

主 論 文 の 要 旨

論文題目 先端 LSI 製造プロセスにおける塩素含有プラズマ及びフルオロカーボンプラズマを用いた難エッチング材料のドライエッチングに関する研究
(Study on dry etching of difficult etching materials using chlorine-containing plasma and fluorocarbon plasma for advanced LSI fabrication process)

氏 名 佐々木 俊行

論 文 内 容 の 要 旨

1. 本研究の目的

現在の半導体産業では非常に多様なデバイスと新規材料の検討が進められている。これらの新規材料に対しては、これまでのシリコン半導体プロセスの検討で得られてきた知見が適用できない材料が多く、個々のデバイス、材料については様々な評価は進んでいるが、ドライエッチングに関する研究はこれまでの Si、SiO₂、Si₃N₄ 等の典型的な半導体材料の検討に比べると圧倒的に少なく、理解が進んでいない。特に、ポイントとなるのがガスケミストリの選択及び材料との表面反応に対する理解である。それぞれの材料を目的や課題に応じてどのようなガスケミストリで加工すべきか、また材料とガスケミストリの反応機構を理解した上で加工指針を提示することが重要な意味合いを持つ。本論文では、これら新規材料の中で難エッチング材料でもある、金属酸化物材料 (high-k 材料) として注目されている LaAlSiO_x、及び金属材料として配線やゲート電極、メモリ電極として検討が進んでいる Ag のエッチングに関して、半導体製造に広く用いられている塩素系のガスケミストリとフルオロカーボンガスケミストリの比較検討を、ガスケミストリによる反応性の違い

の理解のため、そのエッチング特性と表面反応に着目し行い、それぞれの加工における課題解決手法及びメカニズムの考察から、類似特性を持つ新規金属酸化物材料及び金属材料を含めた加工指針を提示することを目的とする。

2. 本研究の概要

第 1 章では、本研究を進めた背景として、大規模集積回路プロセスにおけるエッチング技術の発展について示し、その利点とデバイスの高集積化へ果たす重要性を示した。次に、半導体プロセスで広く用いられ、また多くの研究が行われている、Si、Al 及び SiO₂ エッチングの概要を主にガスケミストリの視点から述べ、本論文の主題である、新規材料のエッチング技術への要求と課題を示し、本研究の目的と研究の意義を示した。

第 2 章では、本論文に係るプラズマ源として、CCP プラズマと ICP プラズマの装置含めた概要と、メカニズム解析にとって必要不可欠な表面反応の分析方法、特に本研究において用いた XPS 分析、SIMS 分析及び AFM 分析について述べた。

第 3 章では、新規高誘電体(high-k)材料である LaAlSiO_x について、従来の高誘電体材料の加工に広く用いられている BCl₃ プラズマを用いた加工の検討について述べた。60°Cでの加工においては、LaAlSiO_x のエッチングレートは既存高誘電体材料である HfO₂ や Al₂O₃ と比較して著しく低く、高イオンエネルギー化でエッチングレートは増加するものの、Si との選択比が得られないことを示した。また、高温化(210°C)によるエッチング検討結果を示し、高温化によっても BCl₃ プラズマのエッチングでは、Si に対する十分な対 Si 選択比が得られないことを示した。

第 4 章では、LaAlSiO_x の C₄F₈/Ar プラズマと H₂ を添加した C₄F₈/Ar/H₂ プラズマによる、CCP 装置を用いた高イオンエネルギー領域での加工検討結果を述べた。C₄F₈/Ar プラズマ用いたエッチングでは、LaAlSiO_x と Si との選択比は BCl₃ プラズマより改善するものの 1 以下であるが、H₂ を添加することで Si との選択比が 6.7 まで劇的に改善すること示した。また、重要な結果として、H₂ 添加により Si のエッチングは抑制されるものの、LaAlSiO_x のエッチングレートは増加し、その要因が H⁺イオンによる安定な La-O 結合の切断の促進であることを示し、高選択エッチングの機構について明らかにした。

第 5 章では、新規金属材料である Ag 膜の Cl₂ プラズマエッチングについて述べた。Cl₂ プラズマ照射後に見られた表面モフォロジーの悪化は、プラズマビーム用いた in-situ XPS 及び AFM 計測から、大気暴露前に発生していることを示し、Al のエッチングで見られるような残留塩素と大気中の水分によるコロージョンではなく、塩化反応起因のアグロメレーション(粒の凝集)が主体で発生すること示すと共に、ウエハ表面温度の上昇によって

アグロメレーションが促進されることを示した。

第6章では、Ag膜のCF₄プラズマエッチング用いた加工検討について述べた。Cl₂プラズマとは異なり、ウエハ表面温度の上昇によってもアグロメレーションが抑制される結果を示した。表面解析からCF₄プラズマ照射後ではAg表面のフルオロカーボンの堆積量は少なく、またAg表面近傍のフッ素量はCl₂プラズマ照射後の塩素量に比べて非常に低いことを示した。これらの結果から、Cl₂プラズマにおけるアグロメレーションは表面近傍の塩素による膜ストレス増加による粒界拡散を介したアグロメレーション機構が支配的であり、CF₄プラズマではフッ素量が少なく膜ストレスが低くアグロメレーションが抑制された可能性を示した。

3. 本研究の結論

本研究での大きな成果は、新規金属酸化物材料であるLaAlSiO_xと新規金属材料であるAgのエッチングに対して、従来広く用いられてきた塩素系プラズマのエッチングでは下地との選択比や表面モフォロジーの悪化に対して解が得られないこと示し、これまでSiO₂膜等のエッチングに用いられてきたフルオロカーボン主体のプラズマを用いることで、劇的な改善効果が得られ、またその改善メカニズムを示したことにある。

LaAlSiO_xのエッチング評価から難エッチング材料の金属酸化物について下記のような加工指針を示した。難エッチング材料の金属酸化物のエッチングに対しては、安定な金属と酸素の結合を切断することが第一に必要であり、第二に反応生成物を脱離させることが必要である。金属と酸素の結合を切断するには、高いイオンエネルギーが有効であり、塩素系ガス(BCl₃)もフルオロカーボン系ガス(C₄F₈)も高イオンエネルギー化でエッチングレートを増加させることは可能である。LaAlSiO_xの場合、塩化物とフッ化物の蒸気圧は異なるものの、イオンエネルギーに対するエッチングレートの増加傾向に差はなかった。この結果は、スパッタが主体のエッチングにおいては、エッチングレートに対するガス種の差は大きくないことを示している。ガス種の差は塩素とフッ素の差に加えて、ホウ素(B)と炭素(C)による膜中の酸素の除去性も含まれる。一方、大きく異なるのがSiに対する選択比である。BCl₃用いた高イオンエネルギーでのエッチングにおいては、Siや他の膜に対して十分な保護膜を形成することが困難であるため高い選択比は得られない。高い選択比を得るには、フルオロカーボンによるポリマー形成がSiO₂膜のエッチングと同様に金属酸化物のエッチングにおいても必要である。さらに水素を添加することで、フルオロカーボンポリマーのカーボン比率を高くし、Siのエッチングを抑制すると同時にLaAlSiO_x膜のエッチングレートを増加することが可能であった。平均投影飛程が大きく膜深く侵入できる水素

は、安定な金属と酸素の結合を効率的に切断することが可能であると考えられ、難エッチング材料の金属酸化物のエッチングでは水素の添加が選択比及びエッチングレート向上に効果的である。

Cl_2 ガスと CF_4 ガスを用いた Ag の加工検討から、粒の凝集がガスケミストリに大きく依存することを明らかにした。粒の凝集は大気暴露前に発生し、且つ表面のハロゲン濃度に依存するため、エッチング中の加工膜表面におけるハロゲン量の制御が粒の凝集を抑制する鍵となる。難エッチング材料では、ハロゲン化物の蒸気圧が低いため表面にハロゲンが残留しやすい。粒が凝集する速度に対して表面のハロゲン化層を除去するエッチング速度が大きければ、粒の凝集を抑制できると考えられるが、Ag に対する Cl_2 ガスのエッチングでは、バイアスパワーを高くしエッチレートを増加させても、むしろウエハ温度上昇を招き粒の凝集抑制は困難であった。したがって、表面のハロゲン化層を形成しにくいガスケミストリを選択する必要がある。 CF_4 ガスの評価から、フルオロカーボンガスは表面のフッ化を抑制することが可能で、難エッチング金属材料のガスケミストリの候補となることを示した。カーボンを含んだ CF_x の解離種が、膜内部に侵入しにくいためフッ化が抑制されている可能性が考えられるが、詳細なプロセスは明確ではなく今後の研究の課題である。

今後、半導体プロセスに導入が検討される新規材料に関しては、難エッチング材料や表面モフォロジー含めたエッチングダメージが懸念されるものが多く、本研究で得られたガスケミストリの選択に主眼を置いた改善指針は、それらのエッチング開発において重要な知見と成り得ることが期待される。