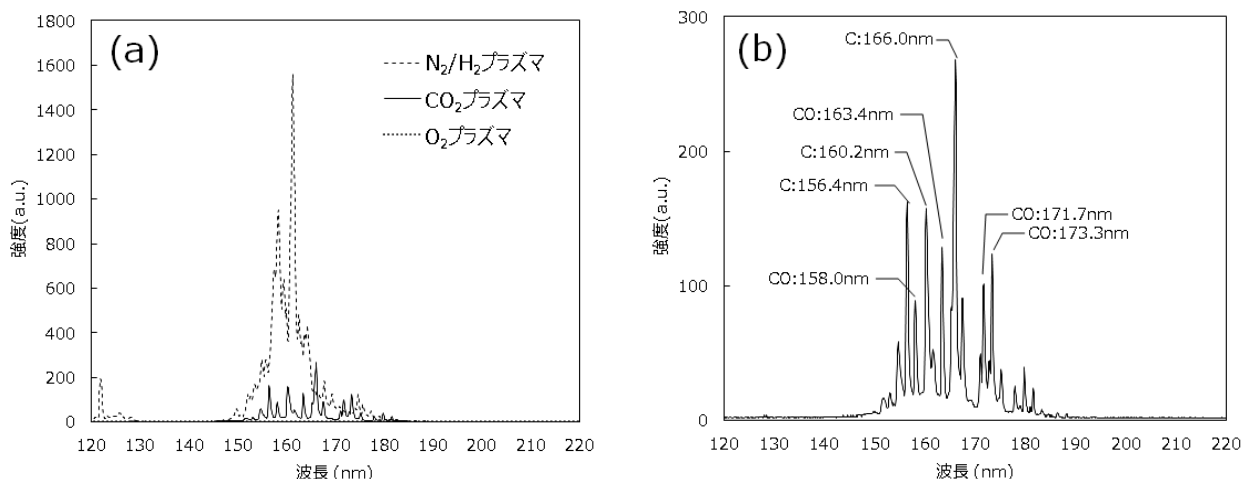


図 3-26 (a) 各プラズマについて、波長 220 nm 以下の VUV 発光強度の比較。(b) CO₂ プラズマの VUV スペクトルの拡大。

3.14 CO₂ プラズマによる low-k ダメージ発生メカニズム

これまでの結果から、CO₂ プラズマによる low-k ダメージ発生のメカニズムを次のように考える (図 3-27)。まず、イオン照射によってポーラス SiOCH 膜表面は深さおよそ 6nm にわたって酸化される。一方、C 原子や CO 分子由来の VUV 光が膜中に侵入するが、発光強度が弱いため Si-CH₃ 基を解離が限定的である。また、プラズマからの O ラジカルも少ないため、O ラジカルによる膜の酸化も表面に限られる。結果として、CO₂ プラズマによる low-k ダメージはイオンによる酸化が支配的だと考えられる。

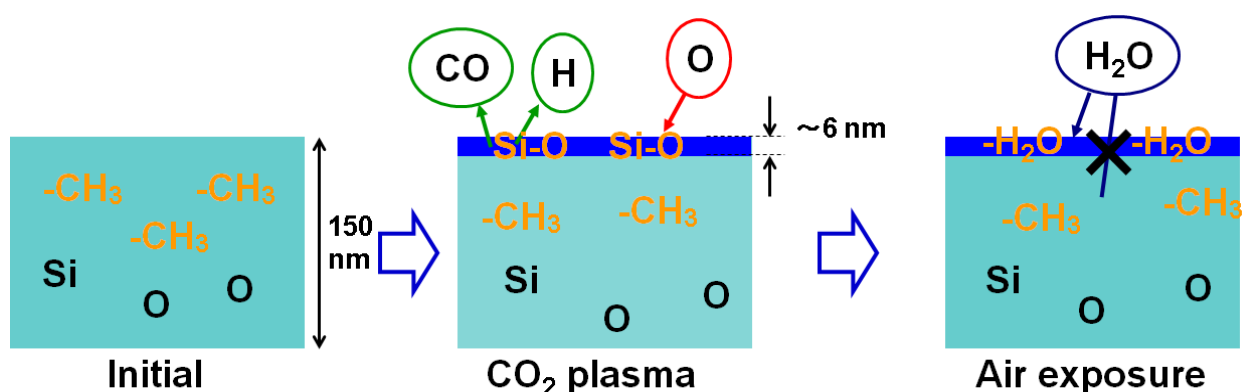


図 3-27 CO₂ プラズマによる low-k ダメージ発生のメカニズム

ここでも、CO₂ プラズマ処理 (60 s) 後に大気開放した後のポーラス SiOCH 膜の誘電率を試算する。成膜後の膜厚 150 nm のうち最表面 6 nm が SiO₂ (k=4.0)

に変質したと仮定した膜全体の k 値を試算すると、

$$\frac{6}{150} \times 4 + \frac{144}{150} \times 2.56 = 2.62 \quad (3.2)$$

となる。一方、実測した k 値は図 3-21 に示すように 3.91 である。試算値の k 値が小さくなったのは表面に吸着した水分の影響だと考えている。そこで、上記仮定に加えて、表面 2 nm に H₂O (k=80) が存在したとして膜全体の k 値を試算すると、

$$\frac{2}{150} \times 80 + \frac{4}{150} \times 4 + \frac{144}{150} \times 2.56 = 3.63 \quad (3.3)$$

となり、実測値に近い値となる。

CO₂ プラズマのダメージ原因がイオンなため、イオンが照射されないパターン側壁にはさらにダメージが発生しないと推測される。図 3-28 に N₂/H₂ プラズマおよび CO₂ プラズマによるレジストアッシング後のトレンチパターンの断面 TEM 像を示す。サンプルは Blanket 実験と同じポーラス SiOCH 膜上に 50 nm の TEOS 膜をプラズマ CVD 法で成膜し、その上に塗布型有機膜 (SOC)、塗布型シリコン酸化膜 (SOG)、そしてフォトレジスト (PR) を形成した。PR に対してラインアンドスペース (L/S) パターンを形成し、PR をマスクとして SOG に L/S パターンを RIE 法にて加工転写し、PR と SOG をマスクとして SOC に L/S パターンを RIE 法にて加工転写し、最後に SOG と SOC をマスクとして TEOS とポーラス SiOCH 膜に L/S パターンを加工転写した。SiOCH 膜の加工にもちいたプラズマは CF₄/Ar 混合ガスプラズマである。ポーラス SiOCH 膜加工後の SOC 残膜の厚さは約 140 nm であり、この SOC 残膜のアッシングに N₂/H₂ プラズマと CO₂ プラズマを用いた。アッシング時間は SOC 残膜の厚さの 1.3 倍相当の時間に設定し、N₂/H₂ プラズマは 48 s、CO₂ プラズマは 35 s であった。その後、アッシング後のサンプルを 0.5% dHF 溶液に 12 s 間浸漬して側壁のダメージ層を除去した。パターン側壁ダメージは図 3-29 に示すような TEOS 膜とポーラス SiOCH 膜の寸法差 (アンダーカット量) で比較した。評価パターンのライン幅/スペース幅は 89 nm/51 nm である。N₂/H₂ プラズマと CO₂ プラズマのアンダーカット量の平均値はそれぞれ 9.8 nm、6.0 nm であった。Blanket 実験の結果と同様に CO₂ プラズマの方が low-k ダメージ量が小さい結果となった。パターン側壁にはイオンがほとんど照射されないと考えられるので、CO₂ プラズマによるパターン側壁ダメージは O ラジカルと VUV 光の影響だと考えられる。この側壁ダメージをさらに抑制するために、次に CO₂ プ

ラズマ中の O ラジカルおよび VUV 光強度の低減を検討した。

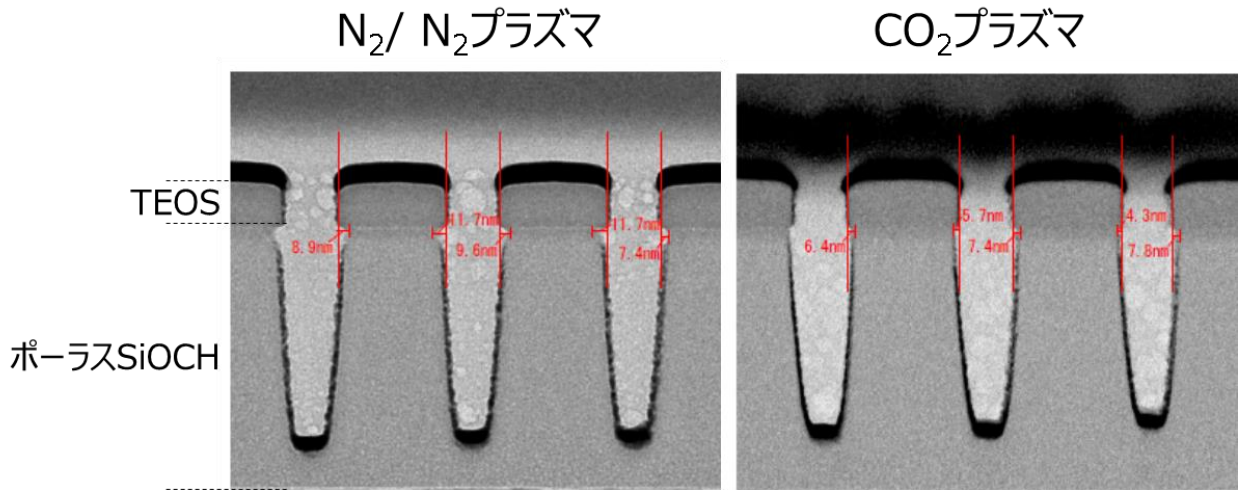


図 3-28 N₂/H₂ プラズマおよび CO₂ プラズマによるレジストアッシング+Wet 処理後のトレンチパターンの断面 TEM 像

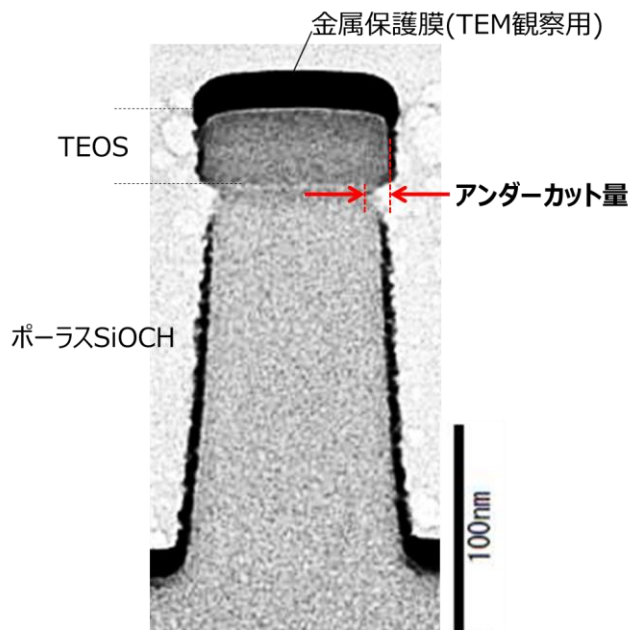


図 3-29 トレンチパターン側壁アンダーカットについて

3.15 100 MHz RF の間欠印加による low-k ダメージ抑制検討

CO₂ プラズマ中の O ラジカルは CO₂ の解離によって生成される。CO₂ プラズマの VUV 光も CO₂ が解離することによって生成する C 原子や CO 分子から生じる。このため、本実験で用いる 100 MHz / 13 MHz の 2 周波重畳 CCP 装置

ではプラズマ生成に寄与する 100 MHz の RF パワーを低減することで、CO₂ の解離を低減し、O ラジカル密度も VUV 光の強度も低減できると考えられる。しかしながら、同時にレジストのアッシングレートも減少すると予想される。アッシングレートが減少すると、アッシングに必要な時間が長くなる。これはポーラス SiOCH 膜が O ラジカルに暴露される時間が長くなることを意味し、low-k ダメージの悪化につながると考えられる。このため、low-k ダメージ抑制のためにはレジストのアッシングレート低減を抑制しつつ、O ラジカル密度と VUV 光の強度を低減することが求められる。一方、CO₂ プラズマのアッシングレートは CO₂ イオンに依存するという報告がある [2]。このため、CO₂ イオンの密度を維持しつつ O ラジカル密度を抑制できれば、low-k ダメージを抑制できると推測される。

本章では 100 MHz RF の間欠駆動によって CO₂ 分子の解離を抑制することを検討した。RF の間欠駆動は電子密度を維持しながら、ガス分子の解離を抑制する効果が期待できる [16,17]。本実験では 100 MHz RF のパルス周波数 50 kHz、Duty 比 50% の条件について評価をおこなった。以降、パルス化していない CO₂ プラズマを“CO₂ プラズマ (cw)”、パルス化した CO₂ プラズマを“CO₂ プラズマ (pulse)”と記載する。

まず、CO₂ プラズマ (pulse) のレジストアッシングレートを測定した。CO₂ プラズマ (cw) が 308.7 nm/min であったのに対して CO₂ プラズマ (pulse) は 236.6 nm/min と約 23% 減少した。次に、パルス化によって O ラジカルが減少したことを VUVAS 法によって確認した。CO₂ プラズマ (cw) での O ラジカル密度は $1.04 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ であったのに対して、CO₂ プラズマ (pulse) での O ラジカル密度は $0.93 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ と約 10% 低減した。次に、両者の VUV 発光強度を測定した (図 3-30)。結果、各ピークの発光強度はパルス化によって半減していた。想定したほど O ラジカル密度は減少しなかったが、VUV 発光強度が大きく減少した。アッシングレートの低下率に比べて VUV 光強度の低下率が大きいため、ダメージは低減できると期待できる。このため、Blanket 膜のダメージ評価を実施した。

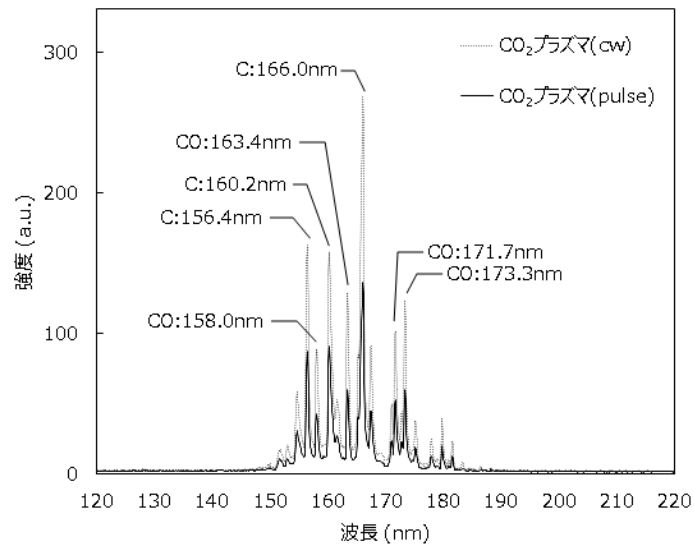


図 3-30 CO₂ プラズマ (cw) と CO₂ プラズマ (pulse) について、波長 220 nm 以下の VUV 発光強度の比較

図 3-31 にプラズマ処理前後のポーラス SiOCH 膜の Si-CH₃/Si-O-Si 強度比を示す。CO₂ プラズマ (pulse) について、レジストアッシング量が 100 nm、150 nm、300 nm のとき、Si-CH₃/Si-O-Si 強度比は 0.174 (成膜後) から 0.152、0.138、0.140 に減少した。レジストアッシング量が 150 nm まで Si-CH₃/Si-O-Si 強度比はゆるやかに減少し、150 nm から 300 nm では一定だった。CO₂ プラズマ (cw) と比較して、レジストアッシング量 100 nm までは CO₂ プラズマ (pulse) の Si-CH₃/Si-O-Si 強度比がわずかに高いが、それ以降は CO₂ プラズマ (cw) と CO₂ プラズマ (pulse) で差異はなかった。図 3-31 に Si-O-Si ピーク位置を示す。CO₂ プラズマ (pulse) 処理後の Si-O-Si ピーク位置は 1043 cm⁻¹ (成膜後) から 1045 cm⁻¹、1045 cm⁻¹、1047 cm⁻¹ と、レジストアッシング量が 150 nm までピーク位置はゆるやかにし、150 nm から 300 nm では一定だった。ピーク位置の波数については CO₂ プラズマ (cw) と CO₂ プラズマ (pulse) で差異はなかった。これらの結果から、Blanket 評価ではパルス化によるダメージ低減効果はないと判断できる。パルス化はレジストアッシングレートの低下を抑制するためにイオンの密度を維持しようとした。このため、イオンが主なダメージ源となる Blanket 評価では両者のダメージ量に差が出なかったと考えている。一方で、イオン照射の影響が小さいと思われるパターン側壁ではダメージ量の差が出ると期待できる。このため、パターン側壁のダメージ量を評価した。

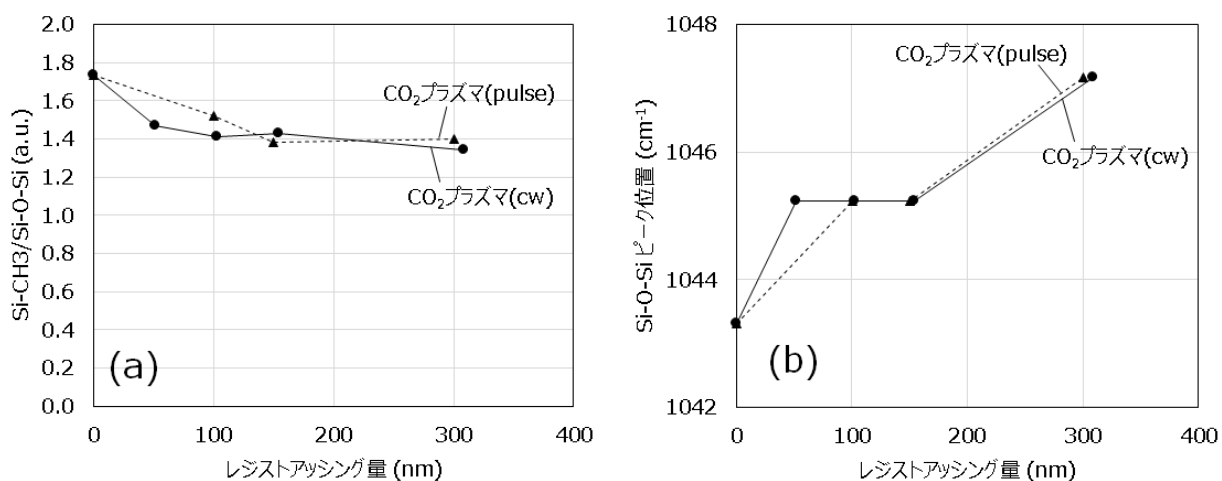


図 3-31 CO₂ プラズマ (cw) と CO₂ プラズマ (pulse) について、ポーラス SiOCH 膜の (a) Si-CH₃/Si-O-Si 強度比と (b) Si-O-Si ピーク位置のレジストアッシング量依存性

図 3-32 に断面 TEM 像を示す。サンプルの処理方法および評価パターンは 4.11 で述べたものと同じである。結果、CO₂ プラズマ (cw) と CO₂ プラズマ (pulse) のアンダーカット量の平均値はそれぞれ 6.0 nm、3.6 nm であった。想定した通り、パターン側壁についてはダメージ量が低減することがわかった。これはパルス化によって VUV 強度が低減した結果だと考えている。

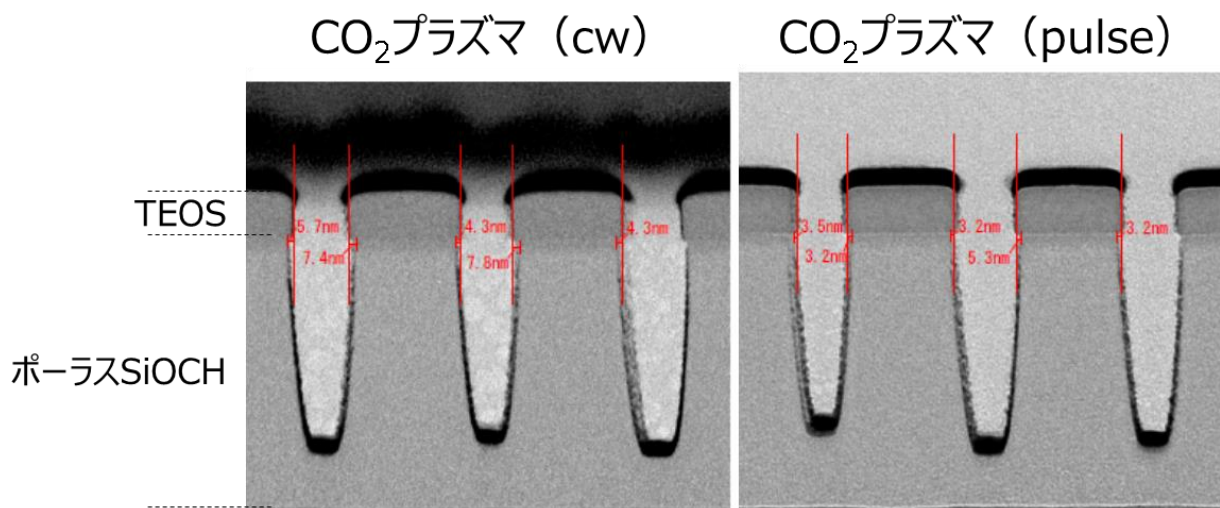


図 3-32 CO₂ プラズマ (cw) と CO₂ プラズマ (pulse) によるレジストアッシング+Wet 処理後のトレンチパターンの断面 TEM 像

3.16 まとめ

本章では、ロジックデバイスの BEOL 工程における low-k 膜のアッシングダメージについて O_2 プラズマ、 N_2/H_2 プラズマと比較することで CO_2 プラズマによるアッシングダメージの発生メカニズムを明らかにした。まず、 O_2 プラズマではラジカルがダメージ原因であることを確認し、イオン衝撃によって表面緻密化層ができることを示唆した。次に N_2/H_2 プラズマではイオンと VUV が主なダメージ源であることを確認した。VUV 発光スペクトルから H 原子、 H_2 分子、そして N 原子から VUV が生じることを確認した。これら VUV 光が $Si-CH_3$ 基を切断し、そこに H や N ラジカルが反応することで $Si-NH_x$ が形成されると考えている。そして、 $Si-NH_x$ は大気酸素や水によって酸化することを *in-situ* および *ex-situ* XPS 分析で明らかにした。また、VUV 光の影響は表面から深さ 100nm 程度まで侵入することが SIMS 分析から確認できた。次に、 CO_2 プラズマではイオン衝撃が主なダメージ源であることを確認した。イオン照射によってポーラス $SiOCH$ 膜表面は深さおよそ 6nm にわたって酸化されることを SIMS 分析から明らかにした。 CO_2 プラズマも CO 分子を由来とする VUV 光を発するが、 N_2/H_2 プラズマに比べてその強度が 1/10 程度と弱いことを確認した。これにより CO_2 プラズマによる VUV 光ダメージが限定的であると考えられる。また、VUVAS 法で O ラジカルの絶対密度を測定し、 CO_2 プラズマ中の O ラジカルが O_2 プラズマの半分以下であることも確認した。これが CO_2 プラズマによるラジカルダメージが小さい理由である。以上の結果から、 CO_2 プラズマ中の O ラジカルや VUV 光強度を低減することでダメージ量をさらに抑制することを検討した。具体的には 100MHz RF 電力を間欠駆動（パルス化）することで、プラズマ中のイオン密度を維持しながら、 CO_2 の解離や励起を抑制することを検討した。これによって、パルス化によるレジストエッチレートの低下を抑制しつつ、主に VUV 強度を半減し、トレンチパターン側壁のダメージ量を抑制することに成功した。

参考文献

- [1] M. R. Baklanov, J.-F. Marneffe, D. Shamiryanyan, A. M. Urbanowicz, H. Shi, T. V. Rakhimova, H. Huang, and P. S. Ho, *J. Appl. Phys.* 113, 041101 (2013)
- [2] Y. Susa, H. Ohtake, Z. Jianping, L. Chen, and T. Nozawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 33, 061307-1 (2015).
- [3] K. Lioni, M. Darnon, W. Volksen, T. Magbitang, and G. Dubois, *J. Appl. Phys.* 117, 113303 (2015).
- [4] M. A. Worsley, S. F. Bent, S. M. Gates, N. C. M. Fuller, W. Volksen, M. Steen, and T. Dalton, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 395 (2005).
- [5] H. Cui, R. J. Carter, D. L. Moore, H. G. Peng, D. W. Gidley, and P. A. Burke, *J. Appl. Phys.* 97, 113302 (2005).
- [6] N. Posseme, T. Chevolleau, T. David, M. Darnon, O. Louveau, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1928 (2007).
- [7] 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).
- [8] S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.* 103, 073303 (2008).
- [9] S. Takashima, R. Saito, S. Uchida, K. Takeda, M. Fukasawa, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori, *Extended Abstract of the Solid State Devices and Materials* (2008), p. 716.
- [10] S. Eslava, F. Iacopi, A. M. Urbanowicz, C. E. A. Kirschhock, K. Maex, J. A. Martens, and M. R. Baklanov, *J. Electrochem. Soc.* 155, G231 (2008).
- [11] E.-t. E.-sebbar, Y. Bénilan, N. Fray, H. Cottin, A. Jolly, and M.-C. Gazeau, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 240, 1 (2019).
- [12] F. A. Choudhury, H. M. Nguyen, S. W. King, C. H. Lee, Y. H. Lin, H. S. Fung, C. C. Chen, W. Li, D. Benjamin, J. M. Blatz, Y. Nishi, and J. L. Shohet, *Appl. Phys. Lett.* 112, 082902 (2018).
- [13] T. V. Rakhimova, A. T. Rakhimov, Yu. A. Mankelevich, D. V. Lopaev, A. S. Kovalev, A. N. Vasileva, O. V. Proshina, O. V. Braginsky, S. M. Zyryanov, K. Kurchikov, N. N. Novikova, and M. R. Baklanov, *Appl. Phys. Lett.* 102, 111902 (2013).
- [14] A. Hatta, *J. Light & Vis. Env.*, 29, 79 (2005).

- [15] 竹田圭吾, 高島成剛, 堀勝, *J. Plasma Fusion Res.* 95, 180 (2019).
- [16] S. Ashida, C. Lee, and M. A. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 2498 (1995).
- [17] S. Ashida, M. R. Shim, and M. A. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 391 (1996).
- [18] Y.-H. Kim, M. S. Hwang, and H. J. Kima, *J. Appl. Phys.*, 90, 3367 (2001).
- [19] G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava, and E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B* 5, 530 (1987).
- [20] Y. Li, I. Ciofi, L. Carbonell, N. Heylen, J. V. Aelst, M. R. Baklanov, G. Groeseneken, K. Maex, and Z. T}okei, *J. Appl. Phys.* 104, 034113 (2008).
- [21] K. Yonekura, S. Sakamori, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara, and M. Yoneda, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 22, 548 (2004).
- [22] Y. H. Wang, R. Kumar, X. Zhou, J. S. Pan, and J. W. Chai, *Thin Solid Films* 473, 132 (2005).
- [23] J. N. Sun, D. W. Gidley, Y. Hu, W. E. Frieze, and E. T. Ryan, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1447 (2002).
- [24] K. Takeda, Y. Miyawaki, S. Takashima, M. Fukasawa, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori, *J. Appl. Phys.* 109, 033303 (2011).
- [25] M. Chaudhari and J. Du, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 061302 (2012).
- [26] M. Kuo and G. S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Technol. B* 28, 1104 (2010).
- [27] S. Xu et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 156 (2007).
- [28] K. Yonekura, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara, and K. Tsujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 44, 2976 (2005).
- [29] O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfoure, I. Kalinovski, J. Su, G. Hills, and D. Louis, *Microelectron. Eng.* 73, 351 (2004).
- [30] Q. T. Le, M. R. Baklanov, E. Kesters, A. Azioune, H. Struyf, W. Boullart, J. J. Pireaux, and S. Vanhaelemeersch, *Electrochem. Solid State* 8, F21 (2005).

第 4 章 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る高アスペクト側壁 TiO_2 膜の横方向エッチング

4.1 はじめに

2次元型フラッシュメモリは微細化によって高い記録密度を達成してきた。しかしながら、微細化による隣接メモリセル間の電氣的干渉の増大などにより限界を迎え、3次元型構造に移行した。3次元型フラッシュメモリはコントロールゲート (CG) 層と (隣接する CG 層間の) 層間絶縁膜を縦に積層し、この積層膜に貫通孔をもうけ、貫通孔側壁にメモリセル層とチャネル層を形成している。CG 層と層間絶縁膜のピッチは 2次元型よりも緩いため隣接メモリセル間の電氣的干渉は問題とならない。結果として積層数を増すことで記録密度の拡大が可能である。しかしながら、1.6 節で述べたように、高積層化による膜厚増加を緩やかにするために、CG 層と層間絶縁膜の薄膜化が検討されている。これに伴って、隣接メモリセル間の電氣的干渉を抑制するために、ブロック膜と CT 膜を物理的に分断するという要求がある。これを満たすために貫通孔の深さ方向に対して非常に均一な横方向エッチング技術が求められている。

一般に、横方向エッチングにはウェットエッチングが用いられるが、適用できる膜種の制限 (HfO_2 などの高誘電率膜のウェットエッチングは難しい) や、エッチングレートのアスペクト依存性 (パターントップとボトムにおけるエッチングレートの差) といった課題がある。そこで、この課題を解決するために等方的な原子層エッチング (Atomic Layer Etching、ALE) の研究が報告されている。ALE とは 2 つ以上のセルフリミットな反応ステップを繰り返すことで、被加工材料を原子層 1 層ずつ除去するプロセスのことをいう (図 4-1)。主な反応ステップは被加工材料表面に変質層を形成するステップと形成された変質層を除去するステップである。どちらの反応ステップもセルフリミットなため、理想的な ALE ではウェハ面内方向のバラツキが無く、また、エッチレートがパターンのアスペクト比に依存しない非常に均一なエッチングプロセスとなる。

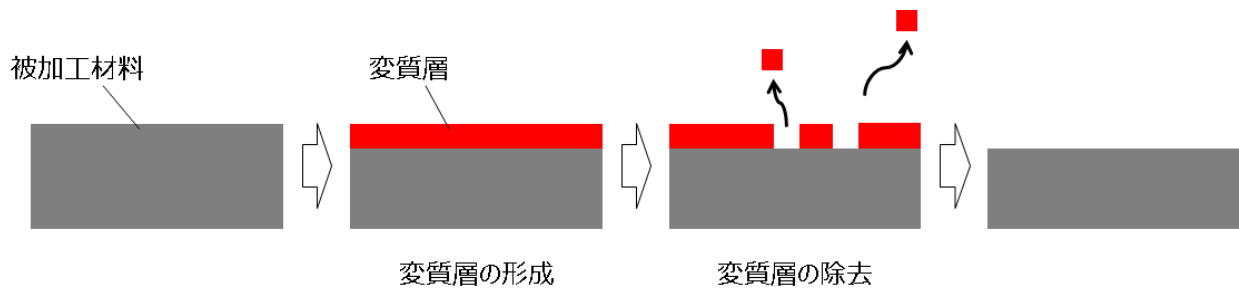


図 4-1 ALE の模式図

一般的に、異方的な ALE では改質層の除去に方向性を持ったイオンエネルギーを用い、等方的な ALE では方向性を持たない熱エネルギーなどを用いる。例えば、Cl ラジカルと Ar イオンを用いた Si (単結晶) の異方的な ALE は次のようになる。まず、Cl₂ ガスプラズマで生成された Cl ラジカルを Si 表面に吸着させ、Si-Cl 結合をつくる (改質層形成ステップ)。次に Ar ガスプラズマで生成された Ar イオンを表面に照射し、Si-Cl を SiCl_x として脱離させる (改質層除去ステップ)。改質層形成ステップでは Si 表面が Cl ラジカルで覆われた時点で反応がセルフリミットで止まり、改質層除去ステップではイオンエネルギーを制御し、Si のスパッタエッチングを起こさず SiCl_x だけを除去できるようにすることでセルフリミットな反応となる [4]。

報告されている等方的な ALE は大きく分けて 2 つある。1 つは 200℃ 以上の高温下において金属酸化膜の表面をフッ化し、その後、同じく高温下で金属錯体ガスによる配位子交換でフッ化層を除去するプロセスである。フッ化には HF が用いられ、金属錯体ガスはトリメチルアルミニウム (tri-methyl-aluminum、TMA)、ジメチルアルミニウムクロライド (di-methyl-aluminum chloride、DMAC)、スズ(II)アセチルアセトネート (Sn acetylacetonate、Sn(acac)₂) などが用いられる。エッチングできる材料としては Al₂O₃、HfO₂、ZrO₂、SiO₂、SiN、TiN などが報告されている [5-12]。もう 1 つは室温化で Si₃N₄ 表面に珪フッ化アンモニウムを形成し、その後、ウェハを 120℃ 以上にするこ
とで珪フッ化アンモニウムを除去するプロセスである。珪フッ化アンモニウムの形成には C_xH_yF_z ガスプラズマを用い、熱源は赤外線ランプである [13-15]。どちらのプロセスも改質層の除去に熱が必要であり、チャンバーの高温対応化や赤外線ランプの搭載が必須である。一方で、LSI 製造工程のプラズマエッチングで用いられる従来装置のステージ温度は 0℃ から 100℃ である。このため、これらプロセスの実施には専用チャンバーが必要であり、実用化に対する

ハードルとなっている。

このため、本稿では従来装置を用いて高アスペクト側壁の高精度エッチングを実現する新規プロセスについて議論する。具体的にはアスペクト比 40 以上のトレンチパターン側壁に形成された TiO_2 膜について、アスペクト比依存のない等方エッチングプロセスを提案する。

4.2 実験方法

本研究で用いた TiO_2 のブランケット膜は 300 mm Si ウェハ上に Atomic Layer Deposition (ALD) 法で成膜した。成膜膜厚は 10 nm である。使用したプリカーサーはテトラキスジメチルアミノチタン (tetrakis dimethyl amino titanium、図 4-2) で、酸化剤はオゾンであり、ALD の成膜温度は 200 °C である。また、パターンサンプルは 2 種類用意した (図 4-3)。1 つは Si ウェハ上に Si_3N_4 膜と SiO_2 膜をそれぞれプラズマ CVD 法にて 30 nm と 330 nm 成膜した。その後、 SiO_2 膜上にフォトレジストを塗布成膜し、リソグラフィによって Line and space (L/S) パターンを形成した。L/S パターンのハーフピッチは 40 nm である。その後、フォトレジストをマスクとして SiO_2 膜と Si_3N_4 膜をドライエッチングで加工し、最後にアッシングによってレジストを除去した。このようにして形成した SiO_2 膜と Si_3N_4 膜からなる L/S パターン上に厚さ 10 nm の TiO_2 膜を ALD 法で成膜した。 TiO_2 成膜条件はブランケット膜と同じである。 TiO_2 成膜後のスペース幅は 20 nm であり、深さは 360 nm である。このため、このサンプルのアスペクト比は 18 である。もう 1 つのサンプルは Si ウェハ上に厚さ 3500 nm の SiO_2 膜をプラズマ CVD 法にて成膜し、その上に厚さ 2000 nm のアモルファス C 膜と 140 nm の SiON 膜を同じくプラズマ CVD 法で成膜した。その後、SiON 膜上にフォトレジストを塗布成膜し、リソグラフィによってトレンチパターンを形成した。パターンのスペース幅は 100 nm である。その後、フォトレジストをマスクとして SiON 膜をドライエッチングで加工し、SiON 膜をマスクとしてアモルファス C 膜を、アモルファス C 膜をマスクとして SiO_2 膜を加工した。最後にアッシングによってアモルファス C 膜を除去した。形成した SiO_2 膜からなるトレンチパターン上に厚さ 10 nm の TiO_2 膜を成膜した。 TiO_2 成膜後のスペース幅は 80 nm であり、深さは 3500 nm である。このため、このサンプルのアスペクト比は 43.8 である。本研究で用いたドライエッチング装置は RF 周波数が 100 MHz の CCP 装置である (図 4-4)。この装置の基板ステージである下部電極の温度は冷媒を介して外付けチラーによって

制御している。また、制御温度域の異なるチラーを 2 系統持ち、プラズマ処理中に使用するチラーを切り替えることでステージ温度をすばやく変更することが可能である。実験で使用したエッチング条件は次の 2 つである。① CF プラズマ：圧力 1.3 Pa、CF ガス流量 100 sccm、100 MHz RF パワー 1000W、下部電極（基板ステージ）温度 60 °C、② O₂ プラズマ：圧力 13.3 Pa、O₂ ガス流量 300 sccm、100 MHz RF パワー 1000W、下部電極温度 60 °C。ブランケット TiO₂ 膜の膜厚はエリプソメトリー法で、パターン側壁の TiO₂ 膜厚は断面 TEM 像でそれぞれ測長し、プラズマ処理前後の膜厚差からエッチング量を算出した。これらに加えて、ブランケット TiO₂ 膜表面の化学結合状態を XPS 分析し、パターン側壁の TiO₂ 膜組成をエネルギー分散型蛍光 X 線分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、EDX）で調べた。

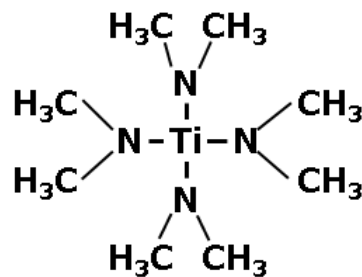
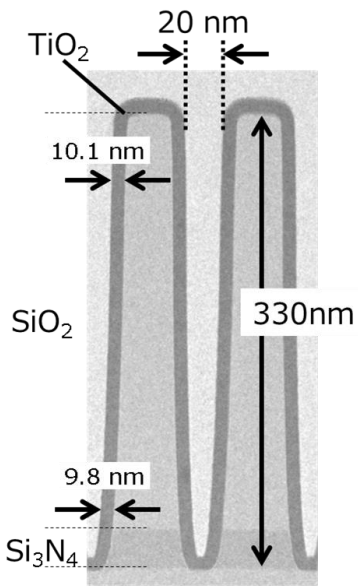


図 4-2 テトラキスジメチルアミノチタンの分子構造

パターンサンプル 1
(アスペクト比 18)



パターンサンプル 2
(アスペクト比 43.8)

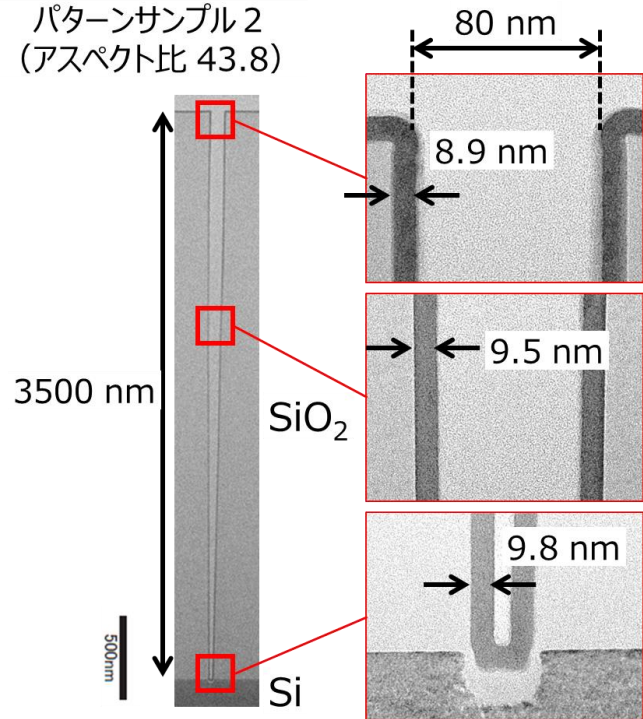


図 4-3 パターンサンプル断面 TEM 像。サンプル 1 : アスペクト比 18、サンプル 2 : アスペクト比 43.8。

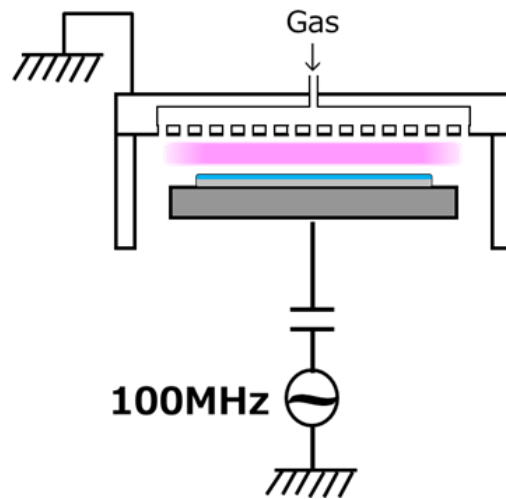


図 4-4 100 MHz CCP 装置の模式図

4.3 CF₄ プラズマでの TiO₂ エッチング特性

まずは報告例 [16] のある CF₄ プラズマによるブランケット TiO₂ 膜のエッチング特性を取得した (図 4-5)。エッチング時間 15 s、30 s における TiO₂ 膜のエッチング量はそれぞれ 2.57 nm、6.48 nm である。エッチング量は処理時間

に比例し、ここから算出されるエッチレートは 12.4 nm/min である。次に、L/S パターン側壁の TiO_2 膜に対する CF_4 プラズマによるエッチング特性を取得した。使用した L/S パターンサンプルのアスペクト比は 18 である。プラズマ処理前後の断面 TEM 像を図 4-6 に示す。プラズマ処理時間は 30 s である。プラズマ処理によってパターン頂部の TiO_2 は消失し、その下の SiO_2 が 25.4 nm 後退している。ブランケット TiO_2 膜のエッチング量 6.48 nm に対して、L/S パターン頂部の TiO_2 エッチング量が大きいのはラインパターン肩部のファセッティングと呼ばれる現象だと推測される。ファセッティングとはイオン衝撃によってパターンの平坦部に比べて肩部のエッチングレートが速くなり、肩部が斜めに削られる現象である。次に、プラズマ処理前後におけるパターン側壁の TiO_2 膜厚を図 4-7 に示す。グラフの横軸はプラズマ処理前のパターン頂部からの深さ、縦軸は側壁の TiO_2 膜厚である。■がプラズマ処理前、□がプラズマ処理後を示す。プラズマ処理前の TiO_2 膜厚は深さ 40 nm で 10.1 nm、深さ 300 nm で 9.8 nm、プラズマ処理後の TiO_2 膜厚は深さ 40 nm で 7.5 nm、深さ 300 nm で 8.3 nm であった。図 4-8 に側壁 TiO_2 膜のエッチング量としてプラズマ処理前後の膜厚差を示す。側壁エッチング量は深さ 40 nm の 2.6 nm から深さとともに減少し、深さ 300 nm で 1.5 nm であった。

Woo らは CF_4 プラズマによる TiO_2 エッチングのメカニズムを次のように説明している [16]。すなわち、Ti-O 結合より Ti-F 結合の方が強いため、 TiO_2 は CF_4 プラズマからの F ラジカルと反応する。反応によって TiF_x が形成され、イオン衝撃によって除去される。このメカニズムに基づき、 CF_4 プラズマによって側壁 TiO_2 エッチング量が深さとともに減少する理由を次のように考えた (図 4-9)。まず、 CF_4 プラズマからウェハに向かって F ラジカルは拡散する。拡散した F ラジカルは L/S パターン側壁の TiO_2 と反応し、消費される。このため、深さが増すにつれ、L/S パターン側壁に供給される F ラジカルの量は減少する。結果として、 TiO_2 のエッチング量が減少すると予想した。そこで、側壁 TiO_2 エッチング量の深さ依存性を抑制するためには、F ラジカル供給量の深さ依存性を解消することが重要だと考えた。本稿では CF ポリマーを用いた F ラジカル供給方法を提案する。

CF ポリマーによる F ラジカル供給方法のアイデアは次の通りである (図 4-10)。まず、CF プラズマを用いて、L/S パターン側壁の TiO_2 上に CF ポリマーを形成する。その後、 O_2 プラズマによって CF ポリマーをエッチングする。こ

のとき、反応生成物として発生する F ラジカルを用いて TiO_2 をエッチングすることを検討した。

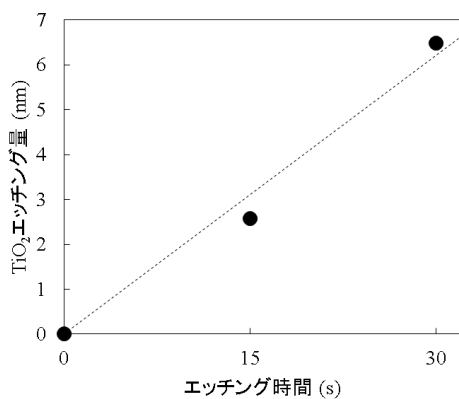


図 4-5 CF_4 プラズマによるブランケット TiO_2 膜エッチング量のエッチング時間依存性

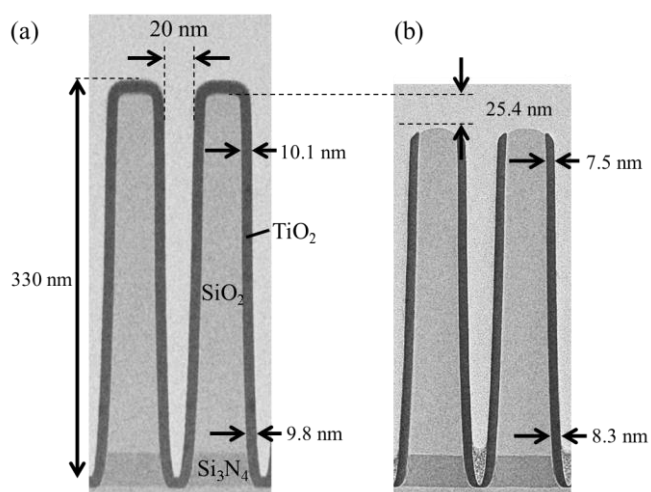


図 4-6 パターンサンプル 1 について、 CF_4 プラズマ処理前後の断面 TEM 像

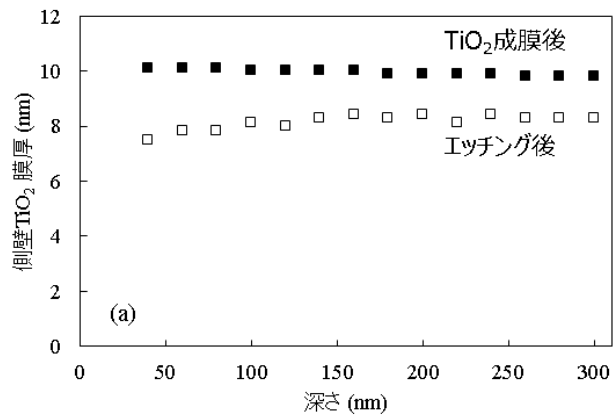


図 4-7 CF₄ プラズマ処理前後におけるパターン側壁の TiO₂ 膜厚の深さ依存性

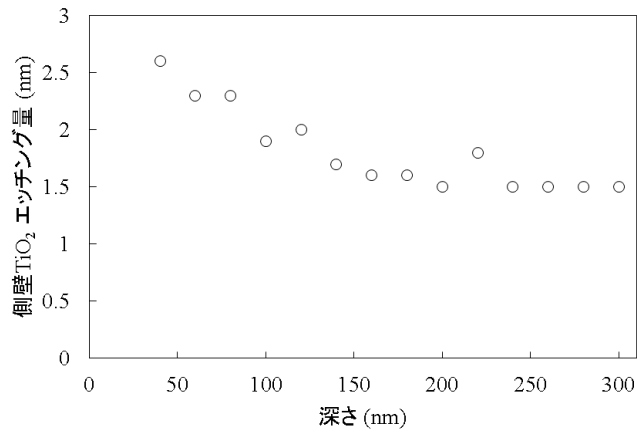


図 4-8 CF₄ プラズマによる側壁 TiO₂ 膜のエッチング量の深さ依存性

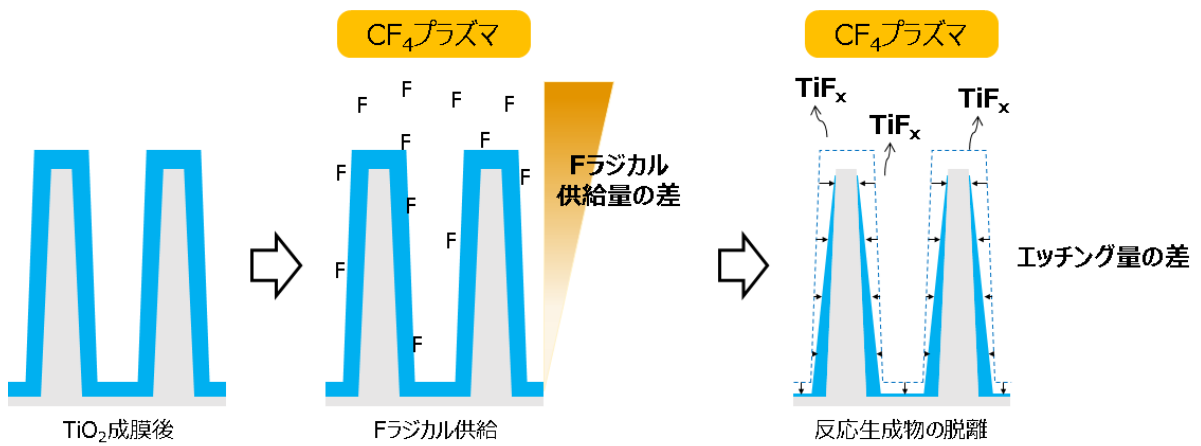


図 4-9 CF₄ プラズマによる側壁 TiO₂ のエッチングモデル

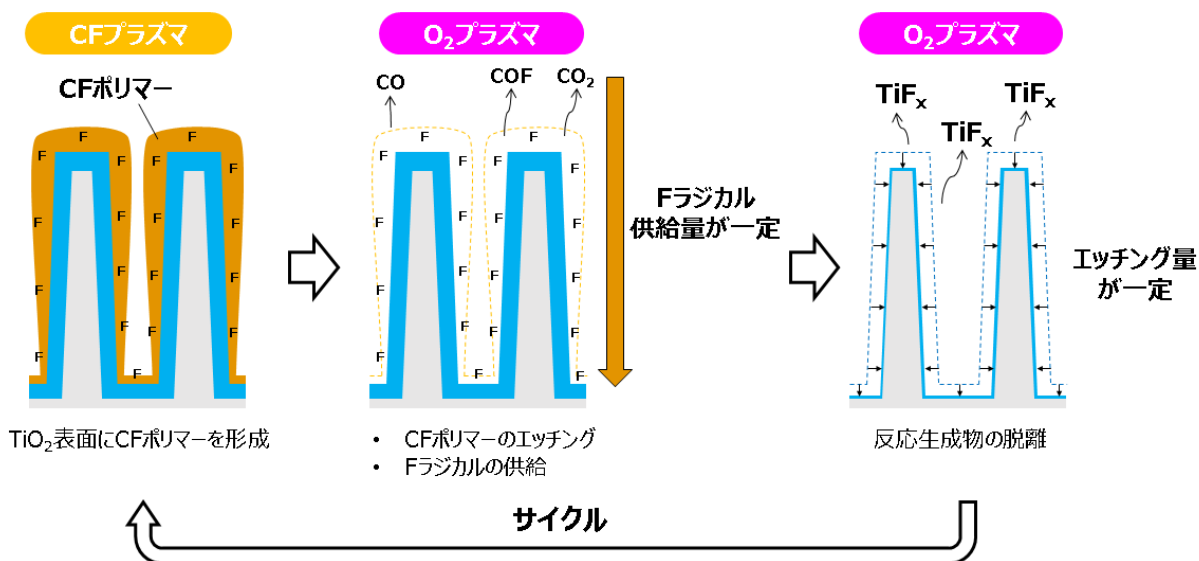


図 4-10 CF ポリマーによる F ラジカルの均一供給方法

4.4 CF ポリマー形成プラズマの選定

はじめに CF ポリマー形成のための CF プラズマの選定をおこなった。CF₄ (リファレンス)、CHF₃、CH₂F₂、C₄F₈ によるガスプラズマにブランケット TiO₂ 膜を暴露し、プラズマ処理時間と TiO₂ エッチング量の間を調べた。各プラズマの条件は圧力 1.3 Pa、CF ガス流量 100 sccm、100 MHz RF パワー 1000W、下部電極温度 60 °C である。プラズマ処理後の TiO₂ はアッシャーチャンバーにてアッシング後にエリプソメトリー法によって膜厚を測定し、プラズマ処理前後の膜厚差をエッチング量とした。アッシングプラズマの条件は圧力 13.3 Pa、O₂ ガス流量 300 sccm、100 MHz RF パワー 1000W、下部電極温度 60 °C である。

図 4-11 に結果を示す (CF₄ プラズマのデータは図 4-5 の再掲)。CHF₃ プラズマの場合、プラズマ処理時間 30 s、60 s における TiO₂ 膜のエッチング量はそれぞれ 1.17 nm、2.13 nm である。エッチング量は処理時間に比例し、ここから算出されるエッチレイトは 2.2 nm/min である。C₄F₈ プラズマの場合、同じく処理時間 30 s、60 s における TiO₂ 膜のエッチング量はそれぞれ 1.17 nm、1.14 nm となり、処理時間に依らずエッチング量はほぼ一定であった。最後に CH₂F₂ の場合はプラズマ処理時間 30 s で 0.14 nm とほとんど TiO₂ をエッチングできなかった。これらの結果から、CF₄ および CHF₃ では TiO₂ エッチング量が処理時間に比例して増加するため、TiO₂ 上に CF ポリマーは形成されてい

いと推測される。一方、 C_4F_8 は TiO_2 エッチング量が処理時間に依らないため、 TiO_2 上に CF ポリマーが形成されていると考えた。そこで、 C_4F_8 プラズマ処理後に TiO_2 上に形成された CF ポリマーの膜厚を断面 SEM (scanning electron microscopy) 像で確認した。

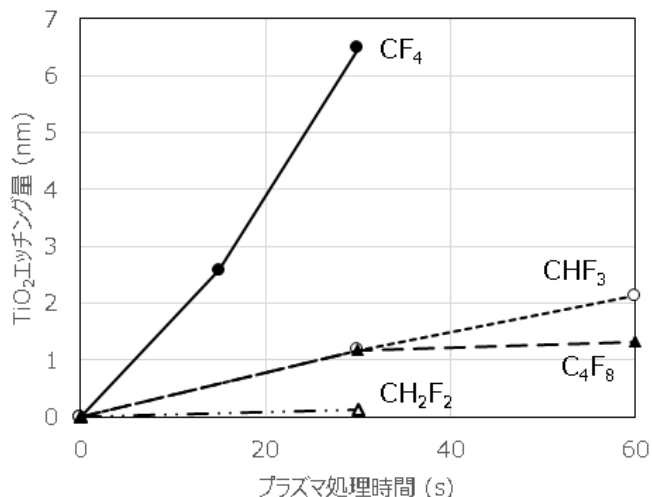


図 4-11 各種 CF(CF_4 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 C_4F_8)プラズマによるブランケット TiO_2 膜エッチング量の時間依存性

図 4-12 にプラズマ処理時間 10 s、30 s、60 s 時の断面 SEM 像を示す。それぞれ TiO_2 上に CF ポリマーと考えられる堆積膜が形成されていることがわかる。プラズマ処理時間と堆積膜の膜厚の関係を図 4-13 に示す。堆積膜の厚さはそれぞれ 3.4 nm、13.6 nm、27.6 nm である。ここから堆積膜のデポレートは 27.4 nm/min であることがわかった。

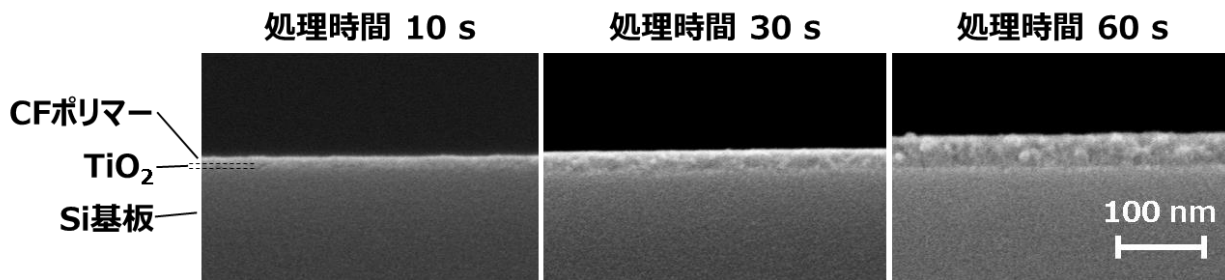


図 4-12 C_4F_8 プラズマ処理時間 10 s、30 s、60 s 時の断面 SEM 像

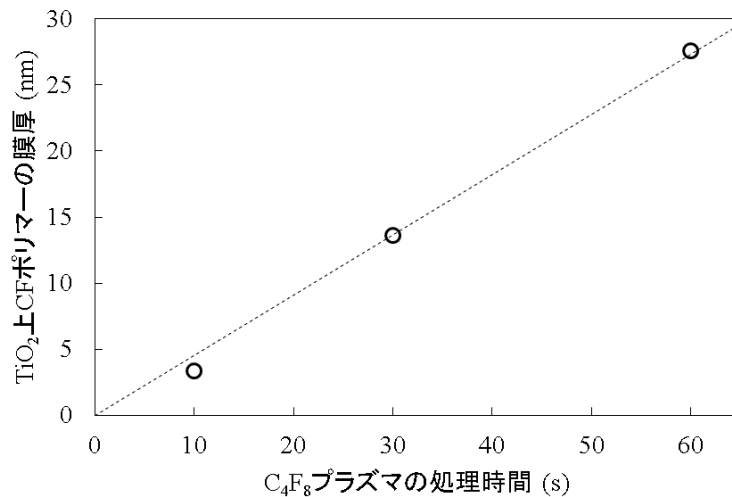


図 4-13 C₄F₈ プラズマ処理時間と堆積膜の膜厚の関係

以上の結果から、C₄F₈ プラズマを用いることで TiO₂ 上に CF ポリマーを形成することができること、また、形成された CF ポリマーをアッシングチャンバーで除去すると TiO₂ 膜がエッチングできるがわかった。次に、同一チャンバー内で C₄F₈ プラズマによる CF ポリマーの形成と O₂ プラズマでの CF ポリマーエッチングを繰り返すことで TiO₂ 膜がエッチング量について評価した。

4.5 C₄F₈ プラズマと O₂ プラズマによる TiO₂ のサイクルエッチング特性

前節と同じく、ブランケット TiO₂ 膜を用いて、C₄F₈ プラズマと O₂ プラズマのサイクルによる TiO₂ エッチング量を評価した。O₂ プラズマ条件は圧力 13.3 Pa、O₂ ガス流量 300 sccm、100 MHz RF パワー 1000W、下部電極温度 60 °C である。この O₂ プラズマによってブランケット TiO₂ 膜はエッチングされないことは別途確認している。図 4-14 にサイクル数と TiO₂ エッチング量の関係を示す。各プラズマの処理時間は 30 s である。サイクル数が 1 回、4 回、8 回、12 回とき、TiO₂ エッチング量は 0.74 nm、2.93 nm、5.65 nm、7.81 nm となり、サイクル数に比例して TiO₂ エッチング量が増加することがわかった。このとき 1 サイクル当たりのエッチング量は 0.67 nm だった。

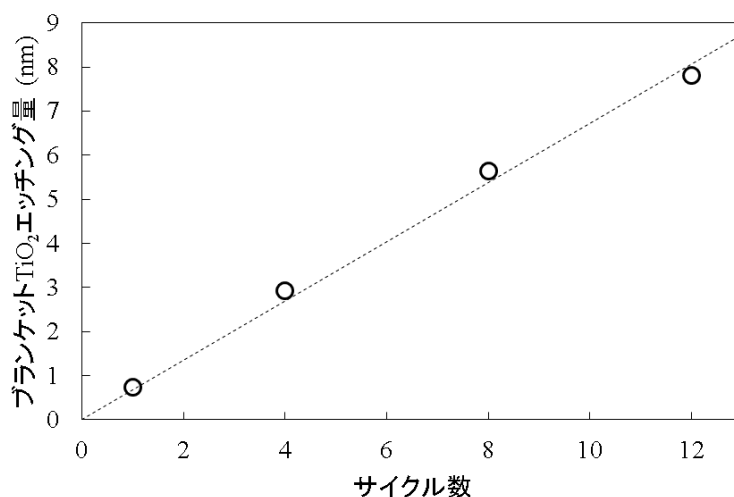


図 4-14 C_4F_8 プラズマと O_2 プラズマのサイクル数と TiO_2 エッチング量の関係

次に、 TiO_2 上の CF ポリマー膜厚と TiO_2 エッチング量の間を調べるため、 C_4F_8 プラズマ処理時間依存性および O_2 プラズマ処理時間依存性を確認した。図 4-15 に C_4F_8 プラズマ処理時間を変えたときの TiO_2 エッチング量を示す。 O_2 プラズマ処理時間は 30 s で一定である。 C_4F_8 プラズマ処理時間が 0 s (O_2 プラズマ処理のみ)、30 s、そして 60 s のとき、 TiO_2 エッチング量はそれぞれ 0 nm、0.74 nm、そして 0.81 nm であった。このことから TiO_2 膜上の CF ポリマー膜厚に依らず、 TiO_2 エッチング量はほぼ一定であることがわかった。

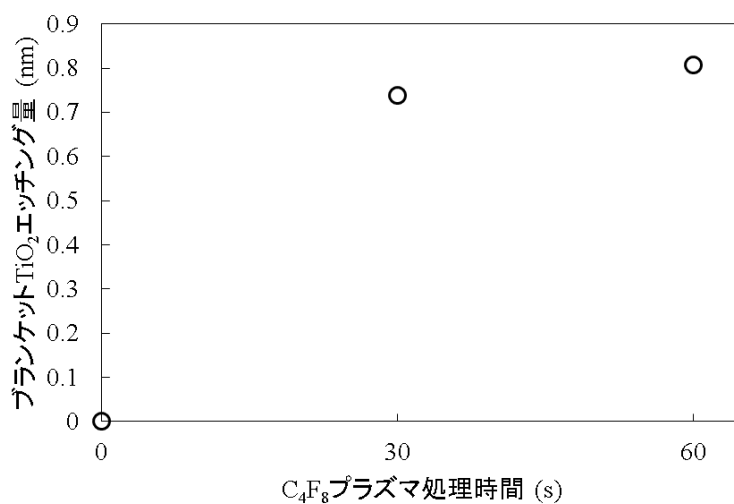


図 4-15 TiO_2 サイクルエッチング量の C_4F_8 プラズマ処理時間依存性 (O_2 プラズマ処理時間は 30 s で固定)

次に、図 4-16 に O_2 プラズマ処理時間を変えたときの TiO_2 エッチング量を

示す。C₄F₈プラズマ処理時間は30 sで一定である。O₂プラズマ処理時間が0 s (C₄F₈プラズマ処理のみ)、30 s、そして60 sのとき、TiO₂エッチング量はそれぞれ0 nm、0.74 nm、そして0.75 nmであった。このことからO₂プラズマ処理時間を長くしたとき、TiO₂エッチング量は飽和することがわかった。

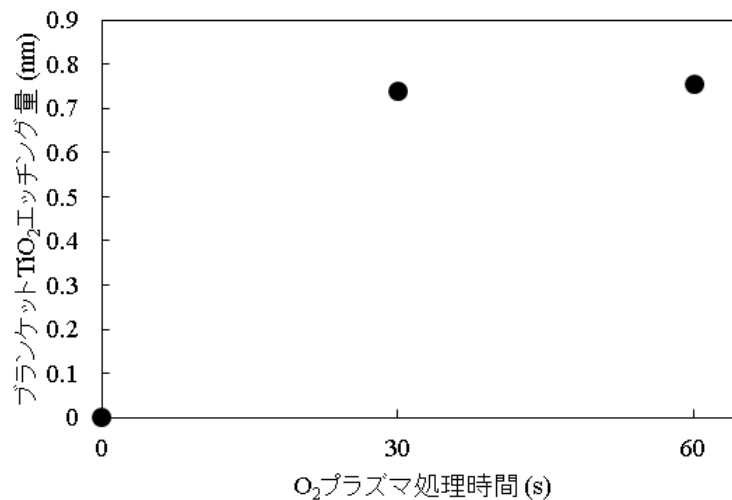


図 4-16 TiO₂ サイクルエッチング量の O₂ プラズマ処理時間依存性 (C₄F₈ プラズマ処理時間は 30 s で固定)

ここで、このエッチングメカニズムを調べるため、C₄F₈プラズマ処理後、およびC₄F₈プラズマ処理+O₂プラズマ処理後における断面TEM分析と表面XPS分析を実施した。図4-17にプラズマ処理前(図4-17(a))、C₄F₈プラズマ処理後(図4-17(b))、そしてC₄F₈プラズマ処理+O₂プラズマ処理後(図4-17(c))の断面TEM像を示す。プラズマ処理前のTEM像からはSi基板の上に自然酸化膜が存在し、その上にTiO₂膜があることがわかる。TiO₂膜厚は10.1 nmである。C₄F₈プラズマ処理後ではTiO₂膜厚上にCFポリマーが形成されていることが確認できる。TiO₂膜厚は10.5 nmと0.4 nm増加していた。また、CFポリマーとのTiO₂膜の界面にバルクのコントラストの薄い層(以下、変質層と呼ぶ)が存在することがわかった。C₄F₈プラズマ処理+O₂プラズマ処理後ではおおよそ変質層が消失し、TiO₂膜厚は9.4 nmに減少していた。プラズマ処理前との膜厚差は0.7 nmであり、図4-14で示した1サイクル当たりのエッチング量0.67 nmとほぼ一致する。

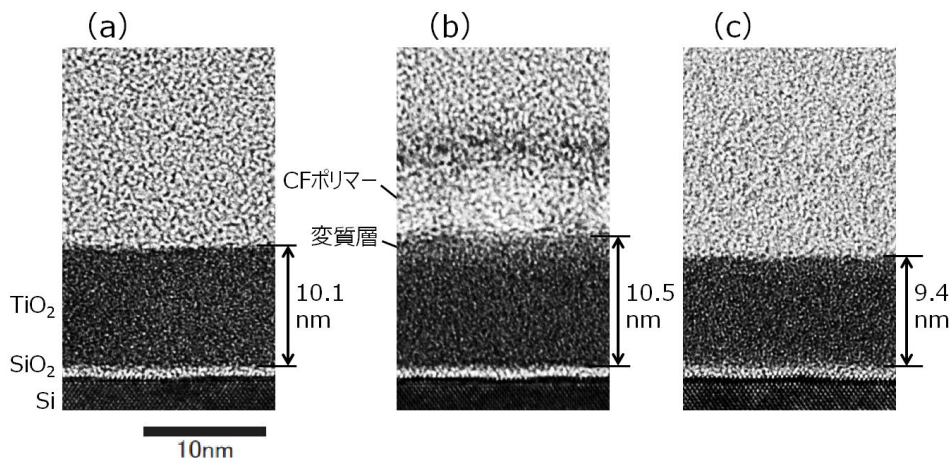


図 4-17 (a)プラズマ処理前、(b) C_4F_8 プラズマ処理後、そして(c) C_4F_8 プラズマ処理 + O_2 プラズマ処理後の断面 TEM 像

次に XPS 分析による表面組成の結果を表 4-1 に示す。表からはプラズマ処理前後のどちらもほぼ同じ量の C が検出されているため、これはサンプルハンドリング起因の不純物だと考えている。また、プラズマ処理前と比べて、プラズマ処理後の Ti と O の組成比が減少した。一方で、プラズマ処理後では F が 12.5% 存在することがわかった。

次に F1s、C1s、Ti2p それぞれのナローズペクトルの結果を図 4-18 に示す。まず、F1s ではプラズマ処理後の表面で 684.6 eV のピークが存在した。これは TiO_2 表面に化学吸着した F イオンだと考えられる [17-19]。次に C1s ではプラズマ処理前後で 284.8 eV と 288.9 eV の 2 つのピークが確認できる。これらはそれぞれ C-C および O-C=O に由来すると考えられ、このことからサンプル表面の不純物だと推定される。最後に Ti2p ではプラズマ処理前で Ti $2p_{3/2}$ の 458.8 eV と Ti $2p_{1/2}$ の 464.6 eV の 2 つのピークが確認できる。それぞれのピークはプラズマ処理後に 459.1 eV および 464.9 eV へと高結合エネルギー側へシフトしていることが確認された。これは TiO_2 表面に Ti-F 結合が存在することを示すと考えられる [16]。以上の結果から、プラズマ処理後の表面は基本的にプラズマ処理前と同じ TiO_2 だがわずかに Ti と結合した F が存在することがわかった。

表 4-1 (a)プラズマ処理前、および(b) C_4F_8 プラズマ処理 + O_2 プラズマ処理後の表面組成比 (XPS 分析)

atomic %	C	F	O	Ti
(a)プラズマ処理前	21.4	0.0	53.7	24.9
(b) C_4F_8 プラズマ処理 + O_2 プラズマ処理後	21.8	12.5	43.6	22.1

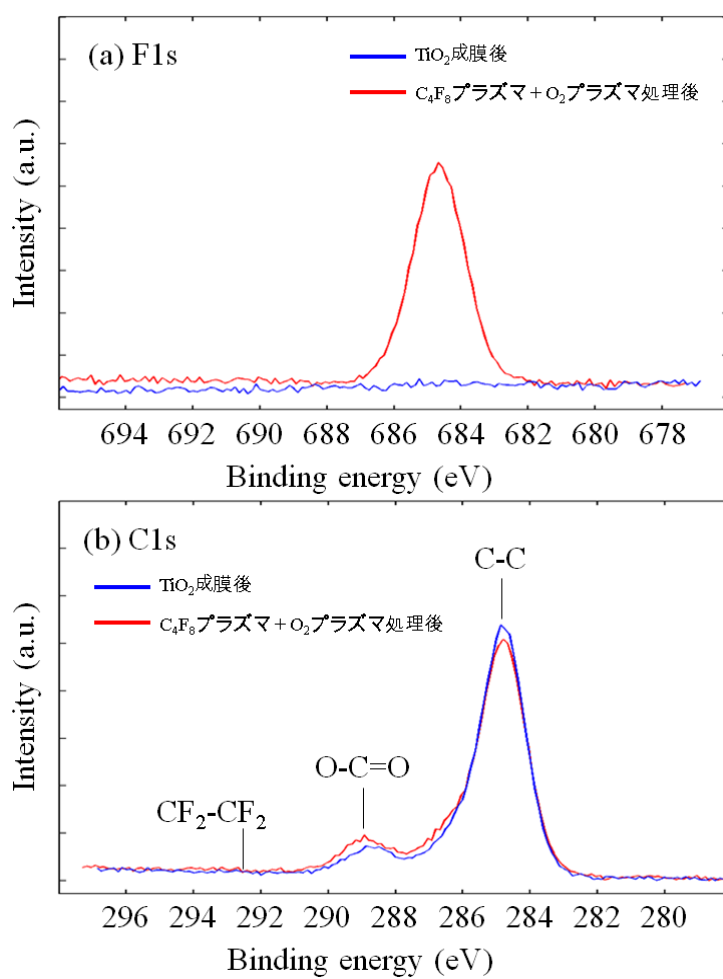


図 4-18 プラズマ処理前と C_4F_8 プラズマ処理 + O_2 プラズマ処理後の (a)F1s、(b)C1s ナロースペクトル

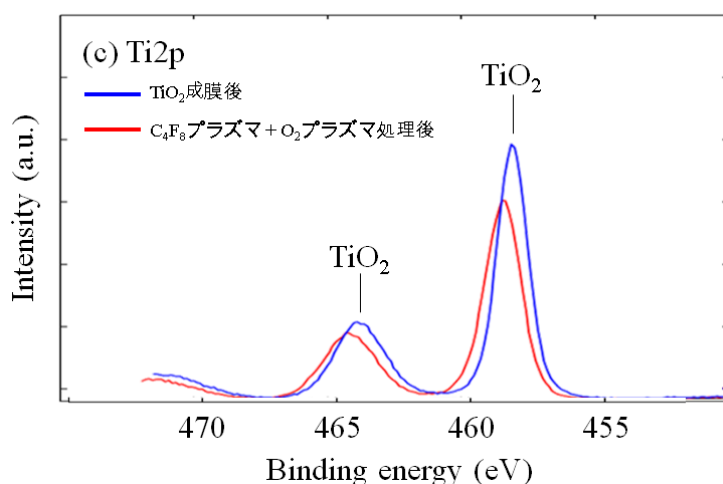


図 4-18 プラズマ処理前と C₄F₈ プラズマ処理 + O₂ プラズマ処理後の (c)Ti2p ナロースペクトル

次に C₄F₈ プラズマ処理後に存在する変質層の組成を調べるため、昇温脱離ガス質量分析法 (Thermal Desorption Spectroscopy、TDS) を実施した。昇温速度は 60 °C/min で、イオン化エネルギーは 70 eV である。TiO₂ と CF ポリマーの界面に存在することから TiF_x であることを想定し、F (m/z 19)、CO (m/z 28)、CF₂ (m/z 50)、CF₃ (m/z 69)、TiF (m/z 67)、TiF₂ (m/z 86)、TiF₃ (m/z 105)、TiF₄ (m/z 124) について TDS 分析を実施した。ステージ温度は 55 °C から 900 °C まで加熱した。C₄F₈ プラズマ処理後と C₄F₈ プラズマ + O₂ プラズマ処理後の TDS スペクトルを図 4-19 (F と CO)、図 4-20 (CF₂ と CF₃)、そして図 4-21 (TiF、TiF₂、TiF₃、TiF₄) に示す。

C₄F₈ プラズマ処理後について、CF₃ (図 4-20) は 358 °C にピークを持ちピーク時のイオンカウントは 2.10×10^{-11} (A) だった。CF₂、F、CO はピークを 2 つ持ち、CF₂ (図 4-20) は 358 °C と 474 °C でそれぞれ 4.18×10^{-12} (A) と 3.17×10^{-12} (A)、F (図 4-19) は 366 °C と 483 °C でそれぞれ 6.37×10^{-10} (A) と 4.44×10^{-10} (A)、CO (図 4-19) は 401 °C と 453 °C で 1.40×10^{-10} (A) と 1.24×10^{-10} (A) だった。CF₂、CF₃、F は TiO₂ 上に形成された CF ポリマーが分解し発生したと推測される。一方、CO は CF ポリマーの C と TiO₂ の O が TDS の熱によって反応し、形成されたと考えられる [20]。このため、400 °C 以上では CF ポリマーと TiO₂ が反応していると推測する。ピークを 2 つ持つため、CF ポリマーが 2 種類の異なる化合物を含んでいると推測する。しかしながら、どのような化合物かはわからない。

TiF₄ (図 4-21) は 345 °C 付近に 3.37×10^{-13} (A)、TiF₂ (図 4-21) は 358 °C 付近に 2.23×10^{-13} (A) のピークを持つ。TiF₃ (図 4-21) は 366 °C 付近と 467 °C 付近とで 2 つピークを持ち、それぞれ 3.14×10^{-13} (A) と 3.16×10^{-13} (A) だった。そして、TiF (図 4-21) も 400 °C 付近と 479 °C 付近の 2 つのピークを持ち、それぞれ 6.34×10^{-13} (A) と 9.29×10^{-13} (A) だった。2 つピークを持つことから、変質層は 2 種類の異なるチタンフッ化物を含んでいると推測する。2 種類の内の一方は C₄F₈ プラズマ処理中に形成され、400 °C 未満で脱離し、TiF₂、TiF₃、TiF₄ として検出されたと考えている。もう一方は 400 °C 以上で CF ポリマーと熱反応した上で脱離し、TiF₃ や TiF として検出されたと考えている。

次に、C₄F₈ プラズマ + O₂ プラズマ処理後では CF₂ (図 4-20) は 356 °C で 1.97×10^{-13} (A)、CF₃ (図 4-20) は 396 °C で 9.85×10^{-13} (A) だった。この値は C₄F₈ プラズマ後と比べて、1/20 程度である。F (図 4-19) は 338 °C で 6.68×10^{-11} (A) と約 1/10 に減少した。また、TiF (図 4-21) は 371 °C 付近で 1.46×10^{-13} (A) のピークがあったが、TiF₂、TiF₃、TiF₄ については検出されなかった。この結果は TiO₂ 表面に CF ポリマーや TiF₄ が存在しない一方で F はわずかに残留していることを示しており、XPS 分析の結果と矛盾しない。以上のことから、O₂ プラズマステップで CF ポリマーと変質層である TiF₄ などから成るチタンフッ化物がエッチングされると結論づけられる。

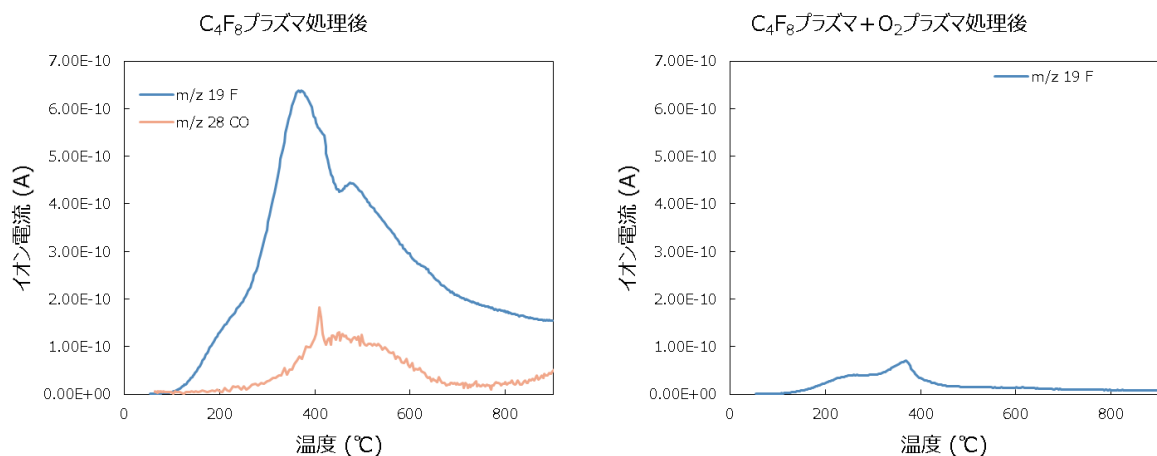


図 4-19 C₄F₈ プラズマ処理後と C₄F₈ プラズマ + O₂ プラズマ処理後の TDS スペクトル (F と CO)

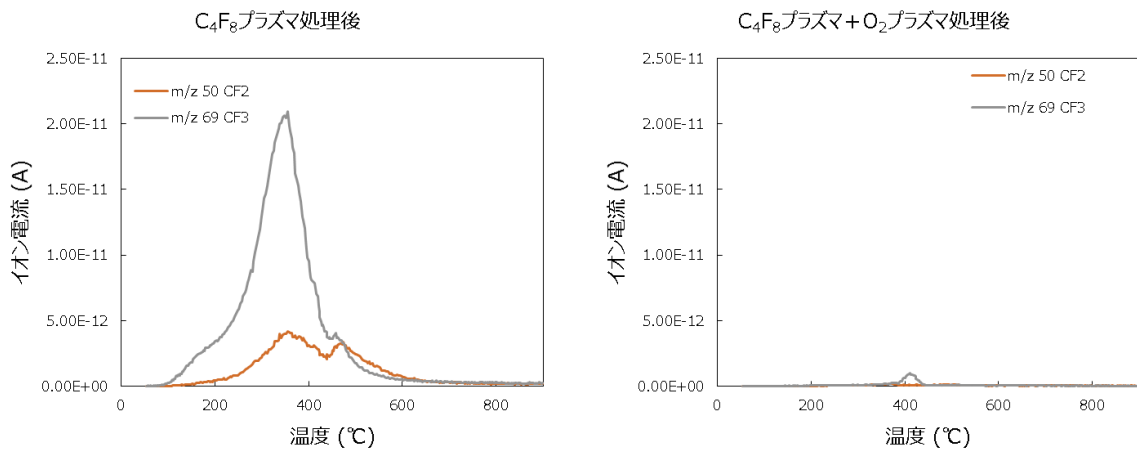


図 4-20 C_4F_8 プラズマ処理後と C_4F_8 プラズマ + O_2 プラズマ処理後の TDS スペクトル (CF_2 と CF_3)

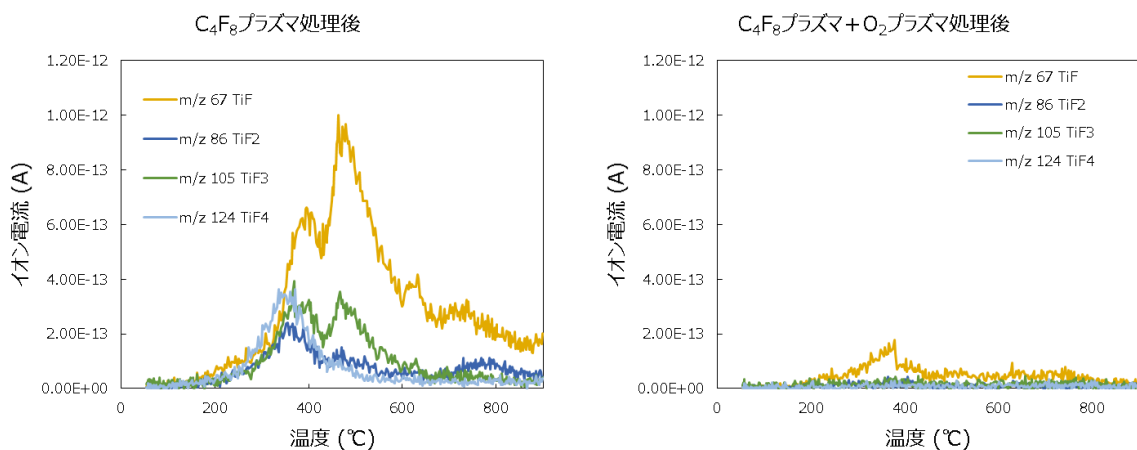


図 4-21 C_4F_8 プラズマ処理後と C_4F_8 プラズマ + O_2 プラズマ処理後の TDS スペクトル (TiF 、 TiF_2 、 TiF_3 、 TiF_4)

O_2 プラズマステップの圧力 (13.3 Pa) における TiF_4 の沸点は 111 °C と見積もられる (図 4-22) [21]。一方、 O_2 プラズマステップの下部電極温度は 60 °C であり TiF_4 は自発的に揮発しない。このため、イオン衝撃が TiF_4 の揮発をアシストしていると考えている。また、下部電極温度を下げることによって TiO_2 のエッチング量が低下することも予想できる。

ここでは C_4F_8 プラズマステップ、または O_2 プラズマステップの下部電極温度を個別に下げ、 TiO_2 エッチング量の変化を評価した。両ステップの基板温度

を個別に変更することで、どちらのステップがエッチング量を決めているかを明らかにしようと考えた。図 4-23 に各ステップの温度を 60 °C から 20 °C に下げた条件について、サイクル数と TiO_2 エッチング量をまとめた。 C_4F_8 プラズマステップが 20°C の場合 (Δ) では 1 サイクル、3 サイクル、6 サイクルにおける TiO_2 エッチング量がそれぞれ 0.96 nm、2.23 nm、3.87 nm で、1 サイクル当たりのエッチング量は 0.67 nm/cycle となった。これは 60 °C の結果と同じである。このため、 TiF_4 形成には温度は関係ないことがわかる。次に O_2 プラズマステップが 20 °C の場合 (\square)、同じく 1 サイクル、3 サイクル、6 サイクルにおける TiO_2 エッチング量はそれぞれ 0.54 nm、1.02 nm、1.50 nm で、1 サイクル当たりのエッチング量は 0.27 nm/cycle となった。これは 60°C の値よりも低く、予想通り低温化によって TiF_4 の蒸気圧が下がりエッチングが減少したものと考えられる。

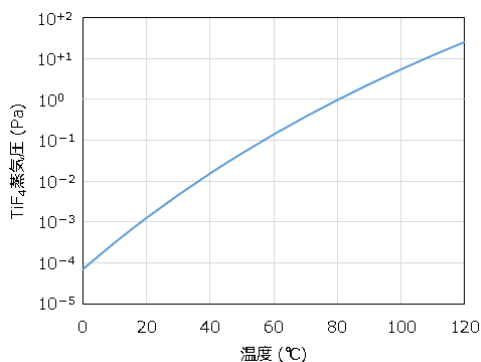


図 4-22 TiF_4 の蒸気圧曲線

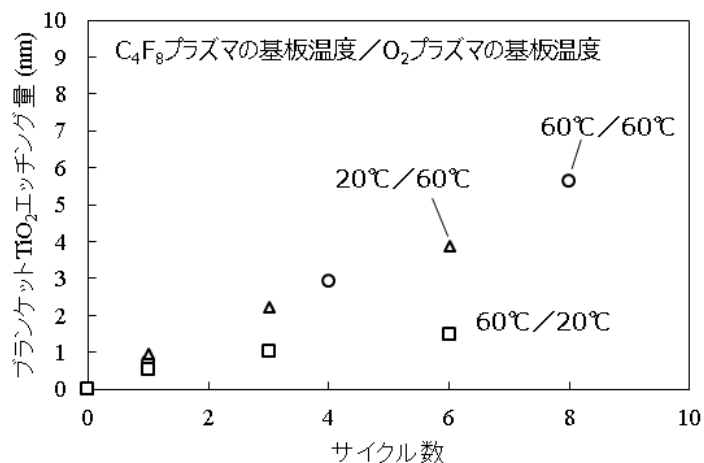


図 4-23 様々なステップ温度における TiO_2 サイクルエッチング量のサイクル数依存性

以上の結果から C_4F_8 プラズマと O_2 プラズマのサイクルによる TiO_2 エッチングのメカニズムを次のように考える (図 4-24)。まず、 C_4F_8 プラズマが TiO_2 表面を変質し、 TiF_4 を形成する (図 4-24(a))。このとき TiF_4 の蒸気圧 (0.14 Pa) は C_4F_8 プラズマの圧力 (1.3 Pa) に比べて小さいため、揮発せず表面にとどまる。引き続き、 C_4F_8 プラズマによって TiF_4 上に CF ポリマーが形成される。CF ポリマーが形成されることで TiF_4 の形成は止まる (図 4-24(b))。次に O_2 プラズマが CF ポリマーをエッチングする (図 4-24(c))。CF ポリマーが消失した後、 TiF_4 がエッチングされる (図 4-24(d))。 O_2 プラズマの圧力 (13.3 Pa) も TiF_4 の蒸気圧より大きい、イオンアシストによって TiF_4 は揮発する。 TiF_4 エッチング後の TiO_2 表面にはフッ化が不十分な TiF_x が残る。この TiF_x は次のサイクルの C_4F_8 プラズマによって TiF_4 へと変化する。

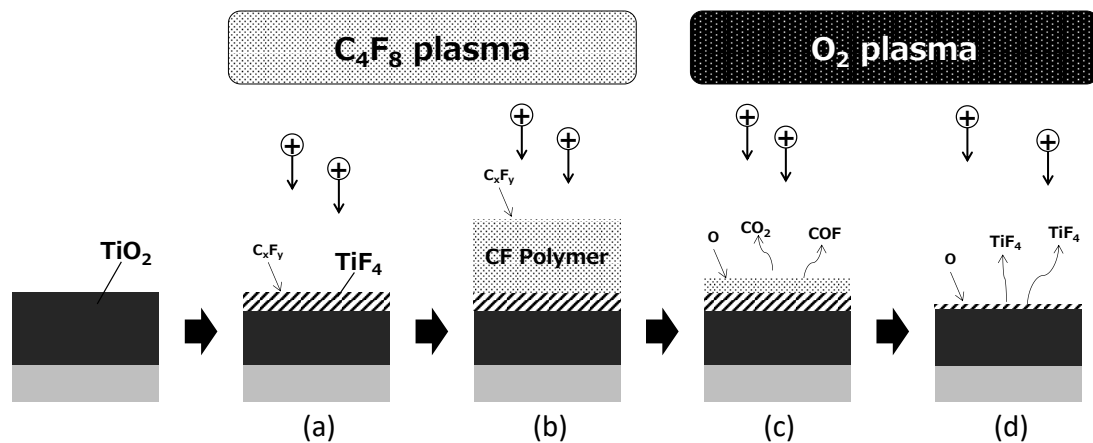


図 4-24 TiO_2 サイクルエッチングのメカニズム

ここで、1 サイクル当たりのエッチング量が TiO_2 何層分に相当するかを大まかに試算する。アナターゼ型の TiO_2 結晶 (正方晶) を仮定した場合、格子定数は $a=3.74 \text{ \AA}$ 、 $c=9.39 \text{ \AA}$ である。ブランクett TiO_2 の 1 サイクル当たりのエッチング量 0.67 nm/cycle をこれら格子定数で除算すると、 1.79 ($a=3.74 \text{ \AA}$) または 0.71 ($c=9.39 \text{ \AA}$) となる。このため、1 サイクル当たりにおおよそ 1 層程度に相当することがわかる。このことから、 C_4F_8 プラズマステップにおいて、最表層の TiO_2 が変質していると推測される。このため、もしも 1 サイクル当たりのエッチング量を増やしたい場合、 C_4F_8 プラズマステップにおいて、 F を TiO_2 膜中に拡散させる必要があると考えられる。これは C_4F_8 プラズマステップにおいてイオンエネルギーを増すことで達成できるのではないかと推測する。

4.6 高アスペクトパターン側壁への適用検討

提案する C_4F_8 プラズマと O_2 プラズマのサイクルプロセスをパターンサンプルへと適用し、側壁 TiO_2 エッチング量の深さ依存性を評価する。

まず、アスペクト 18 の L/S パターンサンプルを用いて、側壁 TiO_2 に対する 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た。 C_4F_8 プラズマステップおよび O_2 プラズマステップの処理時間はそれぞれ 30 s、サイクル数は 8 回である。エッチング前後の断面 TEM 像を図 4-25 に示す。断面 TEM 像から側壁 TiO_2 膜厚を測長し、パターン頂部からの深さに対してプロットしたグラフを図 4-26 に示す。エッチング後の側壁 TiO_2 膜厚 (□) は深さ依存なく 6.0 nm だった。また、図 4-27 に側壁 TiO_2 エッチング量の深さ依存性を示す。サイクルエッチングによる側壁 TiO_2 エッチング量 (□) は深さ 20 nm で 4.1 nm、深さ 300 nm で 3.8 nm となり、 CF_4 プラズマ (○) と比較してエッチング量の深さ依存性が大きく改善したことがわかる。一方で、パターン頂部の TiO_2 は成膜後 10.1 nm に対してサイクルエッチング後も 10.3 nm とまったくエッチングされていない。

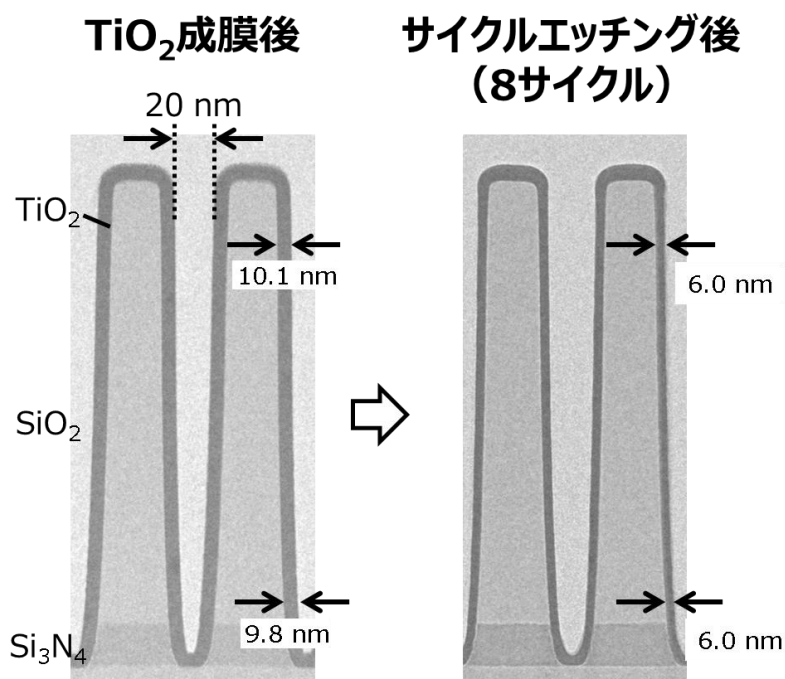


図 4-25 パターンサンプル 1 に対するサイクルエッチング前後の断面 TEM 像

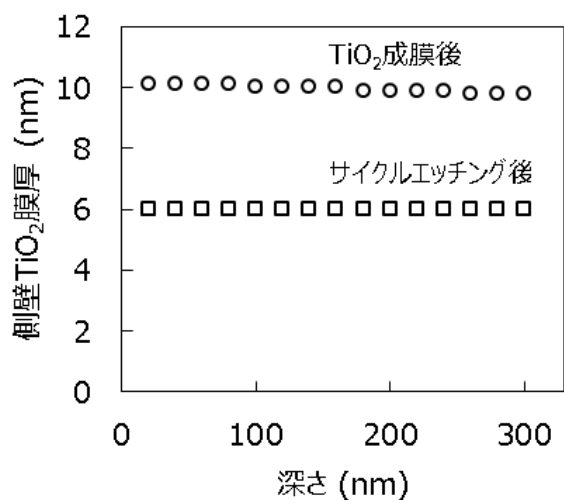


図 4-26 パターンサンプル 1 に対するサイクルエッチング前後の側壁 TiO₂ 膜厚

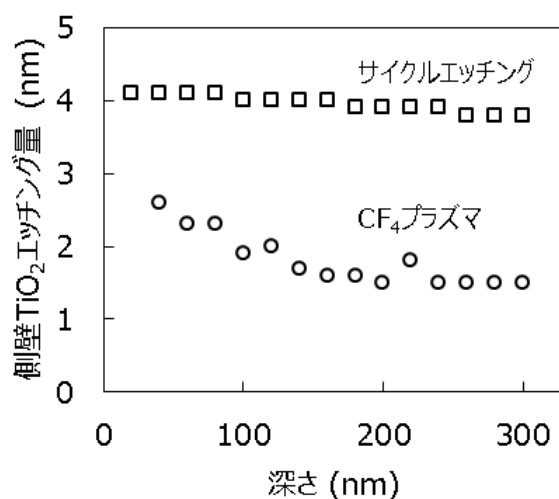


図 4-27 パターンサンプル 1 に対する側壁 TiO₂ エッチング量の深さ依存性について、CF₄プラズマとサイクルエッチングの比較

次に、C₄F₈プラズマ処理後の断面 TEM 像を取得し、側壁 TiO₂ 上に CF ポリマーが形成されていることを確認した (図 4-28)。像から TiO₂ 上にコントラストの薄い CF ポリマーが確認できる。側壁に形成された CF ポリマーの膜厚は頂部に比べて薄くなっているものの、パターン底まで形成されていることがわかる。続いて、EDS のライン分析を実施し、側壁 TiO₂ 表面も変質しているかを確認した。分析した場所はパターン頂部からの距離が 30 nm (上部) と 140 nm (中腹) の地点で、取得した元素は C、F、Si、Ti である。図 4-29 に上部および中腹でのライン分析結果を示す。上部では横軸が 0 nm から 6 nm の領域

が SiO₂、6 nm から 20 nm の領域が TiO₂、そして 20 nm 以上の領域が CF ポリマーだと考えられる。このとき、TiO₂ の 15 nm から 20 nm の領域で C と F が検出されることから、TiO₂ 表面は CF ポリマーとミキシングしていると推測している。中腹では、横軸 0~8 nm が SiO₂、8~20 nm が TiO₂、20 nm 以上が CF ポリマーだと考えられる。そして、TiO₂ 表面にあたる 14~20 nm で C と F が検出されることから、中腹部においても TiO₂ 表面は CF ポリマーとミキシングしていると推測する。これらの結果からパターン側壁 TiO₂ 膜に対しても C₄F₈ プラズマと O₂ プラズマのサイクルエッチングが有効であると考えている。

一方で、パターン頂部の TiO₂ がエッチングされていなかったことについて、次のように考えている。C₄F₈ プラズマ後の断面 TEM 像（図 4-28）に示されるように、CF ポリマーの膜厚には深さ依存性がある。図 4-30 に CF ポリマー膜厚と深さの関係を示す。ここからわかるように、CF ポリマー膜厚はパターン頂部で 10.7 nm とパターン側壁の 3 倍以上である。ここで、O₂ プラズマステップの時間が 30 s だとパターン頂部の CF ポリマーをエッチングするには不十分であり、結果的に CF ポリマー下の TiF₄ をエッチングできなかったと推測する。対して、パターン側壁では CF ポリマーが薄いため、O₂ プラズマ 30 s でも CF ポリマーを完全にエッチングでき、なおかつ TiF₄ もエッチングできたと考えている。

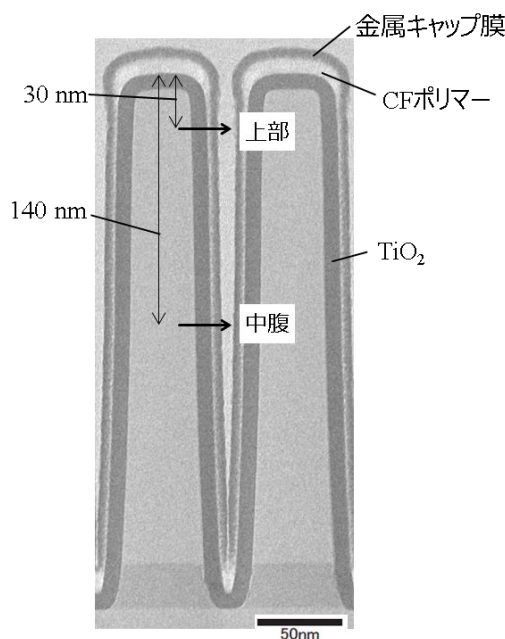


図 4-28 パターンサンプル 1 に対する C₄F₈ プラズマ処理後の断面 TEM 像

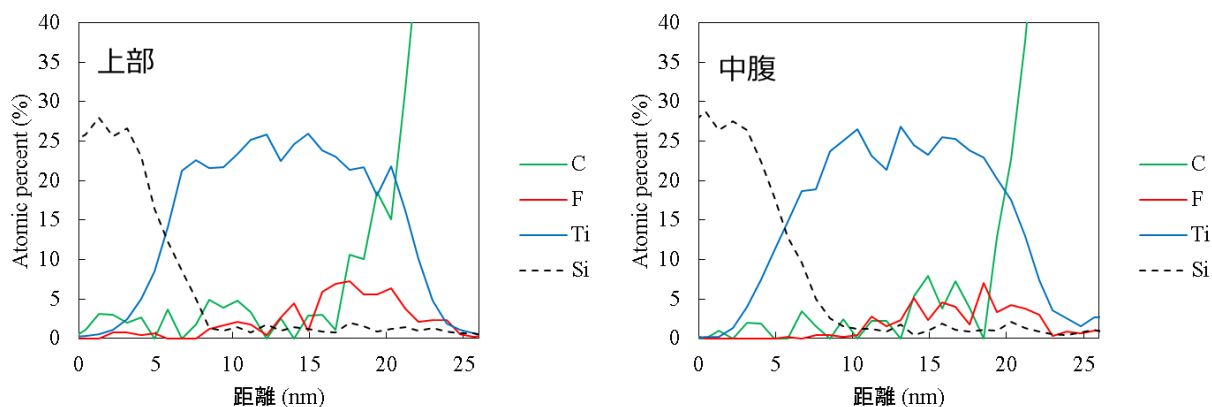


図 4-29 図 4-28 における上部および中腹での EDS ラインプロファイル

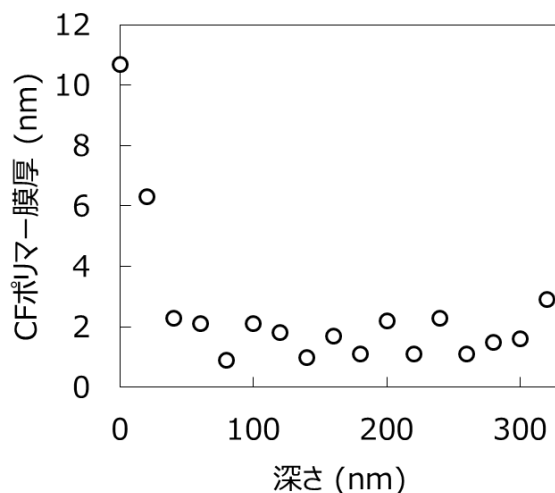


図 4-30 C_4F_8 プラズマによる側壁 CF ポリマー膜厚の深さ依存性

続いて、アスペクト 43.8 の L/S パターンについて側壁 TiO_2 のサイクルエッチングを実施した。 C_4F_8 プラズマステップの処理時間、およびサイクル数はさきほどと同じく 30s と 8 回である。一方、 O_2 プラズマステップの時間は異なる 2 条件 (30s または 60s) を評価した。図 4-31 にエッチング前後の断面 TEM 像を示す。図中の (a) は TiO_2 成膜後のパターン全体像を示す。(b)、(c)、(d) はそれぞれ TiO_2 成膜後のパターントップ、中腹 (トップから深さ 1400 nm 地点)、そして下端 (トップから深さ 3500 nm 地点) での拡大像を示す。それぞれの地点における側壁 TiO_2 膜厚は 8.9 nm、9.5 nm、9.8 nm だった。(e)、(f)、(g) は O_2 プラズマ 30 s 条件、(h)、(i)、(j) は O_2 プラズマ 60s 条件によるサイクルエッチング後の拡大像をそれぞれ示す。それぞれトップ、中腹、下端

における側壁 TiO_2 膜厚は O_2 プラズマ 30 s 条件 : 8.7 nm、6.0 nm、5.6 nm、60 s 条件 : 5.9 nm、5.3 nm、5.8 nm だった。像から O_2 プラズマ 30 s ではパターントップにおける側壁 TiO_2 膜厚が厚いことがわかる。図 4-32 に断面 TEM 像から測長した側壁 TiO_2 膜厚の深さ依存性を示す。グラフから O_2 プラズマ 30s 条件 (○) でエッチングした後の側壁 TiO_2 膜厚はパターントップにおいてのみ 8.7 nm と厚く、トップ以外の場所では 5.5~6.3 nm だった。一方、 O_2 プラズマ 60s 条件 (△) では膜厚がトップを含めて 4.6~5.9 nm だった。図 4-33 に縦軸を側壁 TiO_2 エッチング量に直したグラフを示す。このグラフからは O_2 プラズマ 30s から 60s に増やすことで、トップのエッチング量が 0.2 nm から 3.0 nm に、トップ以外の場所のエッチング量の平均値が 3.54 nm から 4.38 nm に増加した。 O_2 プラズマ 60s 条件でアスペクト 43.8 の側壁 TiO_2 に対しても深さ依存性の小さい均一なエッチングが可能であることがわかった。

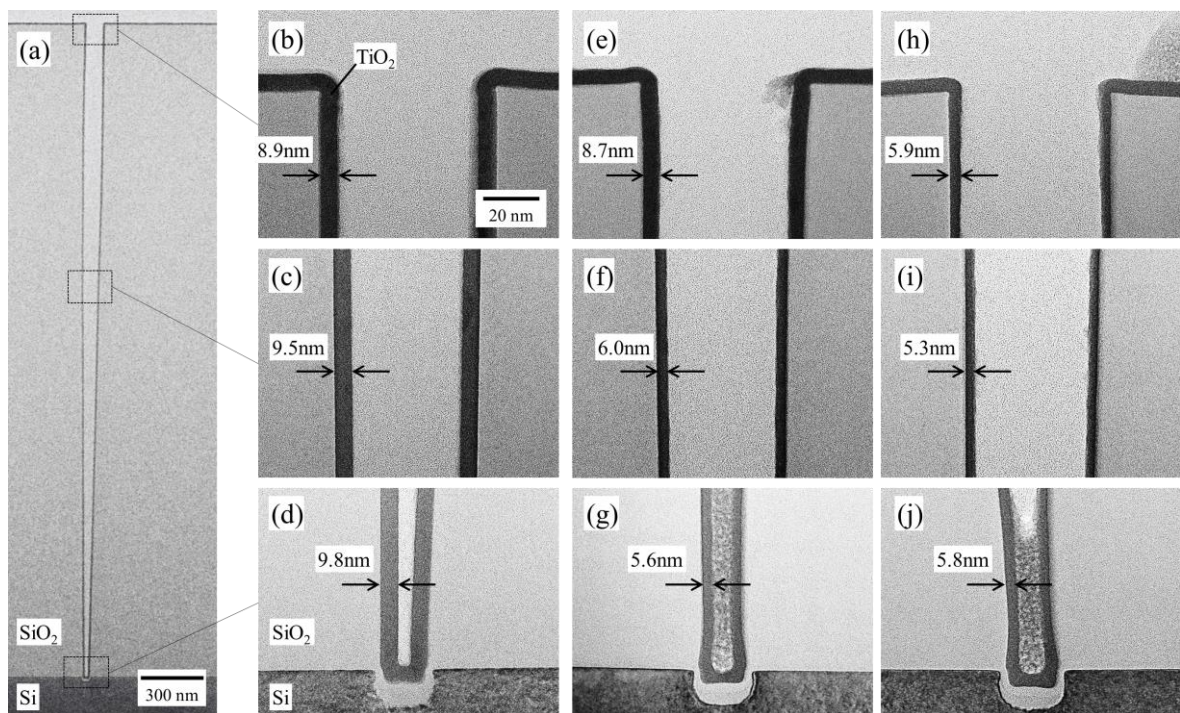


図 4-31 パターンサンプル 2 に対するサイクルエッチング前後の断面 TEM 像。(a) TiO_2 成膜後のパターン全体像、(b)-(d) TiO_2 成膜後のパターントップ、中腹 (トップから深さ 1400 nm 地点)、そして下端 (トップから深さ 3500 nm 地点) での拡大像、(e)-(g) O_2 プラズマ 30 s 条件で 8 サイクルエッチング後のパターントップ、中腹、下端での拡大像、(h)-(j) O_2 プラズマ 60s 条件で 8 サイクルエッチング後のパターントップ、中腹、下端での拡大像

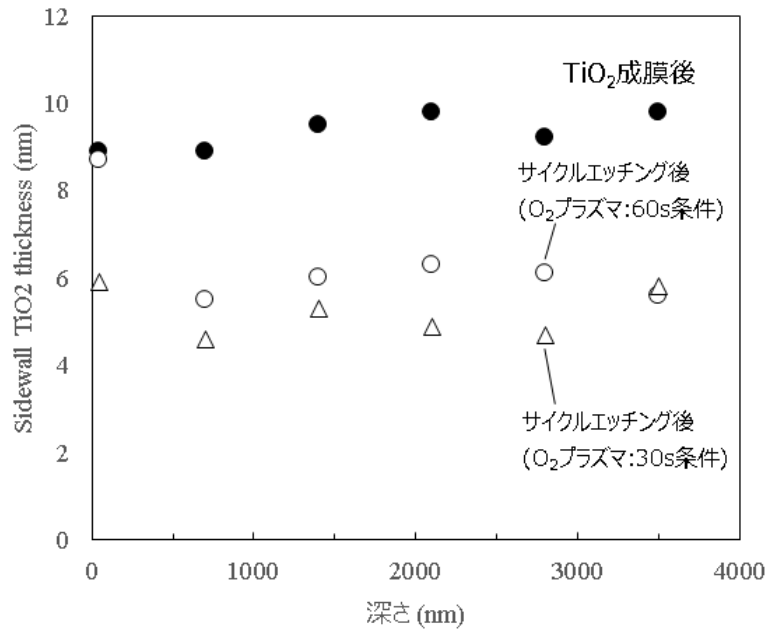


図 4-32 パターンサンプル 2 に対するサイクルエッチング前後の側壁 TiO₂ 膜厚

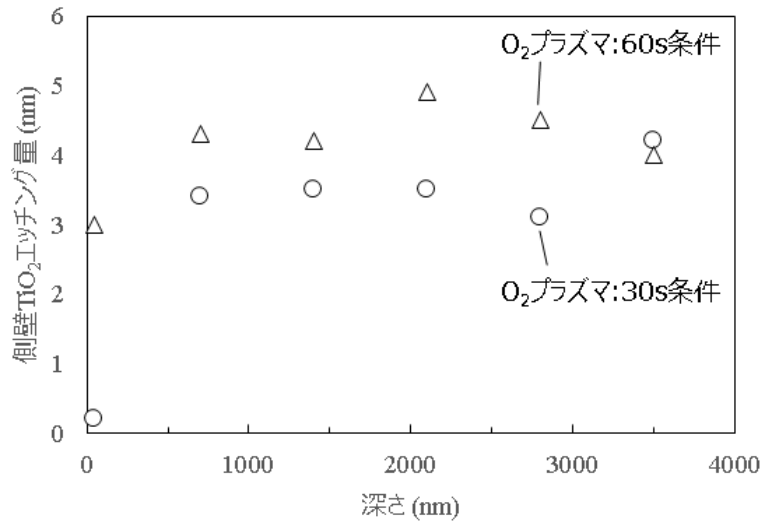


図 4-33 パターンサンプル 2 に対する側壁 TiO₂ サイクルエッチング量の深さ依存性

図 4-34 に各サンプルおよび各条件における 1 サイクル当たりの代表的な TiO_2 エッチング量を比較する。ブランケット TiO_2 (O_2 プラズマ : 30 s) は 0.67 nm/cycle、アスペクト 18 のパターン側壁 TiO_2 (O_2 プラズマ : 30 s) は 0.50 nm/cycle、アスペクト 43.8 の側壁 TiO_2 (O_2 プラズマ : 30s) は 0.35 nm/cycle、そしてアスペクト 43.8 の側壁 TiO_2 (O_2 プラズマ : 60s) は 0.55 nm/cycle となった。この結果からもサンプル表面積の増加によって TiO_2 エッチング量が減少することがわかる。また、 O_2 プラズマ時間の延長で TiO_2 エッチング量の減少を抑制できることがわかる。

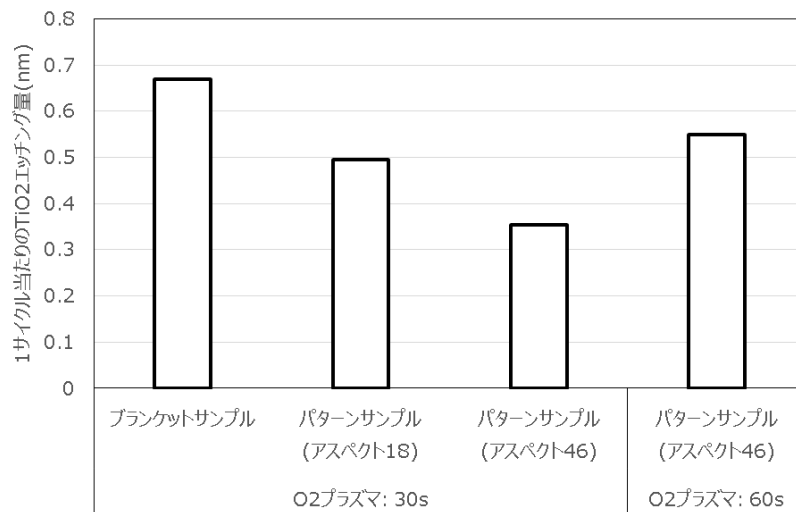


図 4-34 各サンプルおよび各条件における 1 サイクル当たりの代表的な TiO_2 エッチング量

この現象を次のモデルによって説明する。まず、パターンのアスペクト増加によってサンプル表面積の増加し、 C_4F_8 プラズマで形成される CF ポリマー量が増加すると考えられる。これは O_2 プラズマにとって被エッチング膜が増加することを意味するため、ローディング効果によって CF ポリマーのエッチングレートが低下する。結果として、CF ポリマーを除去するのに必要な時間が増加し、 TiF_4 エッチングの時間が減少する。このため、 TiO_2 表面に形成された TiF_4 が十分にエッチングされず、1 サイクル当たりの TiO_2 エッチング量が減少する。対策としては TiF_4 エッチング時間を増やすことが効果的と思われ、実際に O_2 プラズマ時間を増やすことで 1 サイクル当たりの TiO_2 エッチング量も増加した。以上のように、 TiO_2 エッチング量が飽和するまで O_2 プラズマ時間を長くすることで、高アスペクトサンプルの側壁 TiO_2 に対しても深さ依存性の小さい均一なエッチングが可能であることを示すことができた。

4.7 まとめ

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。まず、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確認した。その後、 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 TEM 観察、XPS 分析、そして TDS 分析をおこなった。これらの分析結果から、 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 O_2 プラズマで除去される。

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を次のように考えた。① C_4F_8 プラズマステップにおいて、最初 TiO_2 表面に TiF_x を形成する。その後、 TiF_x 上に CF ポリマーが形成されることで、更なる TiF_x の形成が抑制される。② O_2 プラズマステップにおいて CF ポリマーをエッチングし、その後 TiF_x をエッチングする。このとき、イオン衝撃が TiF_x の揮発を促進していると考えている。

次に、本サイクルプロセスをトレンチパターン側壁に形成した TiO_2 膜に対して適用した。まず、アスペクト 18 のトレンチ側壁 TiO_2 膜に対して、 C_4F_8 プラズマ処理後に CF ポリマー、および TiO_2 と CF ポリマーのミキシング層が形成されることを断面 TEM 像と EDS 分析から確認した。その後、アスペクト 18 とアスペクト 46 のトレンチパターンサンプルについてサイクルプロセスを適用し、どちらの側壁 TiO_2 膜も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_2 エッチング量が低下した。この理由をアスペクト増大にともない表面積が増加することで、 C_4F_8 プラズマステップで形成される CF ポリマー量が増加し、結果として TiF_x 層をエッチングする時間が減少したためだと推測した。 O_2 プラズマステップの処理時間を伸ばせば 1 サイクル当たりの TiO_2 エッチング量が回復する。

本研究では高アスペクトのトレンチパターン側壁 TiO_2 膜に対して、CF ポリ

マーの形成と除去を繰り返すことで、深さ依存性のない均一な横方向エッチングを示した。これは均一な横方向エッチングを可能とする新しいプラズマエッチングプロセスである。高温プロセスに頼らないこと、既存装置で実施可能なことから、既存の半導体製造プロセスとの親和性が高く、3次元デバイスに新しい材料を導入するハードルを下げられる。また、提案するエッチングメカニズムから、 TiO_2 に限らない様々な膜種に対して適用できることが推測される。現在までのブランケット実験からエッチングできることがわかっている材料は TiO_2 、 TiN 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 W などがある。1サイクル当たりのエッチング量は、 W が TiO_2 と同等、 SiO_2 と Si_3N_4 が TiO_2 の約2倍、 TiN は3倍以上である。一方で、 HfO_2 は全くエッチングできない。例えば、2原子間の結合解離エネルギーを考えると、 $\text{Hf-O} : 801 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{Si-O} : 799 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{Ti-O} : 668 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{W-W} : 666 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{Ti-N} : 476 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{Si-N} : 437 \text{ kJ/mol}$ となっている[22]。 SiO_2 と Si_3N_4 を除外すれば、結合エネルギーで説明できるのではないかと推測する。すなわち、結合エネルギーが弱い材料はCFポリマーが形成された際に変質層が形成されやすく、結果として1サイクル当たりのエッチング量が増加したのではないかと考えている。しかしながら、 SiO_2 と Si_3N_4 はこれに当てはまらない。今後はこのように様々な材料について、CFポリマー形成時の変質層形成メカニズムの解明をおこなっていくことが重要である。

参考文献

- [1] S. Park, H. Kim, S. Yang, S. Cho, J. Min, Y. Kim, S. Chung, and K. Shin, , Proc. of 40th Dry Process Symp., 291 (2018).
- [2] T. Iwase, Y. Kamaji, S. Y. Kang, K. Koga, N. Kuboi, M. Nakamura, N. Negishi, T. Nozaki, S. Nunomura, D. Ogawa, M. Omura, T. Shimizu, K. Shinoda, Y. Sonoda, H. Suzuki, K. Takahashi, T. Tsutsumi, K. Yoshikawa, T. Ishijima, and K. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 58, SE0802 (2019).
- [3] G. D. Wilka, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. 89, 5243 (2001).
- [4] K. J. Kanarik, T. Lill, E. A. Hudson, S. Sriraman, S. Tan, J. Marks, V. Vahedi, and R. A. Gottscho, J. Vac. Sci. Technol. A 33, 020802-1 (2015).
- [5] C Fang, Y Cao, Di Wu, and A Li, Progress in Natural Science: Materials International 28, 667 (2018).
- [6] Y. Lee, and S. M. George, ACS Nano 9, 2061 (2015).
- [7] Y. Lee, C. Huffman, and S. M. George, Chem. Mater. 28, 7657 (2016).
- [8] Y. Lee, J. W. DuMont, and S. M. George, Chem. Mater. 28, 2994 (2016).
- [9] N R. Johnson, J K. Hite, M A. Mastro, C. R. Eddy, Jr., and S M. George, Appl. Phys. Lett. 114, 243103 (2019).
- [10] J. W. DuMont, A. E. Marquardt, A. M. Cano, and S. M. George, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 10296 (2017).
- [11] D. R. Zywotko and S M. George, Chem. Mater. 29, 1183 (2017).
- [12] N. R. Johnson and S. M. George, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 34435 (2017).
- [13] K. Shinoda, M. Izawa, T. Kanekiyo, K. Ishikawa, and M. Hori, Appl. Phys. Express 9, 106201 (2016).
- [14] K. Shinoda, N. Miyoshi, H. Kobayashi, M. Izawa, T. Saeki, K. Ishikawa, and M. Hori, J. Vac. Sci. Technol. A37, 051002 (2019).
- [15] N. Miyoshi, H. Kobayashi, K. Shinoda, M. Kurihara, T. Watanabe, Y. Kouzuma, K. Yokogawa, S. Sakai, and M. Izawa, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06HB01 (2017).
- [16] C. Woo, Y. H. Joo, and C. I. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 50 , 08KC02 (2011).
- [17] H. Park, and W. Choi, J. Phys. Chem. B, 108, 4086 (2004).
- [18] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, and J. Zhao, Langmuir, 24, 7338 (2008).

- [19] T. K. Lea, D. Flahaut, H. Martinez, T. Pigot, H. K. H. Nguyen, T. K. X. Huynh, *Applied Catalysis B: Environmental* 144, 1 (2014).
- [20] N. Ikegami, N. Ozawa, Y. Miyakawa, N. Hirashita, and J. Kanamori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 2020 (1992).
- [21] E. H. Hall, J. M. Blocher, and I. E. Campbell, *J. Electrochem. Soc.* 105, 275 (1958)
- [22] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, 1995-1996 (CRC Press, New York, 1995)

第 5 章 CO プラズマによるブロックコポリマーの選択エッチング

5.1 はじめに

2020 年の IRDS によると、ラインアンドスペース (L/S) パターンへの DSAL の適用はハーフピッチ (ラインとスペースが 1:1 となるパターンのライン幅もしくはスペース幅のこと) が 14nm 以下の微細パターンにおいてオプションアイテムとして挙げられている [3]。ハーフピッチが 14nm の場合、相分離後のレジスト膜厚も 14nm となる。仮に報告にある最も選択比の高い O₂/Ar プラズマによるドライ現像を適用した場合でも、現像後のレジスト膜厚は 10nm と非常に薄い。このため、本研究では L/S パターンの DSAL についてより高選択なドライ現像の開発することが非常に重要である。本章では選択比 20 以上を目標とする。

図 5-4 に PS と PMMA の分子構造を示す。PMMA のエッチング耐性が PS より低いことはよく知られている [4]。これは PS が化学的に安定な芳香環を側鎖に持っているのに対して、PMMA は化学的に活性なカルボキシル基を持つためである。また、組成的には PS は酸素を含有していない一方で PMMA は酸素を含有している。この差を利用するために、Yamamoto らは炭素を含有するガスプラズマを提案している [19,20]。プラズマからの炭素ラジカルが、PS 上には堆積する一方で、膜中に酸素を含有する PMMA はエッチングされるためである (図 5-5)。彼らは炭素含有プラズマとイオンエネルギー制御によってホールシュリンク向け DSAL の高選択現像プロセスを達成している。ホールシュリンク向けの DSAL では 80 nm 以上の厚い PMMA をエッチングするために、イオンエネルギーの制御が必要であった。本研究では薄い PMMA をエッチングするため、より低イオンエネルギーでもエッチング可能だと推測される。また、L/S パターンではイオン衝撃によってしばしばパターン変形が問題となる [21]。このため、イオンエネルギーはプラズマポテンシャル (約 40 V) に制限した。

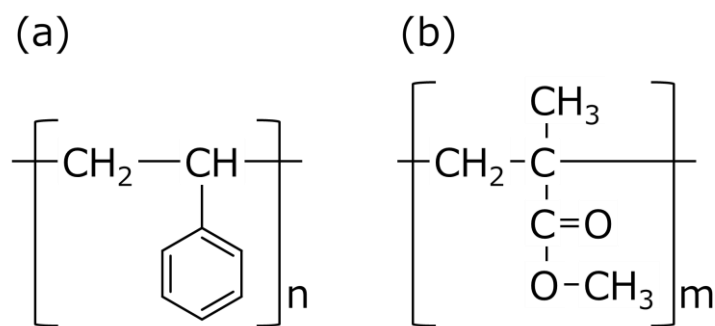


図 5-4 PS と PMMA の分子構造

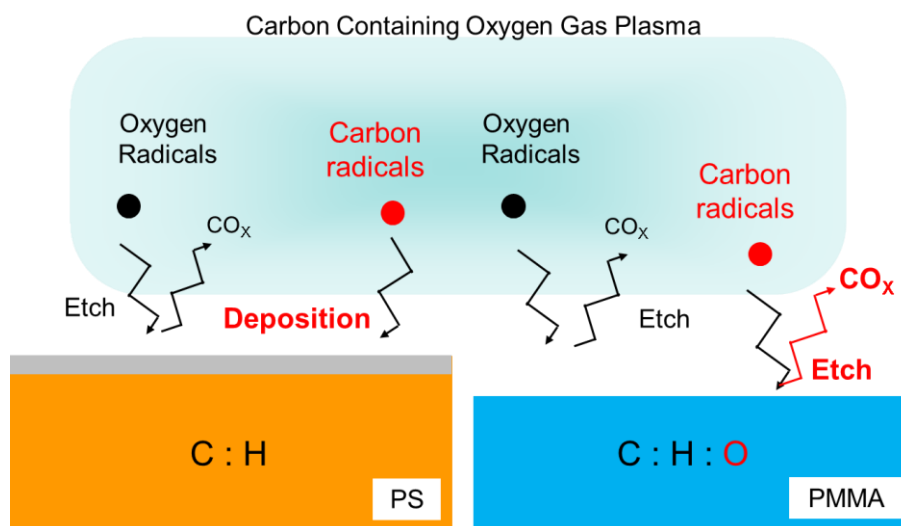


図 5-5 炭素を含有するガスプラズマによる対 PS 高選択エッチングのメカニズム

5.2 実験方法

本研究ではドライ現像装置として RF 周波数が 100 MHz の CCP 装置を用いた (図 5-3)。基本的なプラズマ条件は圧力が 1.33 Pa、100 MHz RF Power 700 W、全ガス流量を 300 sccm、天板温度 60 °C、下部電極 (基板ステージ) 温度 40 °C である。実験では図 5-3 に示すように小片化したサンプルを 300 mm Si 基板上に設置した。小片は裏面に真空グリスを塗り、Si 基板に密着させた。小片サンプルサイズは 30 mm 角である。エッチングレート算出および PMMA/PS 選択比取得には PMMA および PS のブランケットサンプルを使用した。PMMA および PS の平均分子量は 28,000 と 67,000 である。それぞれ Si 基板上にスピン塗布し、110 °C でアニールしている。アニール後の膜厚はどちらも

200 nm である。L/S パターンの現像評価には PS-b-PMMA のランダムラメラパターンサンプルを使用した。Si 基板の上に 7 nm 厚さの中性化膜を形成した後、その上に PS-b-PMMA をスピンドット塗布した。その後 110 °C でアニールして相分離している。相分離後の PS-b-PMMA 膜厚は 45 nm で、ハーフピッチは 21 nm である。ブランケットサンプルの膜厚は光干渉型膜厚計を用いて測定し、プラズマ処理前後の膜厚差からエッチング量およびエッチングレートを算出した。また、表面モフォロジーや断面形状の観察は SEM を、表面の化学状態の分析には XPS を用いた。XPS 分析は全て ex-situ である。

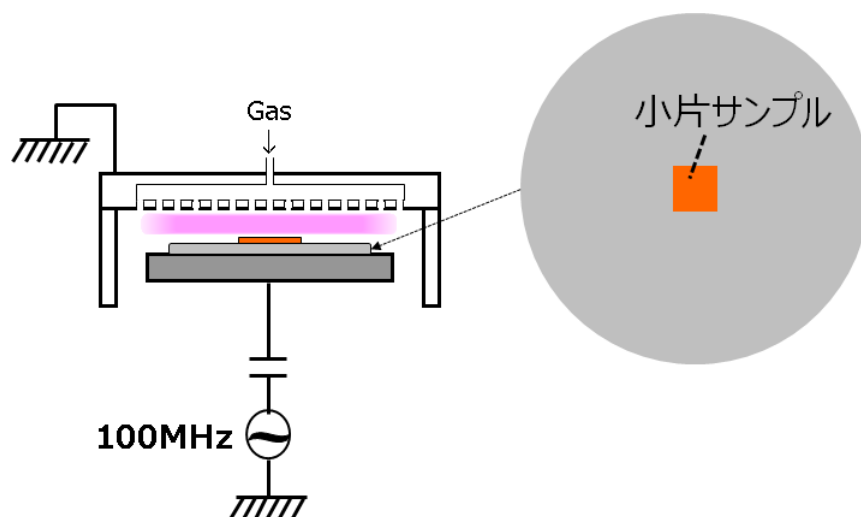


図 5-3 100 MHz の CCP 装置とサンプルの接地方法

5.3 C 含有プラズマによる PS、PMMA のエッチング特性

まず、各炭素含有プラズマの PMMA と PS のエッチングレートを取得した (図 5-6) O₂、CO₂、CO プラズマによる PMMA のエッチングレートはそれぞれ 767.3 nm/min、521.2 nm/min、23.0 nm/min、PS のエッチングレートは 341.8 nm/min、223.3 nm/min、-29.0 nm/min となった。ここで負の値は膜が堆積したことを示す。このため、O₂ プラズマおよび CO₂ プラズマによる PS に対する PMMA エッチングレートの選択比はそれぞれ 2.2 と 2.3 となり、目標である選択比 20 に達しなかった。一方、CO プラズマは PS 上に堆積膜が形成されつつ PMMA はエッチングされたため、選択比 20 以上を達成した。そこで、CO プラズマによる PS-b-PMMA のランダムラメラパターンの現像処理を実施した。処理時間は 100 s である。(図 5-7) はプラズマ処理前後の断面 SEM 像である。それぞれチルトアングル像と表面像を示す。これを見るとプラズマ処

理後のパターン上には堆積膜が形成され、PMMA がエッチングされていないことがわかった。この原因を調べるため、CO プラズマによる PMMA エッチングの時間依存性を調べた。

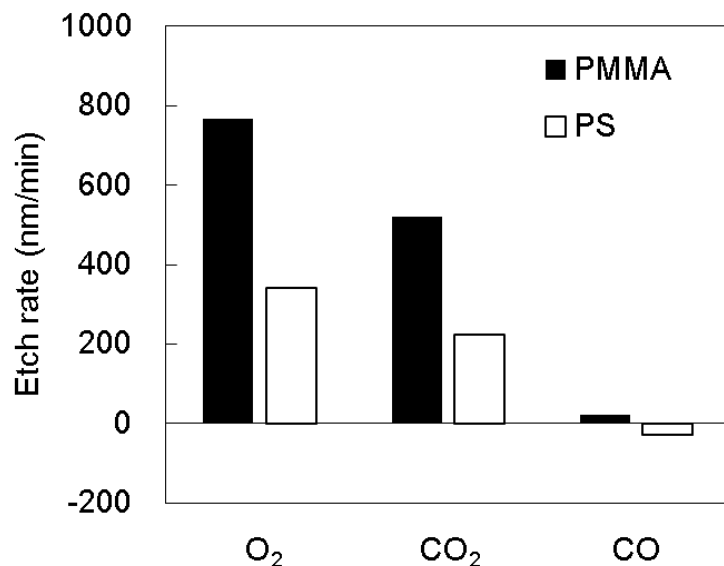


図 5-6 各炭素含有プラズマの PMMA と PS のエッチングレート

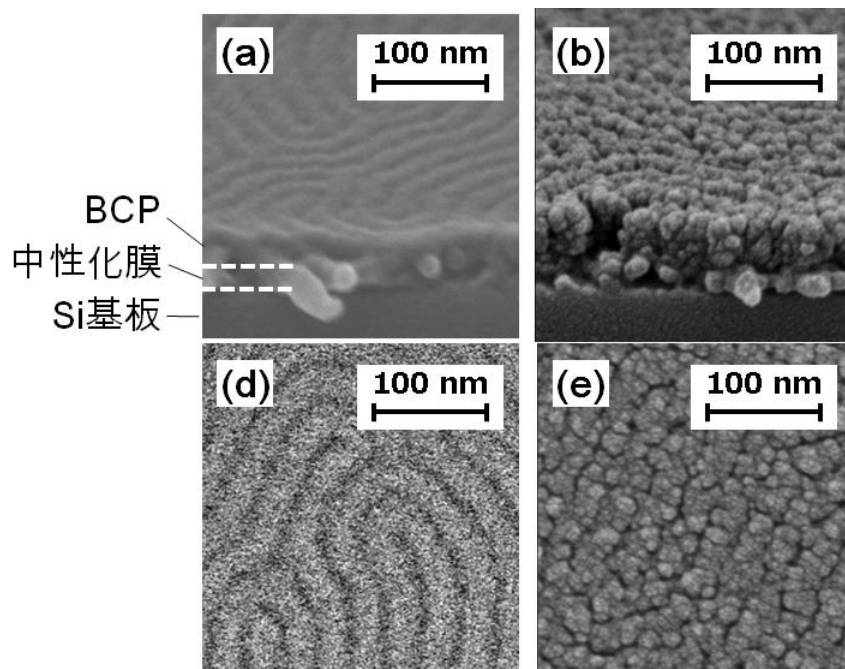


図 5-7 PS-b-PMMA ランダムラメラパターンの(a)相分離後チルト SEM 像と(b)平面 SEM 像、(c)CO プラズマ処理後のチルト SEM 像と(d)平面 SEM 像

5.4 CO プラズマによる PMMA エッチングの時間依存性

図 5-8 は CO プラズマによる PMMA エッチング量の時間依存性を示す。処理時間 15 s、30 s ときエッチング量はそれぞれ 8.4 nm、13.6 nm と増加するが、45 s、60 s、90 s と時間を長くするとそれぞれ 12.3 nm、10.7 nm、9.2 nm とエッチング量が減少する。さらに 120 s まで処理時間を伸ばすと PMMA の膜厚は 17.6 nm 増加する。図 5-9 は成膜後、CO プラズマ処理後、またリファレンスとして O₂/Ar プラズマ処理後の PMMA 断面 SEM 像を示す。CO プラズマの処理時間は 261 s、O₂/Ar プラズマ処理時間は 82 s である。断面 SEM 像の測長結果から、O₂/Ar プラズマ処理で PMMA 膜厚が 196 nm から 117nm に減少する一方で、CO プラズマ処理では 232 nm に増加した。表面 SEM 像をみると CO プラズマ処理後の表面モフォロジーが成膜後や O₂/Ar プラズマ処理後と大きく異なることがわかる。これらの結果から CO プラズマの処理時間が長くなることによって PMMA 上に堆積膜が形成されることがわかる。

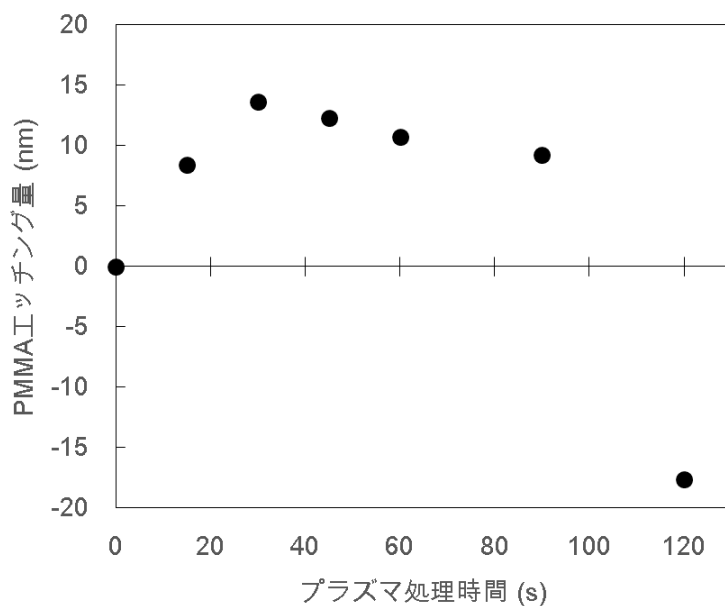


図 5-8 CO プラズマによる PMMA 膜エッチング量のプラズマ処理時間依存

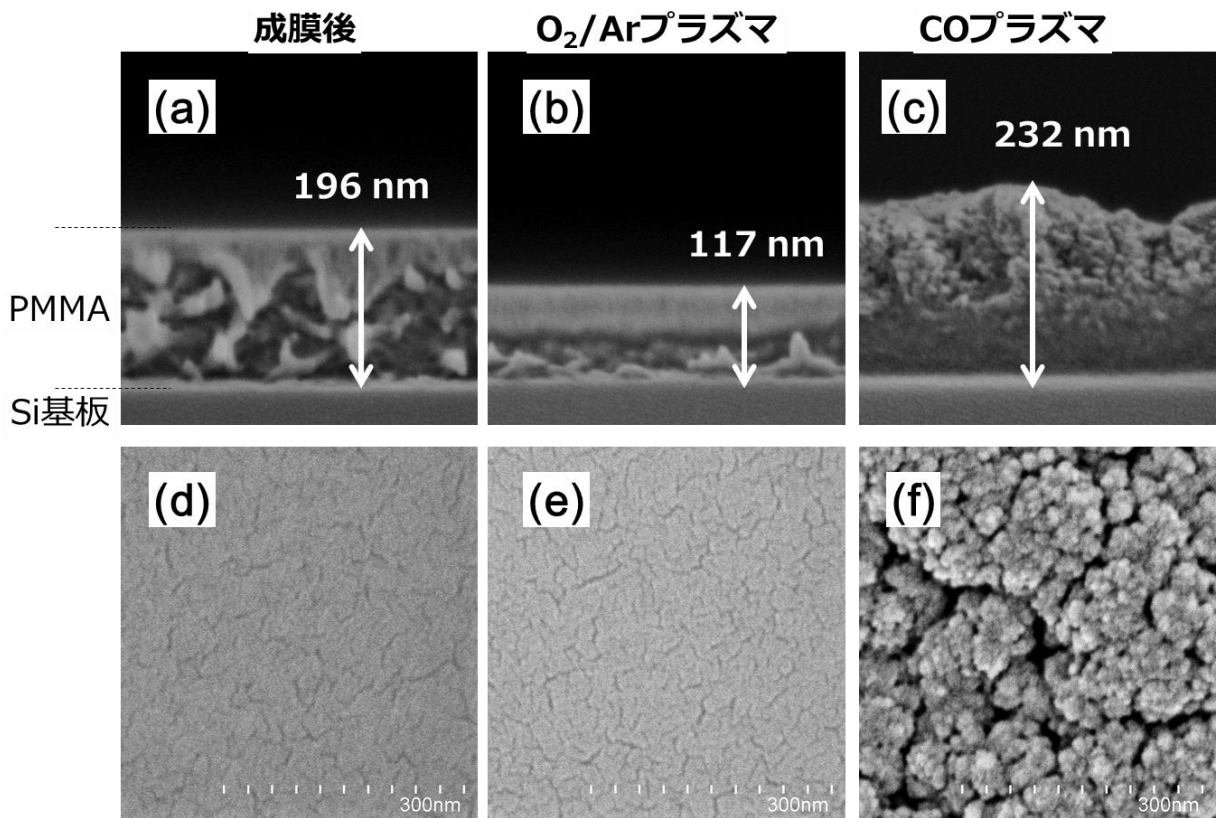


図 5-9 PMMA ブランケット膜の成膜後、CO プラズマ処理 (261 s) 後、O₂/Ar プラズマ処理 (82 s) 後について、それぞれ (a)(b)(c) 断面と (d)(e)(f) 平面 SEM 像

図 5-10 に図 5-9 のそれぞれのサンプルについて XPS 分析した結果を示す。成膜後の PMMA では 284.8 eV の C-C/H 結合に帰属するピークと 289 eV 付近の O-C=O 結合に帰属するピークが観察される。O₂/Ar プラズマ処理後 (図 5-10(a)) も成膜後と同じピークが観察される。このことから O₂/Ar プラズマ処理後は PMMA 膜が露出していることがわかる。一方、CO プラズマ処理後 (図 5-10(b)) はこの 2 つのピークに加えて、287 eV 付近の C=O 結合に帰属するピークが観察された。断面 SEM 像の結果からこのピークは PMMA 上の堆積膜に起因すると考えられる。このことから、堆積膜は C と O を含む膜であることがわかった。

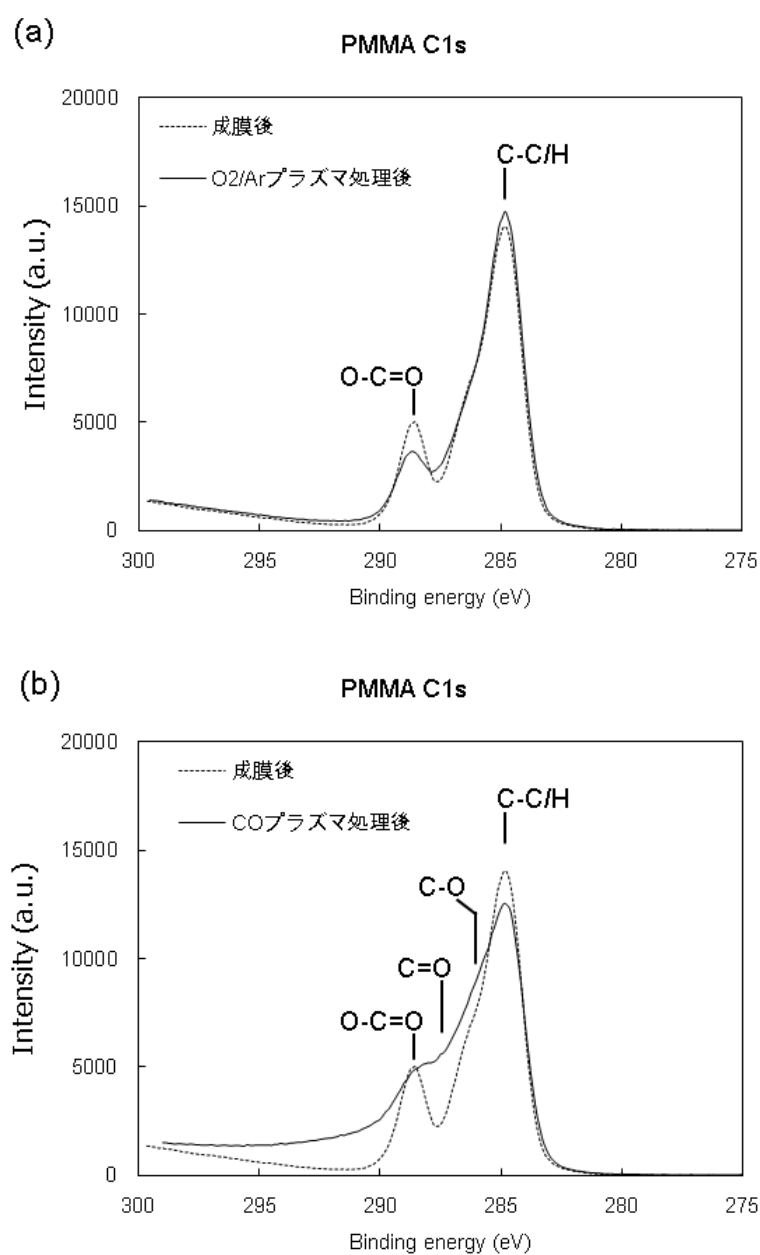


図 5-10 プラズマ処理前後の PMMA ブランケット膜表面の XPS 分析 C1s ナロースペクトル。(a)CO プラズマ処理 (261 s) 後、および(b)O₂/Ar プラズマ処理 (82 s)。

本研究では堆積膜が形成される理由を次のように考えた。すなわち、CO プラズマからは C ラジカルと O ラジカルが同じ量だけ発生し PMMA 表面に到達する。C ラジカルは PMMA 表面の酸素と、O ラジカルは炭素と反応し、揮発する。一方、PMMA 膜中の酸素と炭素の比率は、分子構造から考えて、酸素：炭素 = 2 : 5 と炭素の方が多はずである。このため、CO プラズマ処理の初期に

は C ラジカルと膜中酸素が反応し、揮発するが、エッチングが進むとともに PMMA 表面における酸素割合が減少する。最終的に PMMA 表面から酸素がなくなった時点で、C ラジカルは PMMA 上に堆積するから、プラズマからの C ラジカルを制御することで、PMMA 上に堆積膜が形成されることを抑制できると考えられる。本研究では C ラジカルの抑制を目的として Ar ガス希釈、また C ラジカルの除去を目的として O₂ ガスまたは H₂ ガス添加を評価した。

5.5 各種添加ガスによる C 供給量の制御

図 5-11 は PMMA と PS のエッチング量に対する各種添加ガスの依存性を示す。ここで Ar 希釈 CO プラズマおよび H₂ 添加 CO プラズマのプラズマ処理時間は 30 s、O₂ 添加 CO プラズマのプラズマ処理時間は 20 s である。横軸は各添加ガスの割合 (%)、縦軸は PMMA または PS のエッチング量を示す。負の値のエッチング量は膜厚が増えたことを示す。それぞれ塗りつぶし(●)が PMMA のエッチング量を、白抜き(○)が PS のエッチング量を表す。まず、Ar 希釈(図 5-11 (a))では Ar 割合が増加するに従い、PMMA のエッチング量が増加する。Ar 80% のとき PMMA のエッチング量は 29.6 nm である。一方、Ar 80% でも PS はエッチングされない。しかしながら、PS 上に形成される堆積膜の膜厚は Ar 0% から 80% で 14.5 nm から 2.4 nm に減少する。このことから Ar 80% 希釈 CO プラズマは PMMA 上に形成される堆積膜も減少していると考えられる。次に O₂ 添加の場合(図 5-11(b))、O₂ 1% までは PS 上に堆積膜が形成されるが、O₂ 2% の時点で PS もエッチングされはじめる。O₂ 2% 添加のとき PMMA エッチング量は 25.7 nm、PS エッチング量は 3.1 nm である。このことから、O₂ 2% 添加の CO プラズマでは PMMA 上にも堆積膜が形成されることがないと推測される。最後に H₂ 添加の場合(図 5-11(c))、H₂ 50% まで PS 上に堆積膜が形成されるが、75% 以上では PS もエッチングされはじめる。H₂ 50% 添加のとき PMMA エッチング量は 29.6 nm、PS 上に形成される堆積膜は 6.0 nm である。このことから H₂ 50% 添加の CO プラズマは PMMA 上に形成される堆積膜も減少していると考えられる。

次に、各種添加ガスによって PMMA 上の堆積膜が抑制できているか確認するため、① Ar 80% 希釈 CO プラズマ、② O₂ 2% 添加 CO プラズマ、および③ H₂ 50% 添加 CO プラズマについて PMMA 100 nm エッチング相当の処理時間にさらした PMMA および PS の断面 SEM 像、表面 SEM 像を示す。

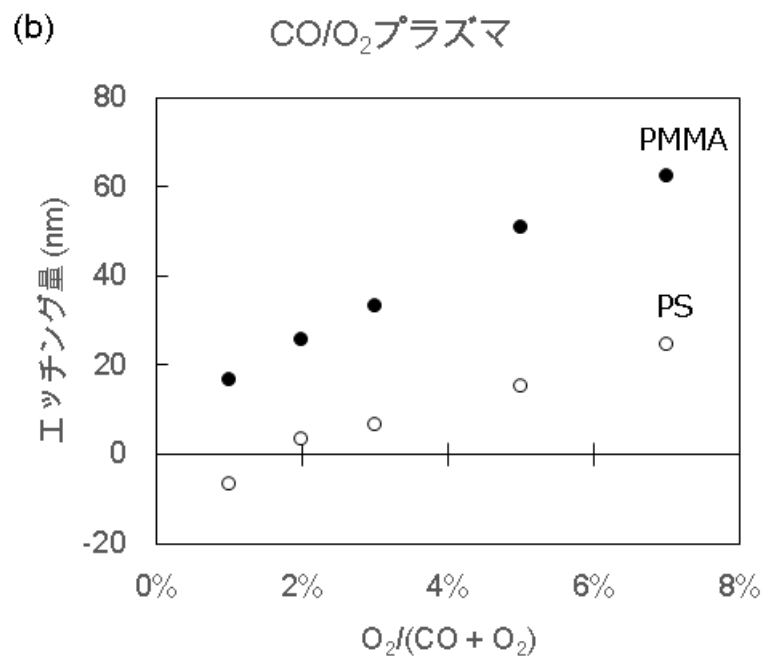
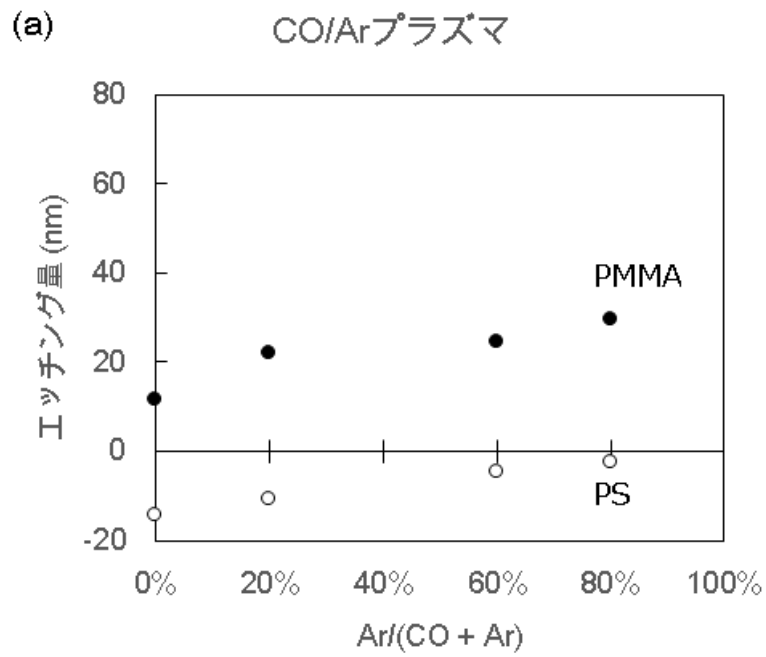


図 5-11 PMMA と PS のエッチング量に対する (a)Ar ガス添加量依存性と (b)O₂ ガス添加量依存性

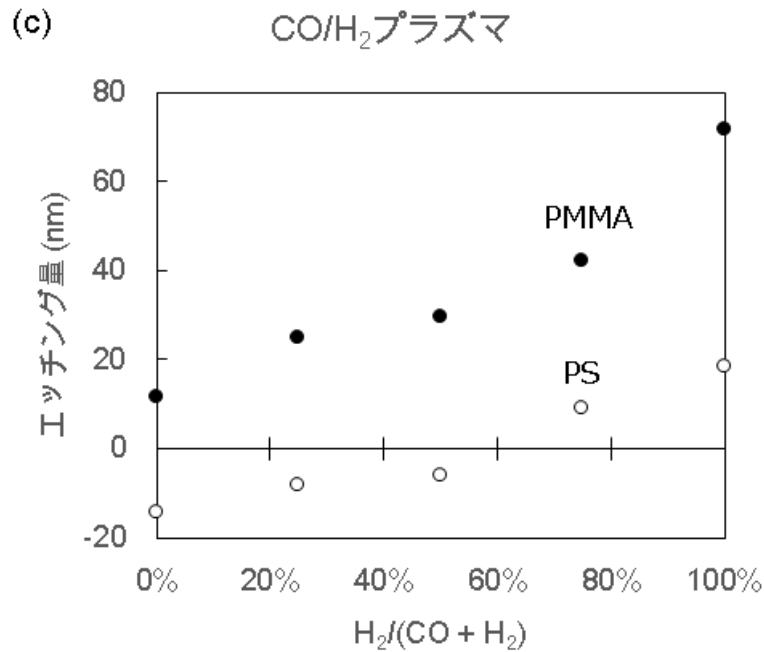


図 5-11(c) PMMA と PS のエッチング量に対する H₂ ガス添加量依存性

図 5-12 に各種添加ガスによる混合プラズマ処理後の PMMA の SEM 像を示す。それぞれ PMMA のエッチング量が 100 nm 相当になるよう時間調整し、Ar 添加(80%)CO プラズマ: 108 s、O₂ 添加(2%)CO プラズマ: 78 s、H₂ 添加(50%)CO プラズマ: 102 s である。各プラズマ処理後の膜厚は 144 nm、134nm、140 nm であり、エッチング量は 52 nm、62 nm、56 nm と狙いの 100 nm より少なかった。これは混合ガスプラズマでも処理時間とともにエッチングレートが低下していることを示唆している。また、断面像からは堆積膜の有無は判断できないが、表面像からは PMMA の表面モフォロジーが変化していることがわかる。このため、それぞれのサンプルについて XPS 分析をおこない表面堆積膜の有無を確認した。

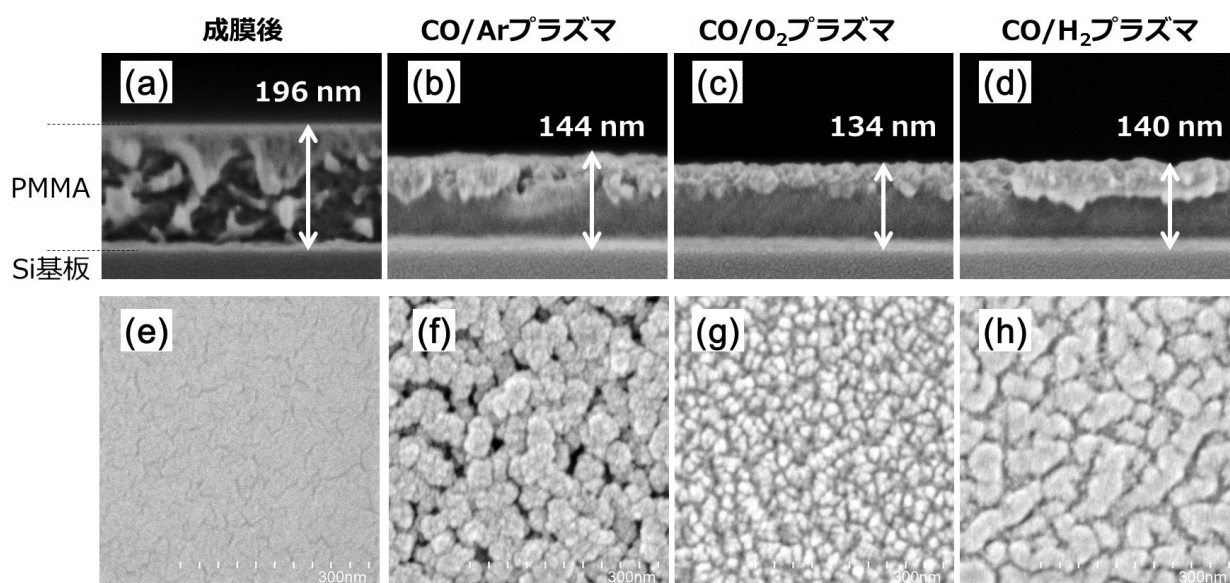


図 5-12 各種添加ガスによる混合プラズマ処理後の PMMA の断面および平面 SEM 像。(a)、(e)成膜後、(b)、(f)CO/Ar プラズマ処理(108 s)後、(c)、(g)CO/O₂ プラズマ処理(78 s)後、(d)、(h)CO/H₂ プラズマ処理(102 s)後。

図 5-13 に各混合ガスプラズマ処理後の XPS 分析結果を示す。Ar 希釈 CO プラズマおよび O₂ 添加 CO プラズマ処理後 (図 5-13(a),(b)) は PMMA 由来の 284.8 eV と 289 eV のピークとともに堆積膜に起因する 287 eV のピーク強度が高くなった。このことから、この 2 つのプラズマ処理によって PMMA 表面のモフォロジーが変化したのは PMMA 上に堆積膜が形成されたためと考えられる。一方、H₂ 添加 CO プラズマ処理後 (図 5-13(c)) は PMMA 由来の 284.8 eV だけが観察された。堆積膜に起因する 287eV のピーク強度はプラズマ処理前後でほとんど変わらないように見える。このため、PMMA 上に堆積膜は存在しないと考えられる。また、PMMA の 289 eV (O-C=O 結合:カルボキシル基) のピーク強度が低くなったことから、プラズマ処理によってカルボキシル基が減少したと考えられる。これより PMMA 表面のモフォロジーが変化したと推測する。以上の結果から、CO へ H₂ を添加することによって PMMA 上への堆積膜形成を抑制できることがわかった。

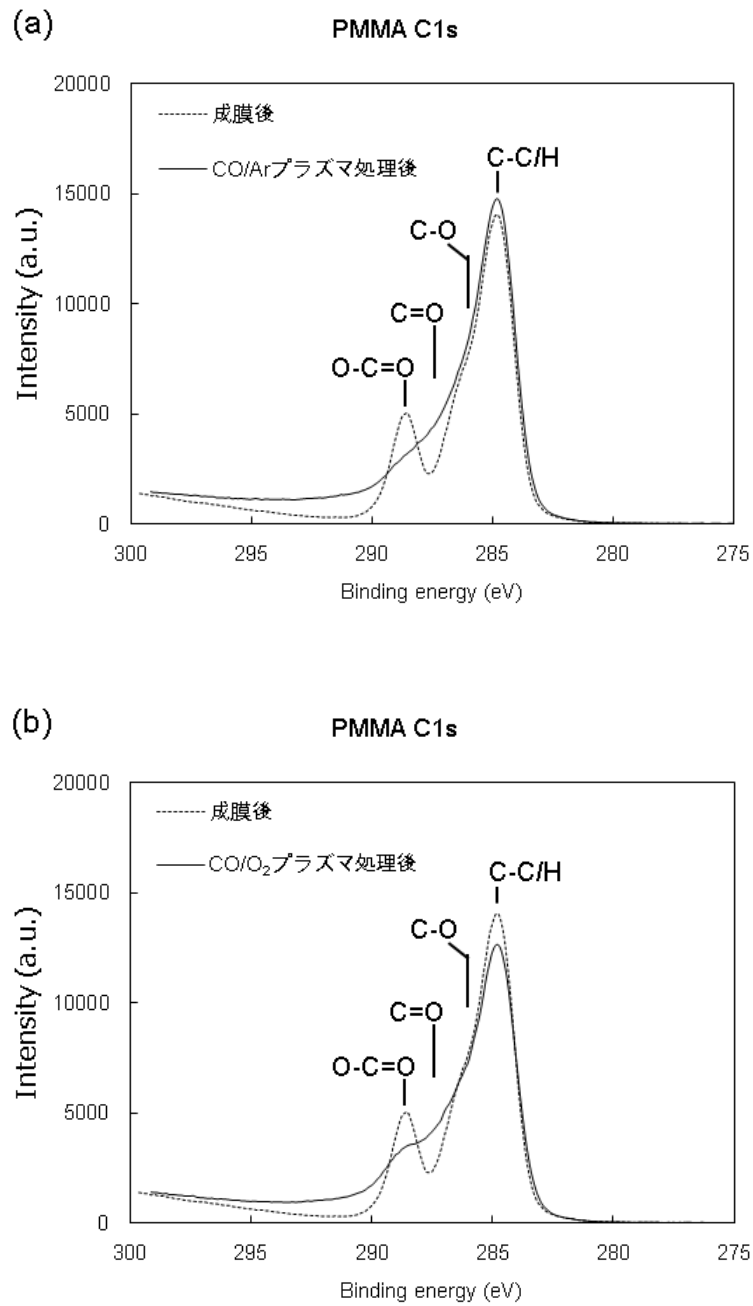


図 5-13 プラズマ処理前後の PMMA ブランケット膜表面の XPS 分析 C1s ナローズペクトル、(a) CO/Ar プラズマ処理 (108 s) 後、(b) CO/O₂ プラズマ処理 (78 s) 後。

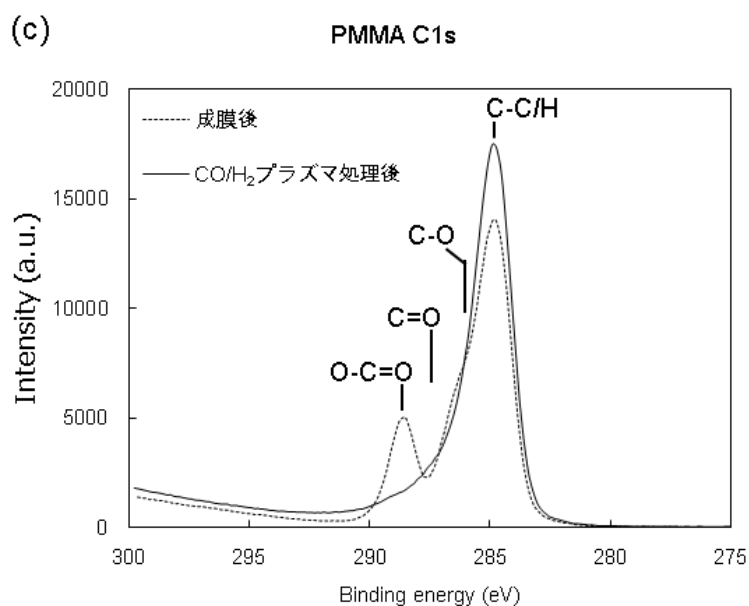


図 5-13 (c) CO/H₂ プラズマ処理 (102 s) 前後の PMMA ブランケット膜表面の XPS 分析 C1s ナロースペクトル

最後に H₂ 添加 CO プラズマによる PMMA と PS エッチング量の時間依存性を示す。図 5-14 に H₂ 50% 添加 CO プラズマによる PMMA (●) および PS (○) エッチング量の時間依存性を示す。処理時間 30 s、60 s、90 s、120 s のとき PMMA エッチング量はそれぞれ 23.4 nm、40.7 nm、39.2 nm、50.0 nm とほぼ単調増加した。ここから算出される PMMA のエッチングレートは 28.2 nm/min である。一方、PS のエッチング量はそれぞれ -5.4 nm、-3.5 nm、-15.3 nm、-22.6 nm と常に負の値を示し、PS 上には堆積膜が形成されたことがわかった。以上の結果から、H₂ 添加 CO プラズマによって、実用的な PMMA のエッチングレートと高い選択比 (20 以上) を達成したことがわかった

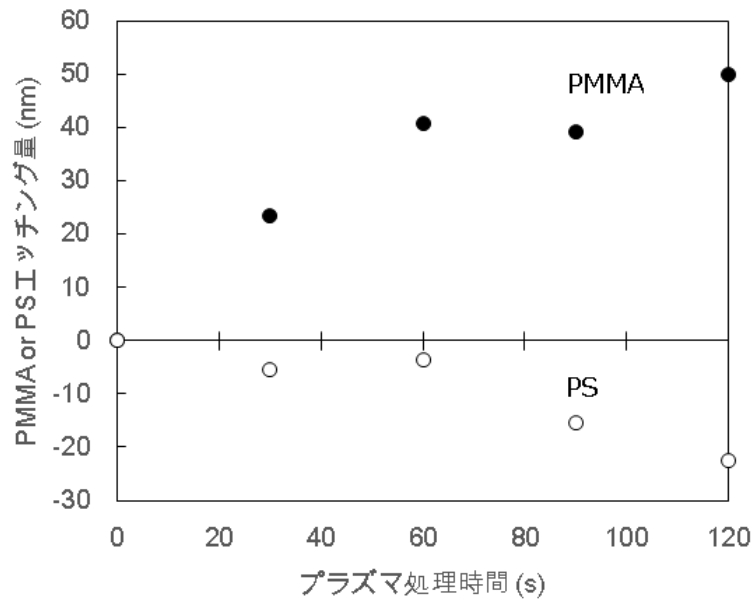


図 5-14 H₂ 50%添加 CO プラズマによる PMMA (●) および PS (○) エッチング量の時間依存性

5.6 CO/H₂ 混合プラズマによるブロックコポリマーのエッチング特性

図 5-15 に H₂ 50%添加 CO プラズマによるランダムラメラパターンのドライ現像後の断面、表面およびチルト 20° の SEM 像を示す。ドライ現像の処理時間は 30 s、80 s、100 s、120 s と振った。断面像の測長結果から、PMMA 膜厚は相分離後に 46.3 nm から 30 s : 24.6 nm、80 s : 15.2 nm、100 s : 0.0 nm、120 s : 0.0 nm と単調減少し、100 s の時点で PMMA は完全に除去され、下層の中性化膜が残った。120 s まで時間の伸ばしても中性化膜上に堆積膜が形成されることはなく、パターンが維持された。一方、PS 膜厚は 30 s : 45.4 nm、80 s : 53.7 nm、100 s : 55.9 nm、120 s : 60.9 nm と単調増加した。表面像からラインパターンの幅を測長すると、30 s : 22.8 nm、80 s : 23.3 nm、100 s : 24.2 nm、120 s : 23.8 nm と処理時間とともにライン幅が太くなる傾向にある。これはラインパターン上に堆積膜が形成されたためだと推測する。

そこで、H₂ 添加量を増やし堆積膜の制御をおこなった。図 5-16 に H₂ 50%添加と H₂ 66%添加の CO プラズマによるドライ現像後の断面、表面およびチルト 20° の SEM 像を示す。ドライ現像時間はそれぞれ 100 s である。どちらも PMMA は完全に除去されており、PS 残膜とラインパターン幅はそれぞれ H₂ 50%添加 CO プラズマの 55.9 nm、24.2 nm に対して H₂ 66%添加 CO プラズマは 54.5 nm、22.0 nm とどちらも減少した。このことからドライ現像後のラ

イン幅の太りは PS 膜上への堆積膜の形成によるものと結論付けることができる。また、 H_2 添加量によってライン幅の制御が可能であることも示された。以上の結果から、対 PS 選択比無限大の L/S 向けドライ現像プロセスが達成された。

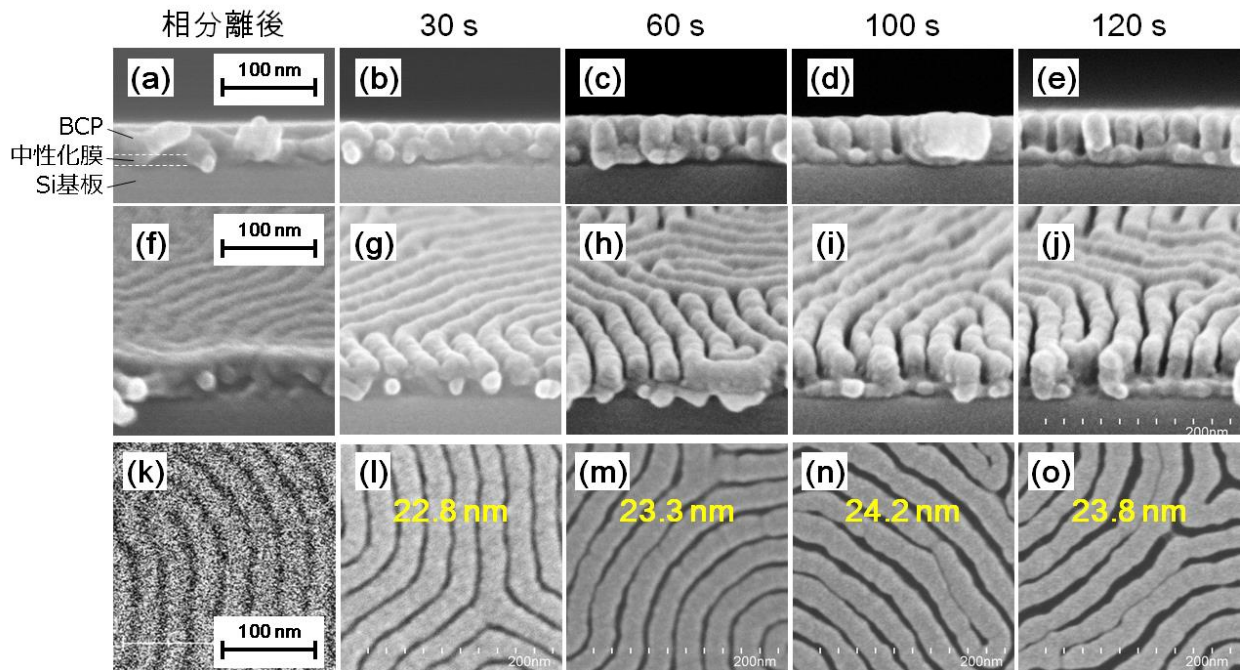


図 5-15 H_2 50% 添加 CO プラズマによるランダムラメラパターンのドライ現像後の (a)-(e) 断面、(f)-(j) 表面および (k)-(o) チルト SEM 像。(a)(f)(k) 相分離後、(b)(g)(l) 30 s 処理後、(c)(h)(m) 60 s 処理後、(d)(i)(n) 100 s 処理後、(e)(j)(o) 120 s 処理後。

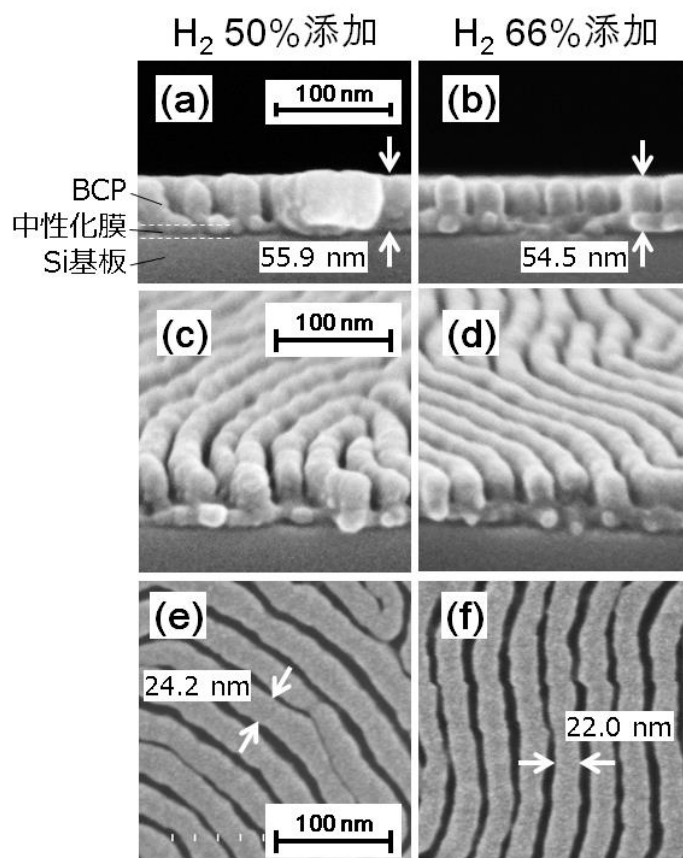


図 5-16 (a)(c)(e) H_2 50%添加と(b)(d)(f) H_2 66%添加の CO プラズマによるドライ現像後の断面、表面およびチルト SEM 像。

5.7 まとめ

本研究では 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検討をおこなった。まず、C 含有ガスプラズマによる PMMA と PS のブランケットエッチングレートを取得し、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確認した。一方、CO ガスプラズマをラインアンドスペースのドライ現像に適用しても PMMA はエッチングできず、パターン上に厚い堆積膜が形成された。このため、CO ガスプラズマの暴露時間に対する PMMA のエッチング量を評価した。この結果、暴露時間が長くなるに従い、エッチングから膜の堆積へと変化することがわかった。この堆積膜に対して XPS 分析を実施したところ、CO プラズマ由来であることがわかった。この原因を、PMMA 膜が C : O = 5 : 2 と C リッチであるのに対して、CO プラズマから供給される C ラジカルと O ラジカルの割合が 1 : 1 であることから、処理時間増加とともにプラズマからの C 供給が過剰になるためだと考えた。

これに対して、CO プラズマ中の C ラジカル量を制御することを目的として、各種ガスの添加を検討した。希釈によるラジカル低減を目的とした Ar 添加、C 除去を目的とした O₂ 添加および H₂ 添加を評価した。それぞれの添加ガスについて、対 PS 選択比が無限大を維持する範囲で最大の添加量の混合ガスプラズマで PMMA のエッチングをおこない、表面堆積膜の有無を XPS 分析で評価した。この結果、H₂ 添加の場合のみ表面に堆積膜が形成されないことを確認できた。この H₂ 添加 CO ガスプラズマは処理時間に対して PMMA のエッチング量が単調増加することからも、表面にエッチング阻害層がないことがわかった。得られた CO/H₂ 混合ガスプラズマをラインアンドスペースのドライ現像に適用した結果、対 PS 選択比無限大で PMMA だけを選択的にエッチングすることに成功した。加えて、H₂ 添加量を変えることで現像後の寸法制御も達成した。

PS-b-PMMA のドライ現像においてウェット現像と同等かそれ以上の選択比が得られるプラズマプロセスはこれまで報告がない。表面張力によるパターン倒壊の懸念がないドライ現像プロセスは半導体製造プロセスに取り込みやすい。このため、このプラズマプロセスを適用することによって、DSAL の半導体製造プロセスへの導入がより容易になると考えている。

本研究はラインアンドスペース (L/S) パターンの有機膜エッチングについて取り組んだ。有機膜の微細な L/S パターンではイオンエネルギーの増大によってパターンヨレや wiggling と呼ばれる形状異常が発生することが知られている。このため、低イオンエネルギーを維持しながら、所望の特性を得られるようにプラズマのガスケミストリ設計による解決を図った。本研究で用いたサンプルのハーフピッチは 21 nm だが、実際に DSAL のデバイス適用が検討されるハーフピッチは 14 nm の L/S パターンである。このため、このガスケミストリについて、ハーフピッチ 14 nm やさらに微細なパターンに対する評価を行うことが重要である。

参考文献

- [1] G. E. Moore, *Electronics* 38, 114 (1965).
- [2] E. Mollick, *IEEE Ann. Hist. Comput.* 28, 62 (2006).
- [3] IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) 2020
<https://irds.ieee.org/editions/2020>.
- [4] K. Asakawa, and T. Hiraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 6112 (2002).
- [5] H.-C. Kim, X. Jia, C. M. Stafford, D. H. Kim, T. J. McCarthy, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Adv. Mater.* 13, 759 (2001).
- [6] C. T. Black, K. W. Guarini, K. R. Milkove, S. M. Baker, T. P. Russell, and M. T. Tuominen, *Appl. Phys. Lett.* 79, 409 (2001).
- [7] H.-Y. Tsai, H. Miyazoe, S. Engelmann, B. To, E. Sikorski, J. Bucchignano, and D. Klaus, *J. Vac. Sci. Technol. B* 30, 06F205 (2012).
- [8] H.-C. Kim, S.-M. Park, and W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* 110, 146 (2010).
- [9] D. J. C. Herr, *J. Mater. Res.*, 26, 122 (2011)
- [10] D. P. Sanders, J. Cheng, C. T. Rettner, W. D. Hinsberg, H.-C. Kim, H. Truong, A. Friz, S. Harrer, S. Holmes, and M. Colburn, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 23, 11 (2010).
- [11] L. Sundstrom, L. Krupp, E. Delenia, C. Rettner, M. Sanchez, M. W. Hart, H.-C. Kim, and Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 88, 243107 (2006).
- [12] C.-C. Liu, C. J. Thode, P. A. R. Delgadillo, G. S. W. Craig, P. F. Nealey, and R. Gronheid, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, 06F203 (2011).
- [13] H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi: *J. Electrochem. Soc.* 130, 143 (1983).
- [14] M. Satake, T. Iwase, M. Kurihara, N. Negishi, Y. Tada, and H. Yoshida, *J. Micro/Nanolithogr., MEMS, MOEMS* 12, 041309 (2013).
- [15] D. Borah, M. T. Shaw, S. Rasappa, R. A. Farrell, C. O. Mahony, C. M. Faulkner, M. Bosea, P. Gleeson, J. D. Holmes, and M. A. Morris, *J. Phys. D* 44, 174012 (2011).
- [16] R. Farrell, N. Petkov, M. Shaw, V. Djara, J. Holmes, and M. Morris, *Macromolecules* 43, 8651 (2010).
- [17] Y.-H. Ting, S.-M. Park, C.-C. Liu, X. Liu, F. J. Himpsel, P. F. Nealey, and A. E. Wendt, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26, 1684 (2008).
- [18] Y.-H. Ting, S.-M. Park, C.-C. Liu, X. Liu, F. J. Himpsel, P. F. Nealey, and A. E. Wendt, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26, 1684 (2008).
- [19] H. Yamamoto, T. Imamura, M. Omura, I. Sakai, and H. Hayashi, *Jpn. J.*

Appl. Phys. 53, 03DD03 (2014).

- [20] M. Omura, T. Imamura, H. Yamamoto, I. Sakai, and H. Hayashi, Proc. SPIE 9054, 905409 (2014).
- [21] K. Kikutani, T. Ohashi, A. Kojima, I. Sakai, J. Abe, H. Hayashi, A. Ui, and T. Ohiwa, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 8026 (2008).

第 6 章 結論

6.1 本研究のまとめ

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は微細化の限界に達しつつある。このため、半導体デバイス製造プロセスである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。さらに、デバイス構造の 3 次元化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。

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、さらなる微細化が限界に達しつつある現状について述べた。これに伴い、プラズマエッチングへの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っており、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、これにともない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 O₂ プラズマ、N₂/H₂ プラズマ、CO₂ プラズマによるポーラス SiOCH 膜のダメージ量を比較し、CO₂ 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。O₂ 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、N₂/H₂ 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 CO₂ 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、N₂/H₂ 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、CO₂ 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、CO₂ 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 C₄F₈ プラズマと O₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 C₄F₈ を選択した。その後、C₄F₈ プラズマと O₂ 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 TiO₂ エッチング量が増加することを述べた。続いて、C₄F₈ プラズマ処理後、C₄F₈ プラズマ+O₂ 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、C₄F₈ プラズマ処理後に TiO₂ と CF ポリマー界面に TiF_x を含む変質層が存在すること、O₂ 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 TiO₂ エッチングメカニズムが、① C₄F₈ プラズマステップ：TiO₂ 表面に TiF_x を形成し、その上に CF ポリマーを形成する、② O₂ プラズマステップ：CF ポリマーと TiF_x 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 TiO₂ 膜に対

して適用し、側壁 TiO_2 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_2 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_2 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_2 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提案した。

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_2 、 CO_2 、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_2 、 H_2 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_2 添加が堆積膜の抑制に効果があることを示した。 H_2 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_2 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_2 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_2 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_2 の役割を明らかにすることが今後の課題である。

6.2 本研究の学術的位置づけ

本研究の成果は O_2 プラズマ、 CO_2 プラズマ、 CO プラズマの特性の違いを明らかにし、利用した点にあると考えている。それぞれの研究について、学術的位置づけを示す。

1. ポーラス $SiOCH$ 膜のアッシングダメージ評価では CO_2 プラズマが低ダメージである理由を明らかにした。 CO_2 プラズマはラジカル密度が低いことと VUV 強度が弱いことが低ダメージの理由だが、これはロジックデバイスの BEOL 工程がダマシンプロセス採用していることと関係していると考えられる。ダマシンプロセスは、初めに層間絶縁膜であるポーラス $SiOCH$ 膜をパターンングするため、パターン側壁が長時間アッシングプラズマに晒される。したがって、側壁に入射しにくいイオンを利用したアッシングプラズマが望ましい。このため、 CO_2 プラズマが適していると考えられる。すなわち、ダメージ制御したい材料がどこにあるかで、プラズマを選定する必要があることを示唆している。例えば仮に、ホールパターン底部にポーラス $SiOCH$ 膜があった場合、イオン主体の CO_2 プラズマによるダメージは深刻になると推測される。底部は長時間イオンに晒される上、低ダメージ化のためにイオンエネルギーを下げるとレジストアッシングレートも下がり、処理時間が長くなるためである。対して、ラジカルによるレジストアッシングが期待できる O_2 プラズマの方が適していると考えられる。
2. 高アスペクトトレンチパターン側壁 TiO_2 の横方向エッチングに関する研究では、CF ポリマーの形成とその除去によって TiO_2 膜の等方的エッチングが達成可能であることを初めて示した。一方で、CF ポリマーの除去が不十分な場合、思ったように TiO_2 のエッチングが達成できないことも示した。このことから、高アスペクトパターンの側壁に形成された CF ポリマーを効率的に除去するために、等方的なラジカルが発生しやすい O_2 プラズマを用いることが理にかなっていると考えられる。イオン主体の CO_2 プラズマでは側壁 CF ポリマーを効果的に除去できないため、均一な横方向エッチングが難しいだろうということが予想できる。
3. PS-b-PMMA の DSAL における対 PS 高選択ドライ現像プロセスの研究は、 CO/H_2 混合ガスプラズマの実用性を初めて報告した。機械強度の低い有機膜のエッチングであるため、イオン主体の CO_2 プラズマが不向きであること、また有機膜に対する反応性が高い O ラジカルを多く発生する O_2 プラズマも PMMA エッチングの対 PS 高選択比が得られないことを示

した。そして、同じ酸素含有プラズマでも O_2 プラズマや CO_2 プラズマが有機膜をエッチングする一方で、 CO プラズマは有機膜上に堆積膜を形成するという違いがあることを示した。

6.3 将来の展望

本研究では、 O_2 プラズマ、 CO_2 プラズマ、 CO プラズマの特性の違いを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について論じてきた。最後に将来の展望として、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、予想される方向性を議論する。

今後の半導体デバイスは 3 次元構造化がますます進んでいくと予想する。3 次元構造の高積層化や高アスペクト化によって、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。本研究の一端が、将来の開発の一助を担うだろう。

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_2 プラズマと、影響が大きい O_2 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 以上になることもある。このため、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だと考える。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）が壁壁で損失する確率のアスペクト依存性評価が必要になってくると予想する。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。

謝辞

本論文を執筆し、まとめるにおいて、懇切なるご指導および激励を賜るとともに、主査を務めて頂きました名古屋大学低温プラズマ科学研究センター堀勝教授に深く感謝の意を表します。同じく、親切なるご指導、ご鞭撻を頂くと共に副査の労を賜りました名古屋大学大学院工学研究科豊田浩孝教授、五十嵐信行教授、中塚理教授、ならびに名古屋大学低温プラズマ科学研究センター石川健治特任教授、同近藤博基准教授に厚くお礼申し上げます。

また、大学院博士課程への入学の機会を与えて下さり、快く推薦して頂きました、キオクシア株式会社プロセス技術開発センタープロセス技術開発第一部部長和田純一氏、およびプロセス技術第一担当グループ長田中正幸博士に心から感謝を申し上げます。

研究を進めるにあたり、十分な機会と、終始有益なるご指導、ご助言を頂きましたキオクシア株式会社プロセス技術開発センター林久貴博士、酒井伊都子博士、栗原一彰博士に心より感謝申し上げます。また、本研究の遂行にあたって技術面で多くの議論やご助言を頂き、また多大なご協力を頂きましたキオクシア株式会社大村光広博士、佐々木俊行博士、山本克美氏、山本洋博士、大槻卓也氏をはじめ、現キオクシア株式会社の皆様に深く感謝いたします。

また、名古屋大学低温プラズマ科学研究センター堀研究室の皆様に感謝いたします。

最後に、本論文の執筆に理解を示し、公私において大きな支えとなってくれた家族に感謝の意をこめて謝辞とさせていただきます。

令和 3 年 1 月

研究業績

主著論文

1. T. Imamura, H. Yamamoto, M. Omura, I. Sakai, and H. Hayashi, "Highly selective removal of poly(methyl methacrylate) from polystyrene-blockpoly(methyl methacrylate) by CO/H₂ plasma etching", Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 33, 061601, 5 pages (2015)
2. T. Imamura, K. Yamamoto, K. Kurihara, and H. Hayashi, "Study of CO₂ ashing for porous SiOCH film using 100 MHz/13.56 MHz dual frequency superimposed capacitive coupled plasma", Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 35, 062201, 7 pages (2017)
3. T. Imamura, I. Sakai, H. Hayashi, M. Sekine, and M. Hori, "Cyclic C₄F₈ and O₂ plasma etching of TiO₂ for high-aspect-ratio three-dimensional devices", Japanese Journal of Applied Physics, Accepted (2020)

国際学会発表

1. T. Imamura, K. Yamamoto, K. Sato, K. Kurihara, H. Hayashi, and T. Ohiwa, "Low damage resist strip for porous SiOCH using 100MHz Dual Frequency Superimposed CCP", 31st International Symposium on Dry Process, September 24-25, Busan (Korea), p. 127-128 (2009)
2. T. Imamura, K. Kurihara, H. Hayashi, and T. Ohiwa, (poster) "Mechanism of damage generation on porous SiOCH during resist strip using N₂/H₂ and CO₂ plasmas", 32nd International Symposium on Dry Process, November 11-12, Tokyo (Japan), p. 175-176 (2010)
3. T. Imamura, H. Yamamoto, M. Omura, I. Sakai, and H. Hayashi, "Highly Selective Etch of PMMA to PS for DSA Lithography by Using Carbon Containing Gas in a 100 MHz CCP RIE System", AVS 60th International Symposium and Exhibition, October 27-November 1, California (USA), p. 20 (2013)

4. T. Imamura, I. Sakai, and H. Hayashi, "Cyclic C₄F₈ and O₂ plasma etching of TiO₂ for high aspect ratio 3D devices", 41st International Symposium on Dry Process, November 21-22, Hiroshima (Japan), p. 45-46 (2010)