

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

佐々木 俊行

## 目次

第 1 章 序論	1
1.1 半導体集積回路の発展と高集積化に伴う産業動向	2
1.2 半導体製造プロセス	9
1.3 半導体製造におけるプラズマエッチングの役割	12
1.4 プラズマエッチングに用いられるガスケミストリと材料の特徴	16
1.4.1 シリコンエッチングにおけるハロゲンガス種の比較	16
1.4.2 金属材料向けドライエッチングプロセス：Al エッチング	22
1.4.3 絶縁膜向けドライエッチングプロセス：SiO <sub>2</sub> 膜エッチング	24
1.4.4 導入が検討されている新規半導体デバイスに用いられる材料	27
1.5 本研究の目的及び意義	31
1.6 本論文の構成	33
参考文献	35
第 2 章 プラズマエッチング装置及び表面解析方法	37
2.1 はじめに	38
2.1.1 ドライエッチング装置	38
2.1.2 表面解析手法	40
2.2 プラズマエッチング装置(CCP 装置)	41
2.3 プラズマエッチング装置(ICP 装置)	46
2.3 X 線光電子分光法	49
2.4 二次イオン質量分析法	51
2.5 原子間力顕微鏡	53
参考文献	54

第3章 BCl <sub>3</sub> ガスプラズマを用いた LaAlSiO <sub>x</sub> 膜エッチング評価 . . . . .	55
3.1 はじめに . . . . .	56
3.2 実験の詳細 . . . . .	61
3.3 結果と考察 . . . . .	63
3.3.1 60°C のカソード温度での BCl <sub>3</sub> プラズマ用いた LaAlSiO <sub>x</sub> のエッチング .	63
3.3.2 高温領域(210°C)での BCl <sub>3</sub> プラズマ用いた LaAlSiO <sub>x</sub> のエッチング . .	65
3.4 結論 . . . . .	69
参考文献 . . . . .	70
第4章 C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> ガスプラズマを用いた対 Si 高選択比 LaAlSiO <sub>x</sub> 膜エッチング . . .	72
4.1 はじめに . . . . .	73
4.2 実験の詳細 . . . . .	74
4.3 結果と考察 . . . . .	75
4.3.1 C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /Ar プラズマにおけるエッチング速度と対 Si 選択比 . . . . .	75
4.3.2 SiO <sub>2</sub> エッチングにおける H <sub>2</sub> 添加効果 . . . . .	78
4.3.3 C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /Ar/H <sub>2</sub> プラズマにおけるエッチング速度と対 Si 選択比 . . . .	80
4.3.4 H <sub>2</sub> 添加効果と高選択エッチングモデル . . . . .	83
4.4 結論 . . . . .	86
参考文献 . . . . .	88
第5章 Cl <sub>2</sub> ガスプラズマ用いた Ag 膜のエッチング検討と	
表面ラフネス発生解析 . . . . .	89
5.1 はじめに . . . . .	90
5.2 実験の詳細 . . . . .	91

5.3 結果と考察	94
5.3.1 $\text{Cl}_2$ プラズマビーム用いた In-situ 表面解析	94
5.3.2 CCP 装置用いた $\text{Cl}_2$ プラズマエッチングの バイアスパワー及びウエハ温度依存性	98
5.4 結論	102
参考文献	103
第 6 章 $\text{CF}_4$ ガスプラズマ用いた Ag 膜のエッチング特性と 表面ラフネス抑制モデルの検討	105
6.1 はじめに	106
6.2 実験の詳細	107
6.3 結果と考察	108
6.3.1 CCP 装置用いた $\text{CF}_4$ プラズマエッチングの バイアスパワー及び ESC 温度依存性	108
6.3.2 $\text{CF}_4$ プラズマにおける Ag 表面の凝集抑制メカニズム	110
6.4 結論	117
参考文献	118
第 7 章 結論	119
7.1 本研究のまとめ	120
7.2 本研究の結論	123
7.3 将来の展望	125
謝辞	127
研究業績	128

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 半導体集積回路の発展と高集積化に伴う産業動向

人類の歴史においては、革新的な技術の発明と発展がその社会生活や構造に劇的な変化もたらしてきた。有史以降、産業上、社会構造上において特に大きなパラダイムシフトとなった変革期は産業革命と呼ばれている。18 世紀半ばにイギリスで始まった産業革命は、紡績技術の改良や蒸気機関の発明等を背景に、工業分野における生産性の改善や効率化、移動や輸送手段の発達を促し、それまでの社会生活に革新的な変革をもたらした。また産業革命により、高品質で大量生産が可能となった工業製品の流通範囲が、輸送手段の改良と共に拡大し、グローバリゼーションの先駆けとなった。この 18 世紀に起こった産業革命が第一次産業革命と呼ばれることに対して、19 世紀後半からの電気や石油といった高効率のエネルギー源が産業に取り込まれ、大規模な工場の出現による大量生産の基本構造が確立し、電機産業や自動車産業など軽工業から重工業への転換は第二次産業革命と呼ばれる。さらに、1980 年代からは本格的なコンピュータ時代が到来し、アナログからデジタルへの転換が進み、非常に大量の情報を高速に処理することが可能となると共に、インターネットの出現により相互の情報のやりとりの高率化が進み、情報化社会へのパラダイムシフトが起こった。この 1980 年代からの情報化社会への変化は第三次産業革命と呼ばれる。この革命の本質的な部分は半導体の進化に支えられたところが大きい。

半導体デバイスは 1940 年代後半に John Bardeen と Walter Brattain による点接触型トランジスタ[1]と、William Shockley による接合型トランジスタ[2]の理論的発明に端を発し、初期の計算機や電気製品へのトランジスタの適用がなされたことで、小型化、低消費電力化された利便性の高い機器が、人々の生活へ浸透する第一歩となった。次に 1950 年代後半には Jack Kilby によりゲルマニウム基板上に基本的な回路素子である、バイポーラトランジスタ、抵抗器、コンデンサ等を搭載し

た集積回路:IC (Integrated Circuit) が発明された。[3] また Fairchild semiconductor 社の Robert Noyce や Jean Hoerni より、シリコン基板上に堆積させたシリコン酸化膜をリソグラフィ法を用いて開口することで、選択的に不純物拡散層を形成したプレーナ(平面型)の回路構造、製造技術が提案され、その後の集積回路技術の発展の基礎となった。[4] その後の半導体集積回路の進化の中で、1965 年に Fairchild semiconductor 社の Gordon Moore により、その後の半導体集積回路開発、生産における大きな影響、方向性を与える、ムーアの法則が提唱された。[5] ムーアの法則は、集積度、すなわち集積回路上に搭載されるトランジスタの数が1年毎に2倍になるという予測で、1975 年には2年毎に2倍となると修正されたが、図 1.1 に示すように 2020 に至るまで、ほぼこの予測のとおり集積回路の進化は継続発展してきた。[6] また、IBM 社の Robert Dennard らが 1974 年に発表したデナード・スケーリング則[7]がムーアの法則を支える理論的な背景を与えた。スケーリング則は、スケーリング値  $k$  に対して、MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) の寸法を  $1/k$  とすると、トランジスタの動作速度の遅延は  $1/k$  となり、消費電力は  $1/k^2$  となるというものである。 $1/k$  が 0.7 となるように微細化を進めると、搭載されるトランジスタの数は単位面積あたり2倍 ( $k^2$ ) となり、またトランジスタの速度は 1.4 倍となる。全体の消費電力は、静電容量が 0.7 倍となりまた電源電圧を 0.7 倍とすることでトランジスタの数が2倍となってもあまり変わらないという、デバイスの高集積化と高速化を両立できる有効な指針を半導体開発に与えた。また、高集積化は半導体デバイスの小型化のみならず、1 枚のウェハから取れる半導体デバイス数(チップ数)を増加させることで、コストの低減も図ることができ、ムーアの法則は強力な推進力となり半導体産業全体を牽引した。

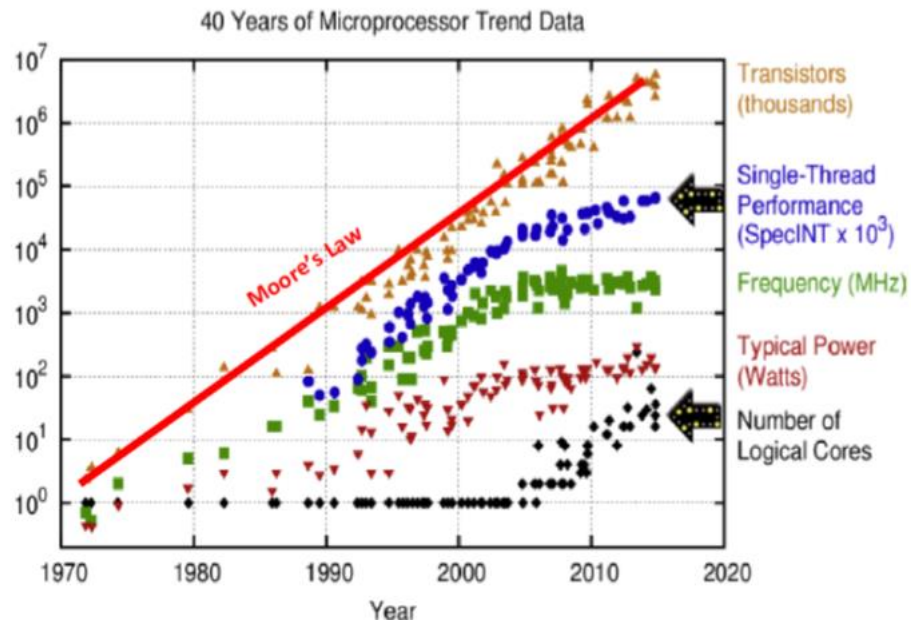


図 1.1 ムーアの法則と集積回路に搭載されるトランジスタ数の推移 [6]

半導体産業を半世紀に渡って牽引してきた、ムーアの法則は 2000 年代入ると鈍化の兆しが見え始めた。鈍化の大きな理由はトランジスタの消費電力がスケーリング則通りに下がらなくなってきたためである。これは、微細化に伴いゲート酸化膜や接合部における寄生容量の影響が大きくなり、容量部の充放電に要する電力が増加することと、ゲート電極におけるゲート絶縁膜の薄膜化に伴いゲートリーク電流が増加すること等が要因である。トランジスタの高速化のためには、ゲート絶縁膜の薄膜化による駆動電流の増加が必要であるが、ゲート絶縁膜の薄膜化は同時にトンネル効果によりリーク電流も増加する。そのため従来のシリコン酸化膜に代わり、同じ誘電率でも膜厚を厚くすることでリーク電流を低減可能な high-k 絶縁膜（高い誘電率  $k$  を持つ絶縁膜）が検討されている。このようなムーアの法則の鈍化に従って、ムーアの法則は More Moore と More than Moore の方向へと拡張される。More Moore は 2 次元的な微細化から、3 次元化による性能アップ及び集積度の向上施策である。ロジックデバイスにおいては、図



1.2 に示すようにプレーナ型のトランジスタ構造から、FinFET 構造へ進み、さらに GAA (Gate All Around) トランジスタ型へ、デバイスの世代の移り変わりと共に移行が進むと予想されている。プレーナ型トランジスタでは、Si のチャネル上にゲート絶縁膜及びゲート電極を形成し、シリコン酸化膜等の絶縁膜が埋め込まれた STI (Shallow Trench Isolation) によりゲート素子を分離する。Si のチャネルに流れる電流を増加させるには、ゲート酸化膜の容量を増加させることが必要であり、FinFET や GAAFET では三次元的にゲート酸化膜の面積を増加させることで容量の増加を図っている。また、メモリデバイスにおいて高集積化が進むフラッシュメモリにおいては、図 1.3 に示すようにメモリセルの 2 次元から 3 次元化への転換が進められている。

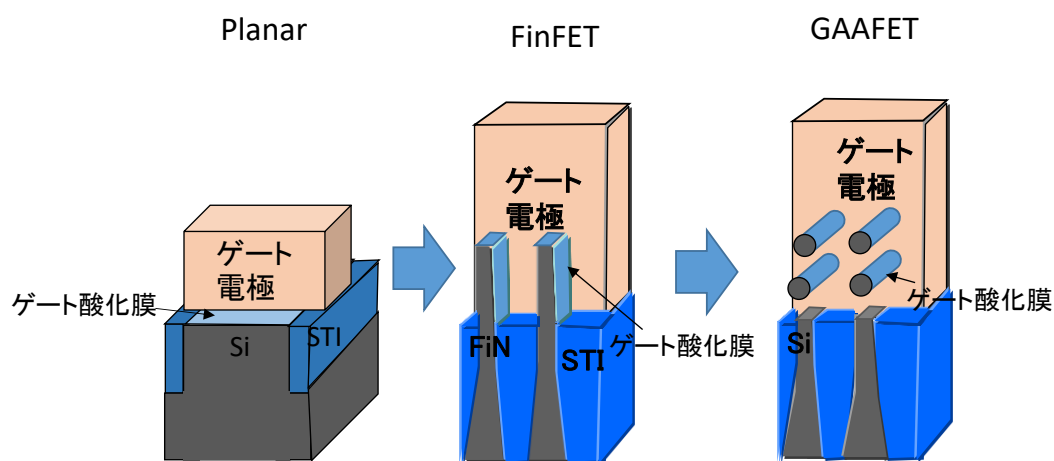


図 1.2 ロジックデバイスにおけるトランジスタの構造変化

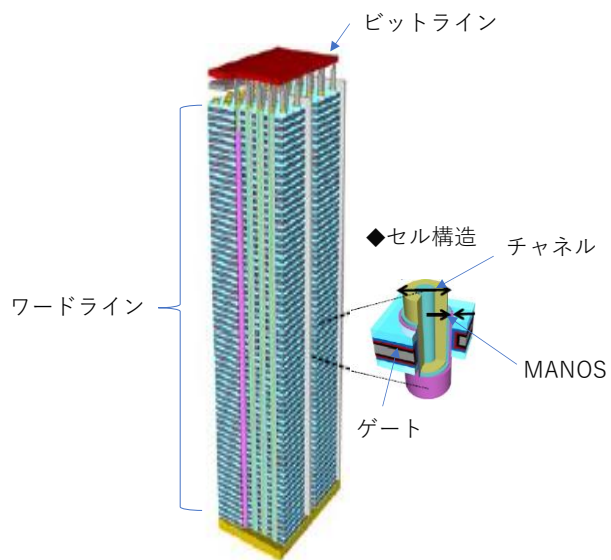


図 1.3 フラッシュメモリにおける三次元集積化（3D）構造

一方、More than Moore は図 1.4 に示すように微細化によらない新規デバイスや融合的デバイスの方向性と位置付け、Beyond CMOS のカテゴリとして新たな付加価値の提供を目指しており、ReRAM(Resistive Random Access Memory)、PRAM(Phase-Change Memory)、MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory)等の多様な動作原理に基づくメモリデバイスが提案・検討されている。

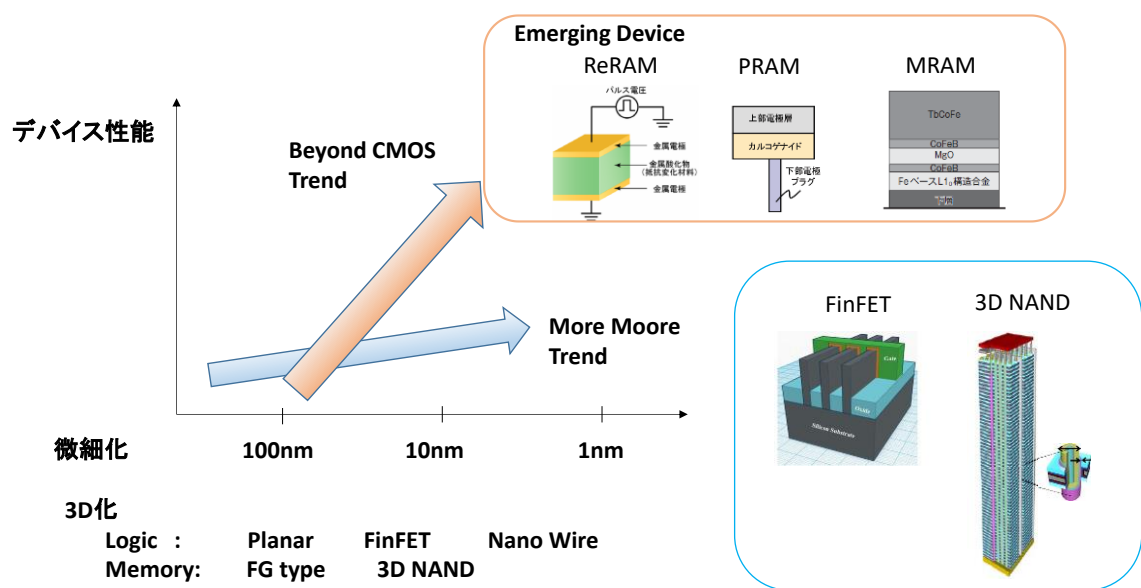


図 1.4 More Moore とロジックとメモリのトレンド

ムーアの法則により牽引された半導体産業により、第三次産業革命におけるデジタル化は発展しインターネットによるボーダレス化と相まって、情報化社会の発達が進んだ。一方、国際的及び地域的な経済課題に取り組むために官民のリーダーが集う世界経済フォーラムを主体に、さらに高次に発達したインターネットや小型化されたデバイスの組み合わせが、革新的な価値観を生み出す時代を迎えたとして第四次産業革命の到来が提唱されている。[8]

第四次産業革命は、エマージングテクノロジー（先端的技術）と幅広いイノベーションが、モバイル化されたインターネット、高性能なセンサやAI (artificial intelligence)等を背景に、高度に融合され且つこれまでにないスピードで普及していく時代と捉えることができる。これらは、自動運転や高度なロボット工学等の物理的トレンド、IoT(internet of things)に代表されるデジタル的トレンド、またゲノム編集やゲノム治療等の遺伝子工学や合成生物学等の生物学的トレンド等を有し、幅広いテクノロジー分野がこれら第四次産業革命の牽引役となっている。これらのテ

テクノロジーのコアとなるのは、非常に多くの情報を高速に処理可能な MPU (micro-processing unit) や、小型化された高性能化されたセンサ、またそれらが生み出す膨大な情報を記憶するストレージデバイス等であり、半導体デバイスに他ならない。

上記のように、第三次産業革命から第四次産業革命への移行と共に、より高性能化され、コンパクト且つ安価な半導体デバイスの要求は高まるばかりであり、それらを支える半導体プロセス技術は人類の未来を支えるキーテクノロジーとしての進化が期待されている。

## 1.2 半導体製造プロセス

半導体の製造プロセスは、デバイスの種類や世代により高度に最適化された技術の集合体であり、デバイスの完成迄に数百工程を有するものも少なくない。図 1.5 はシンプルな MOS デバイスの模式図であるが、トランジスタとなるゲート電極、メタル配線及びそれらを接続する W プラグ等から成り立っている。

ここで、ロジックデバイスで用いられるトランジスタのゲート及び周辺構造を含むゲートモジュールの形成を例に、半導体製造プロセスの概要を図 1.6 を用いて説明する。まず、Si 基板に拡散層や素子分離等を形成した後、ゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜を熱酸化等を用いて形成する。シリコン酸化膜上に CVD(chemical vapor deposition)等を用いて、ゲート電極となるポリシリコン膜を形成する。次にフォトリソ膜を塗布し、リソグラフィーにより所望のマスクを用いて露光、現像することでゲート電極のマスクパターンニングを行う。その後、パターンニングされたフォトリソ膜をマスクにポリシリコンを、後に説明する RIE(reactive ion etching)を用いてエッチングし、酸素ガスを用いた ashing(灰化)によりレジストを除去する。次に希フッ酸等の薬液を用いたウエットエッチングもしくは RIE を用いて

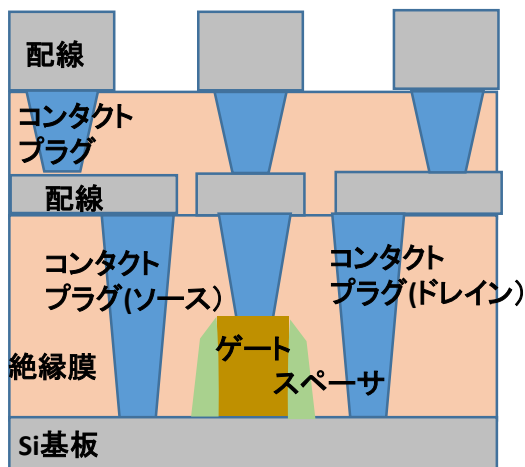


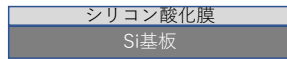
図 1.5 典型的な MOSFET 集積回路の断面模式図

ゲート酸化膜を除去する。次にシリコン酸化膜やシリコン窒化膜等によるスペーサ膜を形成する。スペーサ膜を RIE にてエッチングし、インプラ（ion implantation）による不純物注入を行い、S/D(source/drain)領域となる拡散層を形成する。拡散層形成後は、シリコン酸化膜による層間絶縁膜を形成し、層間絶縁膜上にリソグラフィー用いて、ゲート電極へのコンタクトプラグのパターニングを行う。次に RIE によりコンタクトパタンのエッチングを行い、その後タングステン等の金属をコンタクトプラグパタンに埋め込み、CMP（chemical mechanical polishing）等を用いて平坦化する。その後も、膜形成、リソグラフィーによるパターニング、RIE、ウエットエッチング、金属の埋め込み、平坦化等を繰り返すことで配線と素子を形成し、デバイスに必要な回路を形成していく。

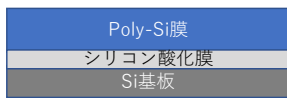
①Si 基板(拡散層、素子分離形成)



②ゲート酸化膜形成



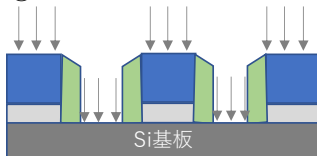
③Poly-Si電極膜形成



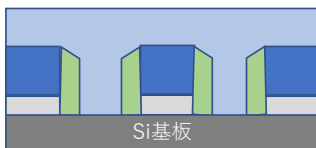
④レジスト塗布



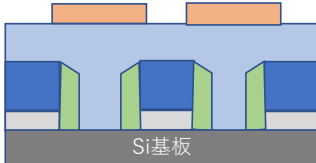
⑫インプラ



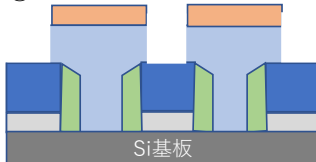
⑬層間絶縁膜CVD形成



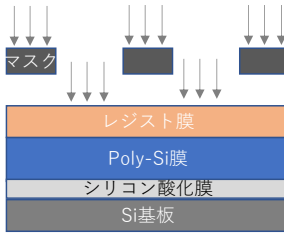
⑭コンタクトパターニング



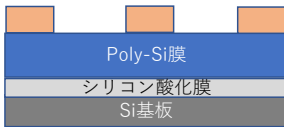
⑮コンタクトプラズマエッチング



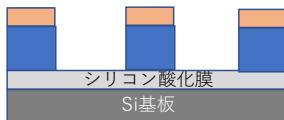
⑤露光



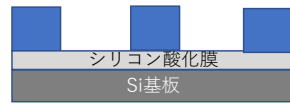
⑥現像



⑦Poly-Si膜プラズマエッチング



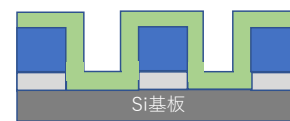
⑧レジストアッシング



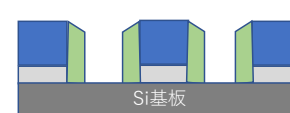
⑨シリコン酸化膜ウェット除去



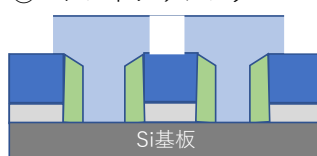
⑩スペーサ膜CVD形成



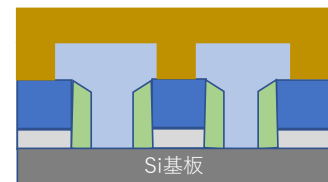
⑪スペーサ膜プラズマエッチング



⑯レジストアッシング



⑰コンタクトメタル埋め込み



⑱メタル平坦化 (CMP)

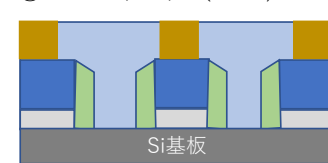


図 1.6 ロジックデバイスにおけるゲートモジュール形成プロセス

### 1.3 半導体製造におけるプラズマエッチングの役割

前節での説明のように、半導体デバイスの形成には、CVD 等を用いた膜の形成、リソグラフィーによるパターンニングと、それをマスクに膜を加工するエッチングプロセス等が必要であり、それらの工程を機能的に組み合わせながら全体のプロセスを構築していく。これらの中で、膜を所望の寸法及び形状に加工もしくは除去する工程であるエッチングプロセスは、デバイスの素子特性を決定する重要な工程である。エッチングプロセスは薬液を用いたウェットエッチングとプラズマを用いたドライプロセスに大別される。ドライエッチングは原料ガスを放電によりプラズマ化させ、プラズマ中に生成されたラジカル種やイオン種と対象膜との反応を用いて、リソグラフィーでパターンニングされマスクされていない領域の膜を除去するプロセスである。プラズマという用語を初めて使用したのはグロー放電の研究をしていた Irving Langmuir と、Lewis Tonks らとされており、文献上で初めて使用されたのは 1928 年である。[9] ウェットエッチングは等方的にエッチングが進行するため、加工される形状は図 1.7 のような所謂サイドエッチング形状になり、膜を異方的に加工することは難しい。

初期の半導体デバイスでは、要求されるパターン幅に対してエッチングする膜厚が相対的に薄いため、サイドエッチング形状でもデバイス製造への影響は少なく、ウェットエッチングが加工に用いられていた。しかしながら、微細化が進むと求められるパターン寸法に対してサイドエッチング量が無視できなくなり、加工の異方性が求められるようになってきた。

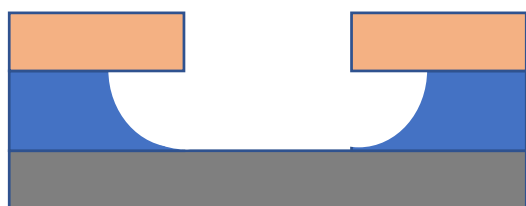


図 1.7 等方エッチング形状



プラズマと対象材料との相互作用は主にイオンによる物理的作用とラジカルによる化学的作用に大別されるが、ドライエッチングの黎明期では物理的な作用による加工と化学的な作用によるエッチングがそれぞれ別々に開発されてきた。物理的な作用によるエッチングは、Ar 等の希ガスを用いてプラズマ中に形成された  $\text{Ar}^+$  イオン等を用いるスパッタリング法である。スパッタリング法は被処理基板を電極上に設置し、その電極に高周波を印加する。高周波が印加された電極上には負の自己バイアスが形成され、プラズマ中の  $\text{Ar}^+$  イオンが負の自己バイアスにより加速され、電極上に設置された被処理基板に衝突することにより、被処理基板の膜を物理的に除去するプロセスである。被処理膜に侵入したイオンはカスケード衝突をしながら、膜内部に侵入する。このとき、衝突された被処理膜構成原子に与えられた運動エネルギーが表面原子の束縛エネルギーを超えると、原子は表面から弾き出される。スパッタリングは被対象膜の材料と入射イオン種とエネルギーにより、スパッタリングの収率が決まり、入射希ガスイオン種と被対象膜種に対するスパッタリングレートの関係が報告されている。[10]

また、物理的にスパッタされたパターンの側壁は図 1.8 に示すように所謂テーパ形状となり、テーパ角はある角度に収束しやすい。この理由には 2 つの要因があると考えられる。一つめはスパッタされた原子は揮発性を有しないため、そのままパターン近傍の壁に再付着もしくは処理チャンバー内壁へ付着する。このため、加工されるパターンはテーパ形状となりやすい。2 つ目は図 1.9 に示すようなスパッタリングイールドの角度依存性である。入射イオンと被処理基板の角度を変化させていくと、スパッタリングイールドも変化する。入射イオンと被処理基板の角度が非常に浅い場合は、入射イオンは基板へ入射しても表面に脱離しやすくなり、スパッタリングイールドは下がる。一方、多くの場合である角度において最大のスパッタリングイールドを持つ。これは、イオンが角度を持って被処理基板に入射した場合、カスケード衝突した基板内の原子と表面との距離は、イオンが垂直に入射した場合と比較して短くなり表面から脱離しやすくな

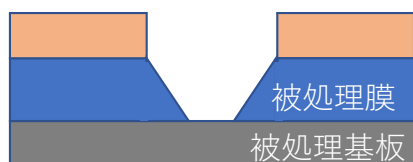


図 1.8 エッチングにおけるテーパ形状

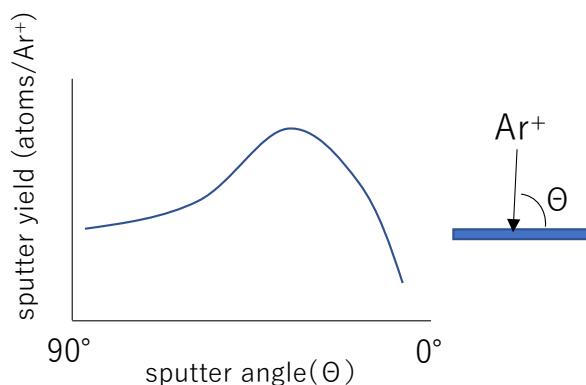


図 1.9 sputter yield 角度依存性模式図

るためである。このように、ある角度でスパッタリングイールドが最大になる場合、加工される端面はその角度近辺に収束しやすくなると考えられる。このように、物理的なスパッタリングでは加工端面がテーパ形状となりやすく、微細化に伴う垂直化の達成は難しい。

一方、ドライエッチングにおける化学的作用の半導体製造への適用検討は、1960 年代後半の Signetics 社の Stephen Irving が行った、酸素のプラズマを用いたフォトレジストの除去プロセスである。[11] 酸素プラズマ用いたフォトレジストの除去は Ashing (灰化) と呼ばれ、現在でも行われているプロセスであるが、プラズマ中で生成された酸素ラジカルとフォトレジスト中の主構成物質である炭素が反応し、CO や CO<sub>2</sub> といった揮発性の反応生成物が形成されることで、レジスト膜が除去される。この化学的エッチングは酸素とフォトレジストとの組み合わせの他に、ハロゲンガス種（フッ素、塩素、臭素）と基板材料との組み合わせにおいてもエッチングが進行する。この詳細は次節において述べるがエッチングの特性はハロゲン種と材料との反応生成物の蒸気圧等に強く依存する。この化学的作用のエッチングはフォトレジストの全面除去のようなプロセスには有効であるが、パターン形成においてはウェットエッチング同様等方的な形状となり、微細パターンへ適用するのは難しい。

これら 2 つの物理的作用と化学的作用の組み合わせた反応性イオンエッチング (RIE) は、初めに Hosokawa らにより検討された。[12] Hosokawa らは、フッ素や塩素を含んだガスと高周波(RF: radio frequency)スパッタリング装置を組み合わせ、シリコンやシリコン酸化膜、メタル膜等のエッチングレートを増加させることを目的とした。

また、Coburn と Winters による  $\text{XeF}_2$  と  $\text{Ar}^+$  イオンを用いたシリコンエッチングの実験では、 $\text{Ar}^+$  イオンのみの物理エッチング及び  $\text{XeF}_2$  のみの化学的エッチングレートに比べて、 $\text{Ar}^+$  イオン  $\text{XeF}_2$  が共存する場合、エッチングレートが劇的に増加するという結果が報告された。[13] 図 1.10 に化学エッチング、物理エッチング及び反応性イオンエッチングのエッチングレートに対する模式図を示す。これらイオンによる物理作用と化学反応との共存によるエッチングが反応性イオンエッチング (reactive ion etching: RIE) であり、形状制御性や膜種によるエッチングレートの選択性に優れ、現在の半導体製造プロセスにおける主要な加工プロセスとなっている。

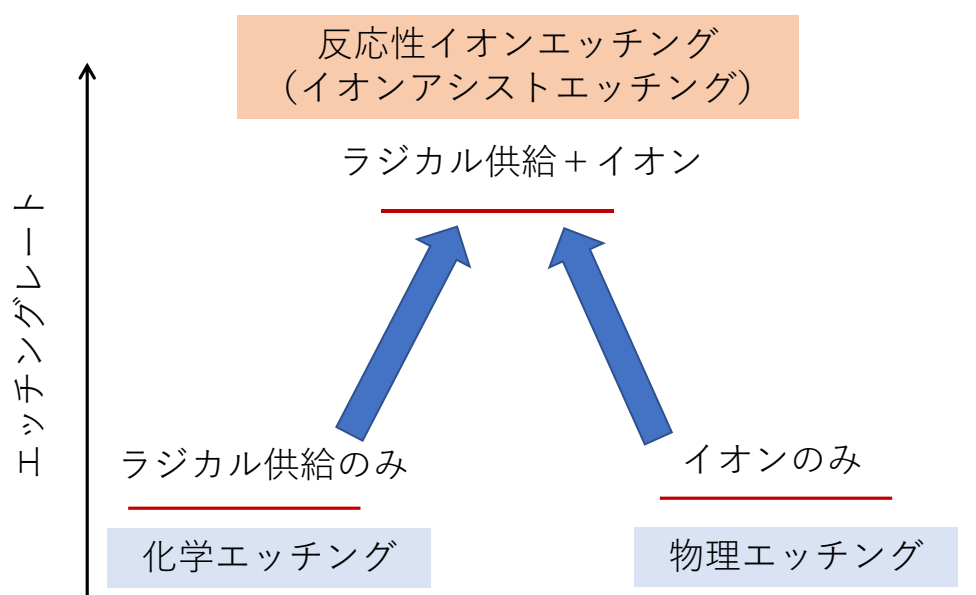


図 1.10 化学エッチング、物理エッチング及び反応性イオンエッチングのエッチングレートに対する模式図

## 1.4 ドライエッチングに用いられるガスケミストリと材料の特徴

### 1.4.1 Si エッチングにおけるハロゲンガス種の比較

次に反応性イオンエッチングの例として、シリコンのエッチング過程を主にガスケミストリの観点から説明する。シリコンは半導体デバイスで広く使われている材料であり、そのエッチング機構に関しても多くの報告がなされている。Si のエッチングにはフッ素、塩素、臭素を含むハロゲンガスが用いられる。シリコンとハロゲン種のエッチングにおいて、ラジカル種主体の化学的エッチングをまず考えた場合、エッチング特性を支配する因子として重要なのは、反応種の熱力学的な形成過程と脱離過程である。フッ素を含有するガスをプラズマ化するとプラズマ中にはフッ素ラジカルが生成される。生成したフッ素ラジカルとシリコンは  $4F^*(g) + Si(s) \rightarrow SiF_4(g)$  の反応が起こる。ここで s は solid(固体)、g は gas(気体)を示す。このとき、この反応の進行しやすさは反応に伴うエンタルピー変化から考察される。フッ素原子(g)の標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  は  $79.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、Si は固体が最も安定なため、固体のシリコン Si(s)の標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  は 0 であり、反応生成物である  $SiF_4(g)$  の標準モル生成エンタルピーは  $-1615 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。[14] 従って、この系のエンタルピー変化は  $-1615 - (79.4 \times 4 + 0) = -1932.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  となる。符号は負であるのはエネルギーを放出する、すなわち発熱反応であることを示しており、活性化エネルギーを超えれば、この系は自発的に反応が進むことを意味している。また、反応生成物の脱離過程では反応生成物の蒸気圧が重要である。シリコンとハロゲン種の蒸気圧曲線は図 1.11 のような関係となっている。[15,16] エッチングプロセスにおける圧力が、その温度における反応生成物の飽和蒸気圧より低ければ、大気圧下での沸騰と同じ状態となり反応生成物は容易に揮発する。チャンバーの圧力が反応生成物の蒸気圧以上であっても、その温度での飽和蒸気が高いほど揮発していくことになる。反応生成物脱離過程に関しては、チャンバーの圧力、温度、及び反応生成物の蒸気圧との関係に依存する。反応生成物の蒸気圧曲線は全てわか

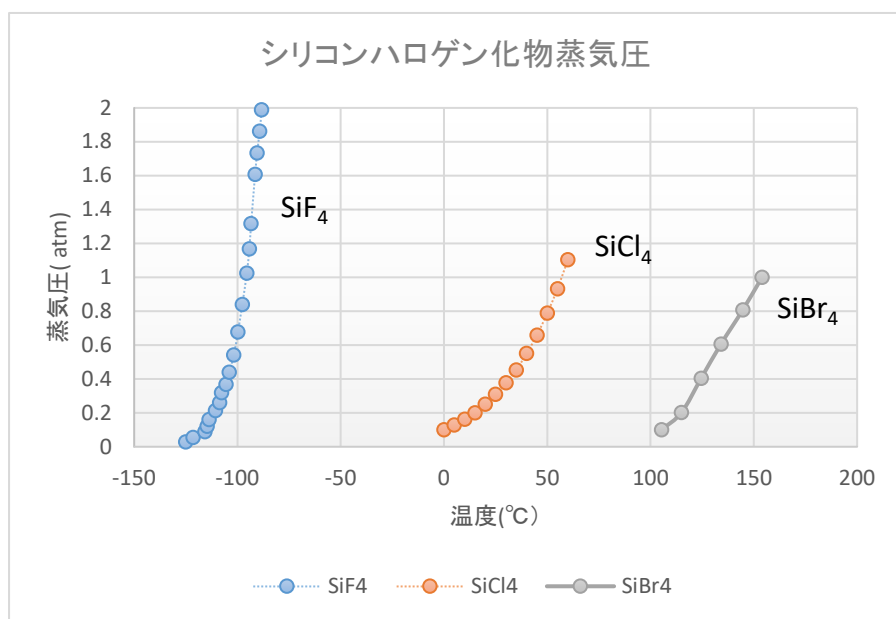


図 1.11 シリコンハロゲン化物蒸気圧曲線

っている訳ではないが、沸点がその目安となる。例えばシリコンのフッ化物で  $\text{SiF}_4$  の沸点（飽和蒸気圧が 1 気圧になる温度）は  $-86^\circ\text{C}$  であるのに対して、アルミニウムとフッ素の化合物である  $\text{AlF}_3$  の沸点は  $1260^\circ\text{C}$  であり、シリコンに対するフッ素のエッチングは起こりやすいのに対して、Al に対するフッ素のエッチングは起こりにくい。

フッ素原子とシリコンのエッチングにおける活性化エネルギーは  $E_A = 10.38 \text{ kJ mol}^{-1}$  と Flamm らにより報告されている。[17] このときシリコンのエッチングレートは

$$\text{Etch rate} \left( \text{\AA} / \text{min} \right) = A n_f T^{1/2} e^{-E_A / RT}$$

と表すことができる。A は定数で、フッ素によるシリコンエッチングに関して A は  $2.86 \times 10^{-12}$  であり、 $n_f$  はフッ素原子の密度である。Flamm らの実験では、 $n_f$  が  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、温度が 298 K のとき、エッチレートは  $2250 \text{ \AA} / \text{min}$  が得られる。

一方  $\text{Cl}_2$  ガスのエッチングにおいて、 $4\text{Cl}^*(\text{g}) + \text{Si}(\text{s}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g})$  の反応が起こる。塩素原子(g)の標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  は  $121.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、反応生成物である  $\text{SiCl}_4(\text{g})$  の標準モル生成エンタルピー  $-687 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。従って、この系のエンタ

ルピー変化は  $-687 - (121.3 \times 4 + 0) = -1172.2 \text{ kJmol}^{-1}$  となる。また、活性化エネルギーとして Si(100) に対して  $E_A = 17.79 \text{ kJ mol}^{-1}$  が報告されている。[17]  $\text{SiCl}_4$  の沸点は  $56^\circ\text{C}$  であり、エンタルピー、沸点、活性化エネルギーすべてにおいてフッ素よりも反応が進みにくいことが明らかである。

臭素系ガスの反応としては  $4\text{Br}^*(\text{g}) + \text{Si}(\text{s}) \rightarrow \text{SiBr}_4(\text{g})$  の反応が起こる。このとき、臭素原子(g)の標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  は  $111.9 \text{ kJmol}^{-1}$  であり、反応生成物である  $\text{SiBr}_4(\text{g})$  の標準モル生成エンタルピー  $-415.5 \text{ kJmol}^{-1}$  である。従って、この系のエンタルピー変化は  $-415.5 - (111.9 \times 4 + 0) = -863.1 \text{ kJmol}^{-1}$  となる。また、活性化エネルギーとして  $E_A = 61.97 \text{ kJ mol}^{-1}$  が報告されている。[18]  $\text{SiBr}_4$  の沸点は  $155^\circ\text{C}$  であり、エンタルピー、沸点、すべてにおいてフッ素や塩素よりも反応が進みにくい。

上記 Si に対するフッ素、塩素、臭素ラジカルのエッチング反応に関する指標をまとめると表 1.1 のようになる。また、Si に対するフッ素、塩素、臭素ラジカル反応確率と温度の関係は Donnelly らにより報告されており、高純度の Si に対する反応確率が  $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$  であることが示されている。[19]

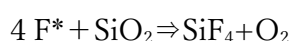
次に、イオンが寄与する場合であるが、Jin らはプラズマビーム用いたシリコンのエッチングイールドを検討し、 $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$  といったハロゲン種に対するイオンエネルギーとエッチングイールドの関係を報告している。[20] その報告によると、 $\text{F}_2$  はラジカルのみでエッチングが進むため、エッチングが開始されるイオンエネルギーのしきい値

表 1.1 シリコンに対する各ハロゲンラジカルのエッチング反応に関する指標

反応種	反応生成物	標準モル生成エンタルピー (KJ/mol <sup>-1</sup> )	活性化エネルギー (kcal/mol)	反応生成物沸点 (°C)
$\text{Si} + \text{F}^*$	$\text{SiF}_4$	-1932.6	2.48	-86
$\text{Si} + \text{Cl}^*$	$\text{SiCl}_4$	-1172.2	4.25	56
$\text{Si} + \text{Br}^*$	$\text{SiBr}_4$	-863.1	14.8	155

は 0 eV であるが、他のガスについてはイオンエネルギーの、あるしきい値からエッチングが開始され、Cl<sub>2</sub> や HBr では 5eV 前後である。これはすなわち、Cl<sub>2</sub> や HBr はイオンが衝突している面ではエッチングが進むのに対して、イオンが衝突しにくい側壁ではエッチング進みにくいため、マスクされているときには開口部において異方性の加工となる。しかしながら、Cl<sub>2</sub> に関してはリンやヒ素が高濃度にドーピングされた n 型シリコンでは、ラジカルのみでの反応性が高く図 1.7 に示したようなサイドエッチングが入りやすいことも報告されている。[19]

これまでシリコンのエッチングに用いられるガスについてエッチングレートと形状制御性について述べたが、エッチングについては、もう一つの重要な指標として、材料ごとのエッチングレート差である選択比があげられる。図 1.6 に示したようにポリシリコンゲートのエッチングではゲート絶縁膜である SiO<sub>2</sub> 膜でエッチングをストップさせる必要がある。これは、ポリシリコンの膜厚やエッチングレートにはバラツキがあるため、ポリシリコンの残りなくエッチングを行うには、エッチング時間に超過分が必要なためである。ゲート絶縁膜はゲートの微細化と共に薄膜化が進み、数 nm の極薄い SiO<sub>2</sub> 膜でエッチングをストップさせる必要があり、ゲートのエッチングでは対 SiO<sub>2</sub> 膜に対して高選択比のエッチングが要求される。ポリシリコンエッチング時のゲート SiO<sub>2</sub> 膜に対する選択比はハロゲン種に依存し、F<Cl<Br の順番で選択比は高くなる。そのため、高選択比が必要なゲートエッチングでは Br を含む HBr ガスが典型的に用いられる。ハロゲン種による選択比の差は、生成エンタルピーの比較として下記のように説明できる。まず F と SiO<sub>2</sub> 膜の反応は



と考えられる。反応生成物としては SiF<sub>4</sub> 以外にも、SiF<sub>x</sub>(x=1-3)が生成されるが、これらは蒸気圧が SiF<sub>4</sub> よりも低いため、ここでは最も蒸気圧が高い SiF<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiBr<sub>4</sub> について比較する。

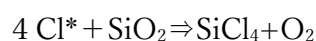
標準モル生成エンタルピーは  $F: 79.4 \text{ kJmol}^{-1}$   $SiO_2: -910.7 \text{ kJmol}^{-1}$

$SiF_4: -1615 \text{ kJmol}^{-1}$   $O_2: 0 \text{ kJmol}^{-1}$  であるので、系全体のエンタルピー変化は

$$\Delta_f H^0 = -1615 - (79.4 \times 4 - 910.7) = -1021.9 \text{ kJmol}^{-1}$$

となる。

同様に塩素では

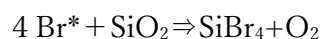


$Cl: 121.3 \text{ kJmol}^{-1}$   $SiO_2: -910.7 \text{ kJmol}^{-1}$   $SiCl_4: -687 \text{ kJmol}^{-1}$   $O_2: 0 \text{ kJmol}^{-1}$

であるので、系全体のエンタルピー変化は

$$\Delta_f H^0 = -687 - (121.3 \times 4 - 910.7) = -261.5 \text{ kJmol}^{-1}$$

また、臭素では



$Br: 111.9 \text{ kJmol}^{-1}$   $SiO_2: -910.7 \text{ kJmol}^{-1}$   $SiBr_4: -415.5 \text{ kJmol}^{-1}$   $O_2: 0 \text{ kJmol}^{-1}$

であるので、系全体のエンタルピー変化は

$$\Delta_f H^0 = -415.5 - (111.9 \times 4 - 910.7) = 47.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

となり、Br と  $SiO_2$  の反応は吸熱反応となり、F や Cl と比較すると熱力学的には起こりにくいことが理解される。表 1.2 にシリコン酸化膜と F、Cl、Br ラジカルとのエッチング反応に関する標準モル生成エンタルピーをまとめる。

表 1.2 シリコン酸化膜に対する各ハロゲンラジカルのエッチング反応に関する標準モル生成エンタルピー

反応種	反応生成物	標準モル生成エンタルピー ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$SiO_2 + F^*$	$SiF_4 + O_2$	-1021.9
$SiO_2 + Cl^*$	$SiCl_4 + O_2$	-261.5
$SiO_2 + Br^*$	$SiBr_4 + O_2$	+47.6



また、HBr を用いたポリシリコンエッチングでは高選択比を得るために、 $O_2$  ガスを添加する場合が多い。HBr ガスに  $O_2$  ガスを添加し高選択比が得られる理由は主に 2 つあると考えられる。第一は、シリコンと臭素の反応生成物である  $SiBr_4$  や  $SiBr_x(x:1\sim3)$  と比較して、酸素が含まれる反応生成物である  $SiO_xBr_y$  化合物は蒸気圧が低いため、 $SiO_2$  膜上に堆積することで選択比が増加する。このとき、 $SiO_xBr_y$  化合物は O や Br といった Si に比べて電気陰性度が高い原子が含まれるため、電荷の偏りが生じ結合に極性が生まれる。ポリシリコンの結合は Si-Si であり極性はないが、 $SiO_2$  の Si-O 結合は電気陰性度が異なる結合で極性を持つ。 $SiO_xBr_y$  化合物のような極性を持つ分子は、極性のないポリシリコン表面よりも、電氣的親和性が高い極性を持つ  $SiO_2$  表面に堆積しやすい。[21] したがって、 $O_2$  ガスの添加によりシリコンのエッチングは阻害されにくく、 $SiO_2$  表面に反応生成物が堆積しやすいことから高い選択比が得られる。

第二に  $O_2$  ガスは  $SiO_2$  膜から脱離した酸素を補う役割を果たしている。Br による  $SiO_2$  膜のエッチングでは、 $SiO_2$  膜中の O 原子は主にスパッタリングにより O もしくは  $O_2$  の形で脱離する。イオン衝撃により Si-O の結合が切断され O が脱離した後の Si のダングリングボンドには、 $O_2$  ガスが添加されていなければ Br 原子が結合し最終的に  $SiBr_4$  となり脱離する。一方、 $O_2$  ガスが添加されている場合は、O 原子と Br 原子の結合形成が競合する。 $SiO_2$  と  $SiBr_4$  の生成エンタルピーは前記のように、 $SiO_2$  :  $-910.7 \text{ kJmol}^{-1}$   $SiBr_4$  :  $-415.5 \text{ kJmol}^{-1}$  であり、また結合エネルギーは、Si-O :  $8.29 \text{ eV}$  に対して Si-Br :  $3.81 \text{ eV}$  であることから、Si-O の結合は Si-Br の結合に比べて安定であり形成されやすい。したがって、 $O_2$  ガスが添加される場合、 $SiBr_x$  の生成が抑制されることで  $SiO_2$  膜のエッチングが進まず、高い選択比が得られる。

#### 1.4.2 金属材料におけるドライエッチング : Al エッチング

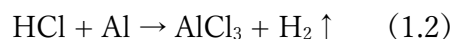
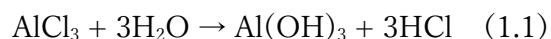
金属に対するドライエッチングにおいて、ハロゲンとの反応性が良く研究されている材料として Al があげられる。

Al は比抵抗が  $2.7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$  程度と、金 ( $2.2 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ )、銀 ( $1.6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ )、銅 ( $1.6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ ) と同程度に低く、耐腐食性に優れ且つ安価であることから、半導体回路の配線材料によく使われている。Al のハロゲン化物の沸点は  $\text{AlF}_3$  は  $1276^\circ\text{C}$ 、 $\text{AlCl}_3$  は  $180^\circ\text{C}$  であり、 $\text{AlBr}_3$  は  $255^\circ\text{C}$  である。このとき塩化物では 2 量体である  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  が安定のため、塩化物は  $180^\circ\text{C}$  で昇華し  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  の 2 量体が生成すると考えられている。[22] この比較から明らかなように、フッ化物である  $\text{AlF}_3$  の沸点は塩化物、フッ化物と比較して極端に高く、すなわち蒸気圧が低いため、Al をフッ素で加工するのは難しく、加工のガスとしては主に塩素ガスが使われている。また、臭素化合物の沸点もそれほど高くはないため、臭素ガスを用いた  $\text{HBr}$ [23] や  $\text{BBr}_3$ [24] を用いた評価も報告されている。

塩素と Al の反応は、標準モル生成エンタルピーは  $\text{AlCl}_3$  が  $-583.2 \text{ kJmol}^{-1}$  であり、 $3\text{Cl}^* + \text{Al} \Rightarrow \text{AlCl}_3$  系全体の変化としては  $-947.1 \text{ kJmol}^{-1}$  であるため、Al と塩素ラジカルにおいては、活性化エネルギーを超えれば自発的にエッチング進みやすい。したがって、Al のエッチングにおいては、加工形状がサイドエッチング形状となりやすいという課題がある。そのため、形状制御の観点からはエッチング時にフォトレジストから供給されるカーボンが主体の生成物を側壁保護として用いたり、[25] また Al のフッ化物はその蒸気圧が低いことから  $\text{CHF}_3$  などのフッ素ガスを添加する方法が検討されている。[26]  $\text{CHF}_3$  等の F を含むガスの添加の場合は、 $\text{AlF}_x$  を含む不揮発性の反応生成物が形成される。イオン直接入射するエッチング面では、物理的なスパッタリング作用により  $\text{AlF}_x$  は除去されエッチングは進行するが、側壁ではイオンの入射による効果は小さいため、エッチングが進行せず垂直形状が得られる。

また、Al のエッチングにおける大きな課題はコロージョンである。コロージョンは Al

を塩素系のガスで加工した場合に発生し、反応生成物である水酸化アルミニウムが大気に含まれる水分と反応することにより Al が溶解し表面に異物を形成する。この反応は下記のように進む。



この反応で特徴的なのは (1.1) 式で生成した HCl が、(1.2) 式で Al と反応して  $\text{AlCl}_3$  が形成されるが、この  $\text{AlCl}_3$  が再度 (1.1) 式の左辺における  $\text{AlCl}_3$  の供給源となる。すなわち、一度  $\text{AlCl}_3$  が生成して反応が進むと、塩素は触媒的な役割を果たして減少せず、Al の溶解が進行し続けることになる。ハロゲンハロゲンと大気中の水が反応すると酸が発生し、生成した塩によってこのようにエッチング材料の溶解や損傷が発生する場合がある。

Al のエッチングの後処理方法としては、エッチング後に別チャンバーに移送し、 $\text{N}_2$  雰囲気下で 200 °C 以上で加熱処理することで、ウエハ表面上に残るアルミニウムの塩化物を積極的に脱離させたり、気体状態の  $\text{H}_2\text{O}$  に処理後のウエハを暴露することで、吸着している塩素の除去を促進する方法[27]や、塩素ガスでのエッチング後に同一チャンバー内で  $\text{CF}_4$  プラズマ処理を実施することで、表面に  $\text{AlF}_3$  の保護層を形成する方法[28]などが検討され、実プロセスへ展開されている。

### 1.4.3 絶縁膜向けドライエッチング：SiO<sub>2</sub>膜エッチング

SiO<sub>2</sub> 膜の加工においてフルオロカーボンプラズマを用いる手法が数多く研究され、また実際の半導体製造プロセスにおいても広く使用されている。フルオロカーボンは CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 等の総称であり、プラズマ中で解離し C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 系のラジカル及びイオンを生成する。図 1.12 に示すように、SiO<sub>2</sub> 膜上では C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> ラジカルによりフルオロカーボンポリマーの表面層及び下層にミキシング層が形成され、SiO<sub>2</sub> 中の O は表面層中のカーボン及びフッ素原子と反応し CO<sub>x</sub> や COF<sub>x</sub> 等の形で脱離する。[29] また、SiO<sub>2</sub> 膜中の Si はフルオロカーボンポリマー中のフッ素と揮発性の SiF<sub>x</sub> の反応生成物を形成し脱離することで、エッチングが進行する。

図 1.13 は(a)フルオロカーボンポリマー膜厚とフルオロカーボンガス流量（分圧）及び、(b)エッチングレートとフルオロカーボンガス流量（分圧）の関係を示す模式図である。詳細は Matsui らによって C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 系のポリマー膜厚と、エッチングレートの関係が報告されている。[30] SiO<sub>2</sub> 膜上では、上述のようにフルオロカーボン膜と、膜中の O と Si と反応するためエッチングが進行し、形成されるフルオロカーボン膜は薄くなる。一方、Si は、カーボンを除去できる酸素を膜中に含まないため、相対的に厚いフルオロカーボン膜が堆積する。結果として、SiO<sub>2</sub> 膜のエッチングは進行するのに対して、Si 上のエッチングは抑制されるため、Si に対して選択比をとることが可能となる。

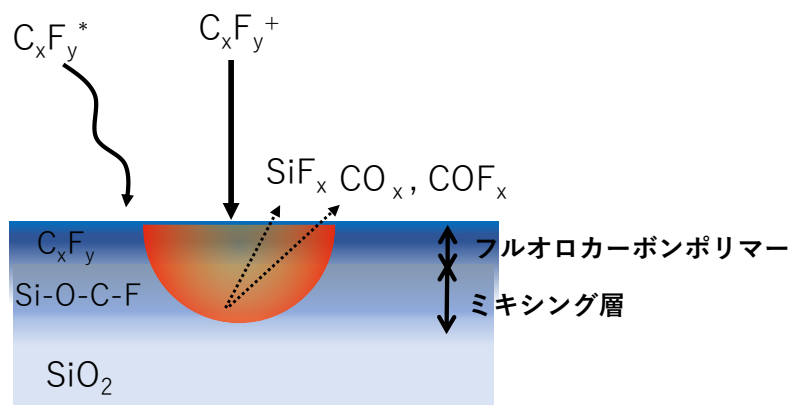


図 1.12 SiO<sub>2</sub> エッチングにおける表面反応モデル

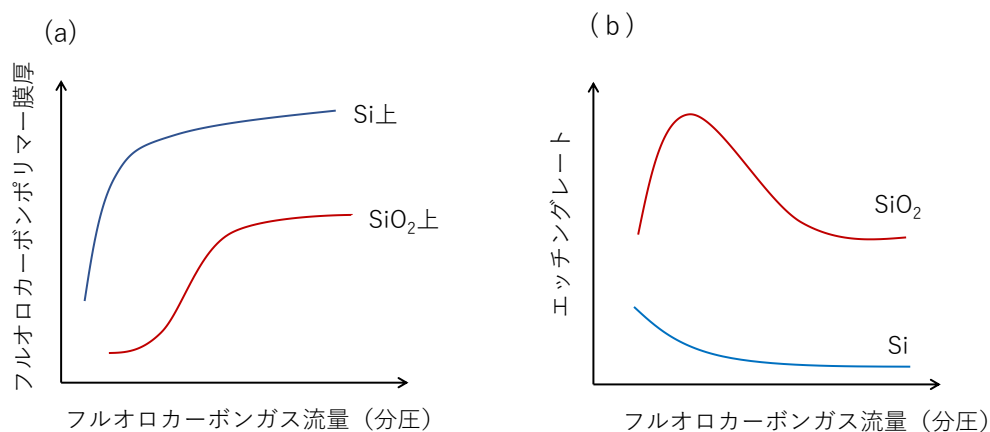


図 1.13 フルオロカーボンプラズマエッチングにおける Si、SiO<sub>2</sub> 膜上フルオロカーボンポリマー膜厚(a)とエッチングレート(b)のフルオロカーボンガス流量 (分圧) の依存性を示す模式図

表 1.3 に従来の半導体デバイスで良く用いられる材料と、エッチングに用いられるガスをまとめる。シリコンのエッチングは前節で述べたように、フッ素系、塩素系、臭素系ガスをメインのエッチングガスとして、O<sub>2</sub>ガスや N<sub>2</sub>ガスは添加ガスとして形状制御を目的とした側壁保護やマスクや下地選択比の向上のため用いられている。また、SiO<sub>2</sub> はフルオロカーボンガスをメインエッチングガスとして、ポリマーの堆積膜量を調整するために O<sub>2</sub>ガスや Ar 等の希ガスが添加ガスとして用いられる。表 1.4 半導体デバイスに用いられる材料とそのハロゲン化合物の融点、沸点を示す。[14] Al は塩素系のガスで加工されるが、表 1.3 に示すように、W は塩化物に比べてフッ化物の沸点が低い（蒸気圧が高い）ため、フッ素系のガスも良く用いられる。また、TiN や Ti はフッ化物に比べて、塩化物の蒸気圧が高く、塩素ガスが加工にはよく用いられる。

表 1.3 半導体プロセスでよく用いられる材料とエッチングガス

材料	メインエッチングガス			添加ガス		
	フッ素系	塩素系	臭素系			
Si	CF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub> , NF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	HBr	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
SiO <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>6</sub>			O <sub>2</sub>	Ar	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CHF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> F			O <sub>2</sub>	Ar	
Al		Cl <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		BCl <sub>3</sub>				
W	CF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub> , NF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		
Ti, TiN		Cl <sub>2</sub>	HBr			
Cr		Cl <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		

表 1.4 半導体デバイスに用いられる材料とそのハロゲン化合物の融点、沸点

元素	ハロゲン反応生成物	融点(°C)	沸点 (°C)
Si	SiF <sub>4</sub>	-90.2	-86
	SiCl <sub>4</sub>	-68.85	57.65
	SiBr <sub>4</sub>	5.2	154
Al	AlF <sub>3</sub>	2250	1276
	AlCl <sub>3</sub>	192.6	180
	AlBr <sub>3</sub>	97.5	255
Zr	ZrF <sub>4</sub>	-	912※
	ZrCl <sub>4</sub>	-	331※
	ZrBr <sub>4</sub>	-	360※
Hf	HfF <sub>4</sub>	-	970※
	HfCl <sub>4</sub>	-	317※
	HfBr <sub>4</sub>	-	323※
Ti	TiF <sub>4</sub>	377	284※
	TiCl <sub>4</sub>	-25	136.45
	TiBr <sub>4</sub>	39	230
	TiI <sub>4</sub>	-	377
Ta	TaF <sub>5</sub>	95.1	229.2
	TaCl <sub>5</sub>	216	239.35
	TaBr <sub>5</sub>	265	349
	TaI <sub>5</sub>	-	543
Mo	MoBr <sub>2</sub>	-	-
	MoCl <sub>3</sub>	-	100
	MoCl <sub>5</sub>	194	265
	MoF <sub>6</sub>	17.5	35
	CrF <sub>2</sub>	1100	1300
Cr	CrF <sub>3</sub>	1100	1200※
	CrCl <sub>2</sub>	815	1300
	CrCl <sub>3</sub>	1150	1300※
	CrBr <sub>3</sub>	-	-

元素	ハロゲン反応生成物	融点(°C)	沸点 (°C)
W	WF <sub>6</sub>	2.5	17.5
	WBr <sub>2</sub>	400	-
	WBr <sub>5</sub>	276	333
	WBr <sub>6</sub>	232	-
	WCl <sub>2</sub>	-	-
	WCl <sub>5</sub>	248	275.6
	WCl <sub>6</sub>	275	346.7
	WOF <sub>4</sub>	110	187.5
	WOBr <sub>4</sub>	277	327
	WOCl <sub>4</sub>	211	227.5
Ni	WOCi <sub>2</sub>	266	-
	NiF <sub>2</sub>	963	-
	NiCl <sub>2</sub>	-	1000※
	NiBr <sub>2</sub>	1001	973※
La	LaF <sub>3</sub>	1493	2327
	LaCl <sub>3</sub>	860	1000
	LaBr <sub>3</sub>	783	-
Co	CoF <sub>2</sub>	-	1400
	CoCl <sub>2</sub>	-	1049
Ag	Ag <sub>2</sub> F	-	90(分解)
	AgF	435	1150
	AgF <sub>2</sub>	690	700※
	AgCl	455	1550
	AgBr	432	1300※
Cu	CuF <sub>2</sub>	836	1676
	CuCl <sub>2</sub>	598	993
	CuBr <sub>2</sub>	498	900

(※は昇華点を示す)

#### 1.4.5 導入が検討されている新規半導体デバイスに用いられる材料

1.1 節でも述べたよう、新規のロジックデバイスやメモリデバイスが検討されているが、これら新規デバイスには様々な材料の導入が検討されている。図 1.17 にシリコン半導体産業において導入済みもしくは今後導入が検討される材料を示す。青は比較的初期から導入が進んだ元素であり、ピンクの元素は主に 2000 年以降に導入済みもしくは導入の検討が本格化された元素であるが、近年非常に多様な元素が検討されている。表 1.4 に既存デバイスの高性能化及び、新規のデバイス対して導入が検討されている材料及び元素の例を示す。既存のロジックデバイスやメモリデバイスにおいてもメタルゲート電極、high-k 絶縁膜や、配線、インターコネクトにおいて新規の材料検討が進んでいる。また、新規のメモリにおいては新たな動作原理をもつデバイスが検討され、抵抗変化層等の機能膜において様々な種類の材料の導入が検討されている。 [31,32]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図 1.17 シリコン半導体産業において導入済みもしくは今後導入が検討されている元素

(青：1970 年代～1990 年代    ピンク：主に 2000 年以降)

表 1.4 既存デバイスの高性能化及び新規デバイス向けに導入が検討されている材料及び元素の例

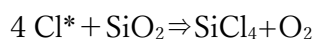
デバイス	新規材料
Logic/NAND/DRAM	Metalゲート電極：nMOS(Ti, W, Ta, <b>Ag</b> ・・・) pMOS(Co, Ni,・・・) ゲート絶縁膜：HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , <b>LaAlSiO<sub>x</sub></b> 、・・・ Interconnect：Co, <b>Ag</b> ,・・・
ReRAM	電極：W, <b>Ag</b> , Cu, Co, Mo, TaSN,・・・
MRAM	電極：Ru, Ta, TiN、・・・ 磁性体：CoFeB, PtMn, IrMn・・・ 絶縁膜：Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, NiO
PCM	位相変化層：GeSbTe InSbTe・・・

本研究では、これら新規材料のなかで、high-k 材料として検討が進む LaAlSiO<sub>x</sub> 膜、配線及び電極材料として検討されている Ag 膜に着目した。high-k 材料はトランジスタの高性能化の要求に伴い、リーク電流が抑制可能なゲート絶縁膜として、HfO<sub>2</sub> 膜等を中心に検討が進められている。high-k 材料は HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> といった金属酸化物であり、これらの材料のドライエッチングには BCl<sub>3</sub> ガスが広く用いられてきた。塩素系のガスが用いられた理由は、表 1.4 から明らかなようにこれらの金属の塩化物の沸点はフッ化物及び臭化物よりも低く、反応生成物の脱離が進行しやすいためである。また、ホウ素 (B) は金属酸化物中の酸素と結びつき除去する働きを持つ。これら high-k 材料のエッチングにおける詳細は 3.1 節で述べる。HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜よりも高い誘電率を持つ La 系の high-k 材料は、近年デバイスへの適用検討が進められているが、ドライエッチングの研究報告例はほとんどない。表 1.4 において他の high-k 材料と La の塩化物の沸点を比較すると HfCl<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub> の沸点が、それぞれ 317 °C、331 °C、180 °C であるのに対して LaCl<sub>3</sub> の沸点は 1000 °C であり、塩素系ガスではエッチングにより生成した反応生成物の脱離が起こりにくく、エッチングが進行しにくいことが予想される。また、La のフッ化物の沸点は塩化物よりもさらに高く、臭化物も塩化物とほ



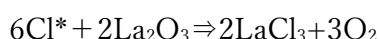
ば同程度の沸点と見積もられ、La は塩素、フッ素、臭素いずれのハロゲンを含むガスにおいてもエッチングが進行しにくい難エッチング材料である。さらに、La の酸化物をエッチングする上で困難が予想されるもう一つの要因として、膜の安定性があげられる。表 1.2 に示したように、塩素ラジカルと SiO<sub>2</sub> 膜の反応における系全体のエンタルピー変化は

$\Delta_f H^0 = -687 - (121.3 \times 4 - 910.7) = -261.5 \text{ kJmol}^{-1}$  であり、このときの反応式及び各標準モル生成エンタルピーは



Cl : 121.3 kJmol<sup>-1</sup>   SiO<sub>2</sub> : -910.7 kJmol<sup>-1</sup>   SiCl<sub>4</sub> : -687 kJmol<sup>-1</sup>   O<sub>2</sub> : 0 kJmol<sup>-1</sup>

である。一方、La の酸化物の場合は、



Cl : 121.3 kJmol<sup>-1</sup>   La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : -1793.7 kJmol<sup>-1</sup> [14]   LaCl<sub>3</sub> : -730.7 kJmol<sup>-1</sup> [33]  
O<sub>2</sub> : 0 kJmol<sup>-1</sup>

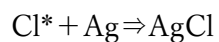
であることから、系全体のエンタルピー変化は

$$\Delta_f H^0 = -730.7 \times 2 - (121.3 \times 6 - 1793.7 \times 2) = 1398.2 \text{ kJmol}^{-1}$$

と SiO<sub>2</sub> と塩素ラジカルとの反応と比較して大きい正の値を持ち、熱力学的に非常に起こりにくい。この理由は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の生成エンタルピーが大きな負の値を持つためであり、La と O の結合が非常に安定であることを示している。これはすなわち、塩素系ガスとの反応において LaCl<sub>3</sub> 自体が生成しにくいことを示しており、且つ生成してもその蒸気圧が低いいため脱離が進行せず、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜はエッチングが起こりにくい、難エッチング材料であることが理解される。

一方、Ag の場合においても表 1.4 を参照すると、ハロゲン化物の沸点はいずれのハロゲン種においても高く、難エッチング材料であることが分かる。しかしながら、金属材料の場合は金属酸化物と異なり、ハロゲン化物は生成しやすい。Ag と Cl の反応をみ

ると、



$$\text{Cl} : 121.3 \text{ kJmol}^{-1} \quad \text{Ag} : 0 \text{ kJmol}^{-1} \quad \text{AgCl} : -127 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 = -127 - (121.3) = -248.3 \text{ kJmol}^{-1}$$

となり、熱力学的には塩素と Ag は容易に反応する。しかしながら、この反応のしやすさは別の課題を生じさせる。塩化物の蒸気圧が高い金属の場合は、塩素と金属は塩化物を形成し脱離するので金属の表面に塩素は比較的残りにくい。一方、Ag のように塩化物の蒸気圧が低い場合は、塩素は除去されず表面に残りやすい。表面に過剰に残った塩素はパターニングされた被エッチング膜に対して化学的なダメージを与えたり、大気中に含まれる水分と反応して 1.4.2 節の Al の例で示したようにコロージョンを発生させる可能性がある。したがって、難エッチング金属材料のハロゲンエッチングにおいては、表面に残留するハロゲンの挙動に着目する必要がある。

## 1.5 本研究の目的及び意義

前節で示したように、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。当然、これらの新規材料に対しては、パターン形成のためにドライエッチングの適用が検討されるが、新規材料のドライエッチングに対しては、前節でも述べたようにいくつかの課題がある

- ① 反応生成物の蒸気圧が低く揮発しにくい、所謂難エッチング材料が多い。

このため、

■垂直形状化が困難

■マスクや下地膜との選択比が低い

■エッチング生成物がチャンバーやウエハに付着しクリーニングが困難

- ②エッチングガスによるケミカルなダメージの発生や表面モフォロジーの悪化

これらは、新規材料が機能膜(メモリの抵抗変化層など)として用いる場合は特に致命的影響を与える

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、これら新規材料に対するドライエッチングの研究はこれまでの Si、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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。上記の課題はガスケミストリの選択に依存するケースが多く、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

- ① 金属酸化物材料 (high-k 材料) として注目されている LaAlSiO<sub>x</sub>

② 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含めた加工指針を提示することを目的とする。

## 1.6 本論文の構成

本論文は 7 章から構成されている。第 1 章では、本研究の背景として、半導体の高集積化と半導体プロセスにおけるドライエッチング技術の発展の歴史を俯瞰し、ドライエッチング技術の特徴と、デバイスの高性能化と微細化、三次元化を実現する上での重要性を述べる。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 SiO<sub>2</sub> 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、新規難エッチング材料をエッチングする上での技術的な要求及び課題を示し、本研究における目的とその意義を示した。

第 2 章では、本研究で用いたプラズマ源として、CCP(Capacitively Coupled Plasma)プラズマと ICP(Inductive Coupled plasma)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を解析するための手法についてその概要を示す。

第 3 章では、新規高誘電体材料である LaAlSiO<sub>x</sub> について、従来の高誘電体材料(high-k)の加工に広く用いられている BCl<sub>3</sub> プラズマを用いた加工検討を行い、主にエッチングレートと Si 選択比について議論する。エッチング検討は常温領域の加工に加えて高温用いた加工を行い、他の high-k 材料との比較検討から BCl<sub>3</sub> プラズマの加工限界について述べる。

第 4 章では、LaAlSiO<sub>x</sub> のフルオロカーボンプラズマによる加工検討結果を示す。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ用いたエッチングでは、LaAlSiO<sub>x</sub> のエッチングレート及び Si との選択比は不十分であるが、H<sub>2</sub> を添加することで劇的に改善すること示し、そのエッチング機構について述べる。

第 5 章では、新規金属材料である Ag 膜の Cl<sub>2</sub> プラズマエッチングについて述べる。Cl<sub>2</sub> プラズマ照射後に見られた表面モフォロジーの悪化について、in-situ 表面計測を用いた評価から、その発生機構について議論する。

第 6 章では、Ag 膜の CF<sub>4</sub> プラズマエッチング用いた加工検討について述べる。Cl<sub>2</sub> プラ

ズマとは異なり、表面荒れが抑制された結果を示し、表面荒れの抑制機構について議論する  
結びとして、第 7 章では本研究における成果と得られた結論をまとめ、今後の難エッチ  
ング材料のドライエッチング技術に必要な研究の展望をまとめる。

## 参考文献

- [1] Bardeen, J., and Brattain, W. (1948). Phys. Rev. **74**, 230.
- [2] Shockley, W. (1949). Bell System Technical Journal 28 No. **3**, 435.
- [3] Kilby, J. S. (1959). U. S. Patent 3138743.
- [4] Noyce, R. N. (1959) U. S. Patent 2981877.
- [5] Moore, G. (1965). Electronics Magazine 38, No. **8**, 114.
- [6] IRDS (international roadmap for devices and systems) (2018)  
<https://irds.ieee.org/editions/2018>.
- [7] Robert, D. H., Gaensslen, F. H., Yu, H. N., Rideout, V. L., Bassous, E., & LeBlanc, A. R. (1974). IEEE Journal of Solid-State Circuits, **9**, 256.
- [8] クラウス・シュワブ “第四次産業革命” 日本経済出版社 (2016)
- [19] Langmuir, L. (1928). Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **14**, 627.
- [10] Laegreid, N., & Wehner, G.K. (1961). J. Appl. Phys. **32**, 365
- [11] Irving, S. M. (1971). Solid State Technol. **14**, 47.
- [12] Hosokawa, N., Matsuzaki, R., & Asamaki, T. (1974). Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **2**, 435.
- [13] Coburn, J. W., & Winters, H. F. (1979). J. Vac. Sci. Technol. **16**, 391.
- [14] CRC Handbook of Chemistry and Physics,  
(CRC Press, New York, 1995). 76th edition, 1995-1996.
- [15] Patnode, W. I., & Paphish, J. (1930). J. Phys. Chem. **34**, 1494.
- [16] Kearby, K. (1936). J. Am. Chem. Soc. **58**, 374.
- [17] Flamm, D. L. (1990). Pure Appl. Chem. **62**, 1709.
- [18] Walker, Z. H., & Ogryzlo, E. A. (1991). J. Appl. Phys. **69**, 2635.
- [19] Donnelly, V. M., & Kombit, A. (2013). J. Vac. Sci. Technol. **A31**, 050825.

- [20] Jin, W., Vitale, S. A., & Sawin, H. H. (2002). J. Vac. Sci. Technol. A**20**, 2106.
- [21] 徳山 巍 “半導体ドライエッチング技術“ 産業図書 (1992).
- [22] Palmer, K. J., & Elliott, N., (1938). J. Am. Chem. Soc. **60**, 1852.
- [23] Sawai, H., Fujiwara, N., Ogawa, T., Yoneda, M., & Nishioka, K. (1989). Proc. Dry Process Symp., 45.
- [24] Nakamura, M., Iizuka, K., & Yano, H. (1988). Prco. Dry Process Symp., 58.
- [25] Hasegawa, I., Yoshida, Y., Naruke, Y., & Watanabe, T. (1985). Proc. Dry Process Symp., 126.
- [26] Dohmae, S., Mayumi, S., & Ueda, S. (1990). Proc. International IEEE VLSI Multilevel interconnection Conference, 275.
- [27] Harada, F., Kondo, T., Konno, J., Fujimura, S., Shinagawa, K., & Takada, T. (1992). Proc. SPIE, The International Society for Optical Engineering, **1593**, 172.
- [28] Mizutani, T., Komatsu, H., & Harada, S. (1981). Tech. Dig. IEDM **81**. 582.
- [29] Sankaran, A. & Kushner, M. J., (2003). Appl. Phys. Let, **82**, 1824.
- [30] Matsui, M., Tatsumi, T., & Sekine, M. (2001). J. Vac. Sci. Technol. A**19**, 1282.
- [31] Lee, C. G. N., Kanarik, K. J., & Gottscho, R. A., (2014). J. Phys. D. **47**, 273001.
- [32] ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) (2005)  
<https://www.semiconductors.org/resources/2015-international-technology-roadmap-for-semiconductors-itrs/>
- [33] Chervonnyi, A. D., & Chervonnaya, N. A. (2004). Inorganic Materials, **40**, 1097.



## 第 2 章

### プラズマエッチング装置及び表面解析方法

## 2.1 はじめに

### 2.1.1 ドライエッチング装置

ドライエッチングにおいて、その発展の歴史は装置開発の歴史でもある。

図 1.2 にドライエッチングで用いられる放電方式のプラズマ密度と放電圧力の関係を示す模式図を示す。1974 年 Hosokawa らの時代に使用された装置は平行平板型の単周波の CCP(Capacitively Coupled Plasma)装置であった。CCP 装置は、磁場を印加し高密度が得られる Magnetron 方式や、複数の高周波を印加し、プラズマ密度とイオンエネルギーを独立に制御可能な DFS CCP(Dual-frequency Superimposed CCP)へ移行していった。また、平行平板より低圧領域で放電可能でかつ高密度が得られるプラズマ源として、誘導結合方式の ICP(Inductive Coupled Plasma)装置、電子サイクロトロン共鳴を利用した ECR (Electron Cyclotron Resonance) 装置、及び表面波励起を利用した Helicon 波プラズマ装置等の開発が進められた。[1]

ドライエッチング装置に求められる特性としては、高生産性（高プラズマ密度、高イオンエネルギー）、ウェハ均一性（プラズマ均一性、ステージ温度制御、外周リング設計）、低ダスト（高エッチング耐性チャンバーパーツ、クリーニングプロセス）等であ

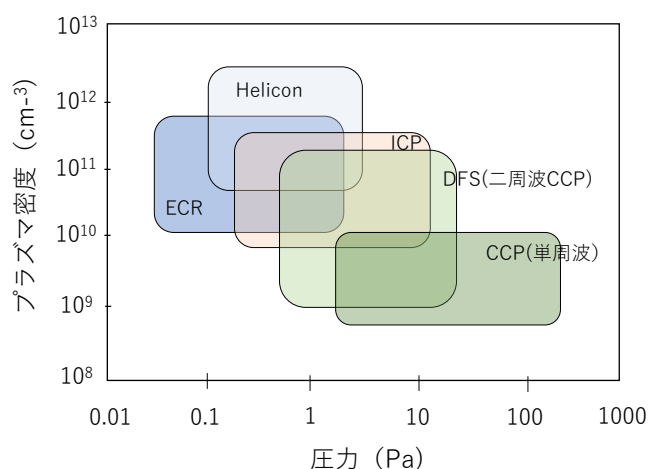


図 2.1 放電方式による放電圧力とプラズマ密度の関係を示す模式図

り、上記の各放電方式をベースとして、加工する材料や工程に応じそれぞれの目的に応じた装置の最適化が進められてきた。

本研究では、半導体製造プロセスで主に絶縁膜の加工に広く用いられている DFS を含む CCP 装置、及びシリコンや金属などコンダクター材料の加工に広く用いられている ICP 装置を主に検討に用いており、それらの概要をそれぞれ 2-2、2-3 節で述べる。

### 2.1.2 表面解析手法

ドライエッチングの研究において、プラズマ中の活性種の挙動と、被エッチング材料表面で起こる反応過程を把握することは、エッチングのメカニズムを理解するために必要不可欠である。プラズマ中の活性種に関しては、四重極質量分析計を用いたイオン種の測定や、発光分光法（OES）やレーザー吸収分光法を用いたラジカル種の計測、またSWP(surface wave probe)を用いた電子密度計測などが行われている。一方、表面計測においては、表面の元素や化学結合の情報、形態、深さ情報等について、電子、X線、探針、光等をプローブに、表 2.1 に示すような手法が適用されている。[2] これらは空間分解能や化学情報、感度等が異なり、目的の元素や化学情報等により選択される。本研究においては、メカニズムの評価について特に表面解析を主体に行っており、本研究でも用いている光電子分光法（XPS）、二次イオン質量分析法、原子間力顕微鏡（AFM）につい 2.4、2.5、2.6 節でそれぞれ概要を述べる。

表 2.1 ドライエッチングの評価に主に用いられる表面計測手法

手法	プローブ	検出系	情報	測定深さ	表面感度	空間分解能
X線光電子分光法（XPS）	X線	光電子	元素、結合情報	2~5nm	~0.1%	10 $\mu$ m
オージェ電子分光法（AES）	電子線	オージェ電子	元素、分布	2nm	~1%	30nm
2次イオン質量分析法（SIMS）	イオン	2次イオン	元素、分布	1~2 nm	ppm	200nm
走査電子顕微鏡（SEM）	電子線	2次電子	表面形態			0.7nm
走査型プローブ顕微鏡（SPM：AFM等）	探針	原子間力など	表面形態、粗さ等		0.01nm	0.1nm
ラマン分光法	可視光	散乱光	化学結合、配向等	10nm	単分子層	0.5 $\mu$ m
フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）	赤外光	透過/吸収光	化学結合、配向等	100nm	単分子層	8 $\mu$ m

## 2.2 プラズマエッチング装置(CCP 装置)

平行平板型の電極構造をもつ図 2.2 のようなプラズマは、コンデンサ（キャパシタ）のような形をしていることから、容量型結合プラズマ(Capacitively Coupled Plasma : CCP)と呼ばれ、初期のドライエッチングによく用いられていた。チャンバー上部からプロセスガスをチャンバー内に導入し、電極に高周波を印加しプロセスガスをプラズマ化する。印加する高周波電源には 13.56 MHz が多く用いられ、整合回路とブロッキングコンデンサを介して、電極に接続される。ドライエッチングの場合、イオンエネルギーを積極的に利用するので、処理基板は高周波電極側に設置する。

図 2.3 の模式図に示すように、プラズマ容器内では接地電極側の面積が高周波電極よりも大きく、非対称放電となり高周波電極側に負の自己バイアス電圧 ( $V_{dc}$ ) が発生する。プラズマが金属や誘電体のような固体と接するとき、その境界にはシースと呼ばれる電氣的に正の空間電荷層が形成される。これは、プラズマ中発生した電子とイオンのうち、電子の動きが早いため壁が負に帯電し、その電位を遮蔽するのに正の空間電荷層が必要になるためである。通常の絶縁物境界でのシースは電子温度  $T_e$  の数倍程度の電圧であるが、

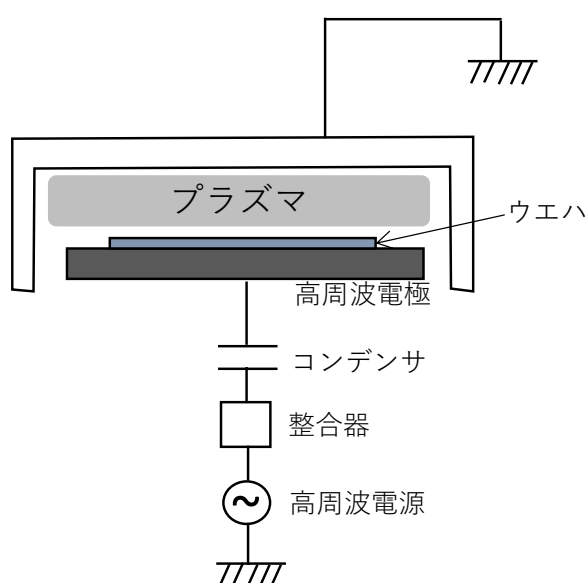


図 2.2 容量結合型プラズマ装置

高周波が印加され、自己バイアスが発生すると印加された電圧の peak-to-peak ( $V_{pp}$ ) の 1/2 程度の高電圧がシースの両端に生じる。

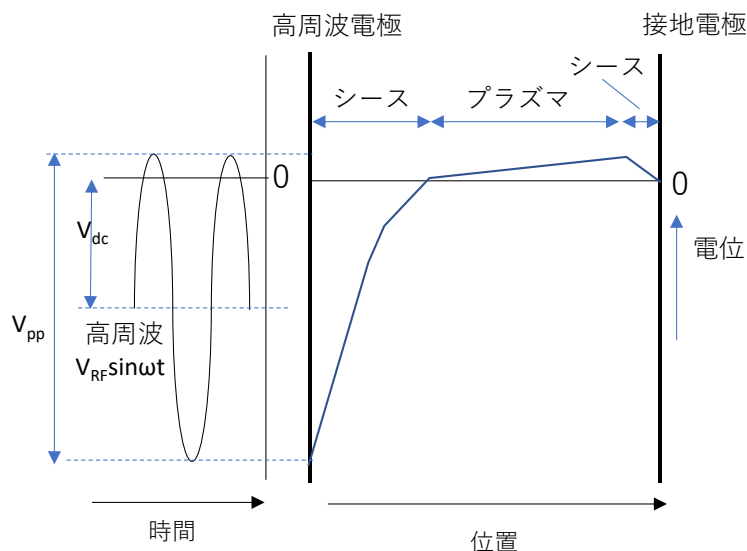


図 2.3 高周波印加時における電位の模式図

高電圧シースにおける入射イオンの挙動とその特徴について次に説明する。イオンの電流密度  $J_0$  に関して、エネルギー保存則を用いてポアソンの方程式を解くと、シースの厚さを  $d$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、電子の電荷  $e$ 、イオンの質量  $m_i$ 、シース電圧  $V_0$  とすると下記の Child-Langmuir 則が得られる。

$$J_0 = \frac{4\epsilon_0}{9} \left( \frac{2e}{m_i} \right) \frac{V_0^{3/2}}{d^2} \quad (2-1) \quad [3]$$

また、正イオンシースが形成されるためにはシース端でシースに入射するイオンの速度としてボーム速度  $u_B = \left( \frac{\kappa T_e}{m_i} \right)^{1/2}$  が定義される。ここで  $\kappa$  はボルツマン定数、 $T_e$  は電子温度である。

シースを通過し電極表面に到達するイオンフラックスは

$$\Gamma_i = n_s u_B = 0.605 n_0 \left( \frac{\kappa T_e}{m_i} \right)^{1/2}$$

であることから

$$J_0 = e \Gamma_i = 0.605 e n_0 \left( \frac{\kappa T_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (2-2)$$

となる。ここで  $n_0$  はバルクでのプラズマ（イオン）密度、 $n_s$  はシース端でのイオン密度である。(2-1)と(2-2)式及び、デバイ長  $\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 \kappa T_e}{n_0 e^2} \right)^{1/2}$  を用いると

シース厚  $d$  は

$$d = 0.585 \lambda_D \left( \frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad (2-3)$$

と表せる。このとき  $T_e$  の単位は[V]としている。デバイ長は、外部電場の影響をプラズマ中の電子が動くことで表面遮蔽する距離である。

イオンの平均エネルギー  $\bar{\epsilon}$  はプラズマ電位  $\langle V_p \rangle$  と自己バイアス  $-V_{dc}$  の差として表され、

$$\bar{\epsilon} = e(\langle V_p \rangle - V_{dc}) \quad (2-4)$$

となる。 $V_{dc}$  が  $\langle V_p \rangle$  と比較して大きい場合は、 $\langle V_p \rangle - V_{dc}$  は  $V_{pp}/2$  にほぼ等しく、入射するイオンの平均エネルギーは  $V_{pp}/2$  程度となる。実際には  $V_{RF} \sin \omega t$  によって時間変調を受けるので、イオンエネルギー分布関数  $f(\epsilon)$  は、図 2.4 に示した模式図のように  $\bar{\epsilon}$  の両側に  $\Delta \epsilon$  離れたピークを持つ。

$$f(\epsilon) = \frac{\Gamma_i}{\omega \Delta \epsilon} \left[ 1 - \left( \frac{(\epsilon - \bar{\epsilon})}{\Delta \epsilon} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (2-5)$$

となる。このとき

$$\Delta \epsilon = \frac{2eV_{RF}}{3\omega d} \left( \frac{2\bar{\epsilon}}{m_i} \right)^{1/2} \quad (2-6)$$

と表せる。[4]

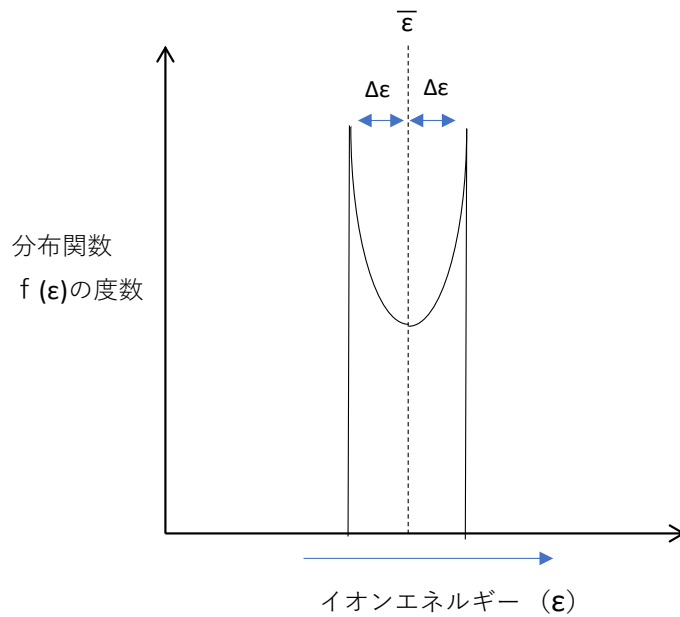


図 2.4 イオンエネルギー分布関数の模式図

また、容量結合プラズマに電力が投入される機構としては、電極からの2次電子放出（ $\gamma$ 放電）やシース振動による統計的加熱（フェルミ加速）があげられる。2次電子放出は、イオンがシースで加速されて電極に衝突したときに放出される2次電子がシースの電界に加速されて、プラズマ中に入射されることによりプラズマ電力が投入される。統計的加熱は、放電電力が小さいときに現れ、高周波におけるシース振動により、入射した電子と振動するシースのポテンシャル面が衝突した場合に、その衝突による反射で電子がエネルギーを得て電力が入る仕組みである。

得られる電力密度  $P_{\text{stoc}}$  は

$$P_{\text{stoc}} = 1/2 m_e \omega_0^2 n_0 \langle v_e \rangle \quad (2-7)$$

$\langle v_e \rangle$  は電子の平均速度で  $(8 \kappa T_e / \pi m_e)^{1/2}$  である。

また、高周波電源を2つもしくは3つ搭載した dual-frequency や、tri-frequency タイプの多周波印加の容量結合プラズマが実用化されている。(2-7)式からプラズマに投入



される電力は周波数 $\omega_0$ の2乗に比例するため、13.56 MHz に対してさらに高い電源周波数をプラズマ生成に用いて高いプラズマ密度を実現している。一方、(2-6) 式よりイオンエネルギーの分布は周波数 $\omega$ に逆比例して広がるため、 $V_{RF}$  が小さくても低い周波数を用いると、高いイオンエネルギーを得られる。酸化膜のエッチングや高アスペクト比のエッチングで高いエッチングレートを得るには、イオンエネルギーが高いプロセスが必要であり、13.56 MHz よりも周波数が低い電源をイオンエネルギーの生成用として搭載している装置も広く使用されている。[5, 6]

## 2.3 プラズマエッチング装置(ICP 装置)

誘導結合プラズマ (Inductive Coupled Plasma : ICP)は、図 2.5 の模式図に示すように、アンテナに高周波を印加することで磁界Hが生じ、その磁界の時間変化によって生じる誘導電界によって電子が加速され、プラズマが発生する放電方式である。

ICP プラズマは高密度であるためエッチング速度を高くしやすく、シンプルな構造で大口径化が比較的容易であること、また低圧力で放電が可能なので、サイドエッチングの原因になるような過剰なラジカルを抑制しやすいこととの特徴を持っている。また、プラズマのポテンシャルが比較的低く、プラズマ生成とは独立でバイアスを調整できる。したがって、シリコンや金属系の微細エッチングプロセスなどを中心に半導体製造プロセスに広く用いられている。

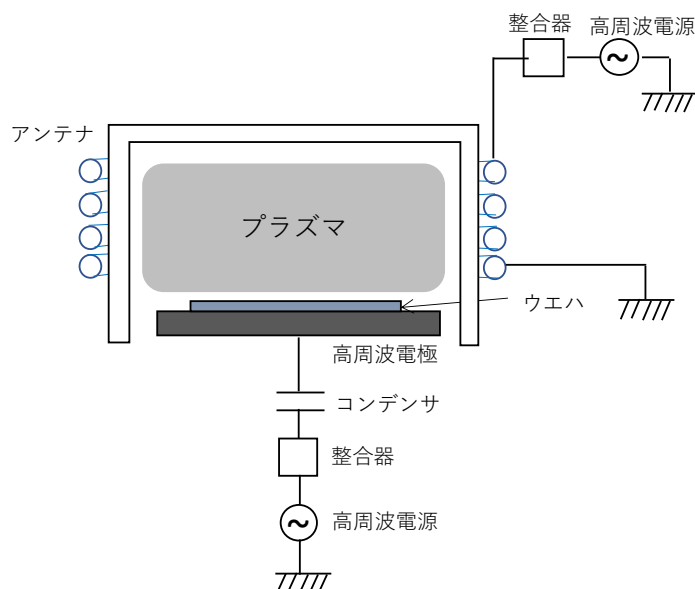


図 2.5 誘導結合型プラズマの模式図

ICP プラズマにおける投入電力の吸収機構について次に述べる。図 2.6 に示すように半径  $r$  の無限長ソレノイドヘリカルコイル(ここで単位長さ辺りのコイルの巻き数を  $n$  とする)に直流電流  $I$  を流したとすると、コイル内部にはコイルの平面と垂直方向に、磁界  $H_z=nI$  及び磁束  $\Phi=\mu_0\pi r^2H_z$  を生じる。次に高周波を印加した場合を考えてみる。高周波の場合は、電流が角周波数  $\omega$  で振動するが、このとき磁束  $\Phi$  も周波数に応じて時間変化する。その結果、誘導起電力が発生し、その起電力の大きさは、 $V=2\pi rE_\theta=-\partial\Phi/\partial t$  である。

$\theta$  方向の誘導電界は、 $I=I_0\sin\omega t$  とおき、

$$E_\theta(r,t)=(\mu_0 r/2)\omega n I_0 \cos\omega t \quad (2-8)$$

で与えられる。プラズマ中に存在する電子はこの誘導電界によって加速されるため、プラズマ内にはうず電流が形成される。

中性粒子との衝突周波数を  $\nu_e$  とし電子密度  $n_e$  とすると、プラズマの導電率  $\sigma$  は

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e \nu_e} \quad (2-9)$$

となり、導電率  $\sigma$  のプラズマ中にうず電流が流れると、プラズマはジュール加熱される。また、磁界がプラズマ中に侵入できる深さである表皮厚さ  $\delta$  は、導電率  $\sigma$  の平方根に反比例し次式で与えられる。プラズマ密度が高くなり導電率が高くなると、 $\delta$  は小さくなることが分かる。

$$\delta = \left(\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}\right)^{1/2} \quad (2-10)$$

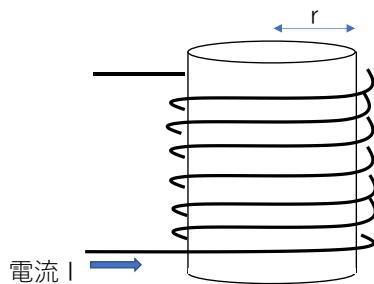


図 2.6 ソレノイドヘリカルコイルの模式図

図 2.6 で示した、複数回巻きのソレノイドヘリカル回路のコイルを一巻き分切り出して、図 2.7 のような単純なループアンテナと渦電流が流れているドーナツ状のプラズマを考える。渦電流が流れている半径方向の厚さを  $\delta$  とし、流れる空間の断面積を  $S$ 、うず電流が流れる円周長を  $l$ (エル)とする。

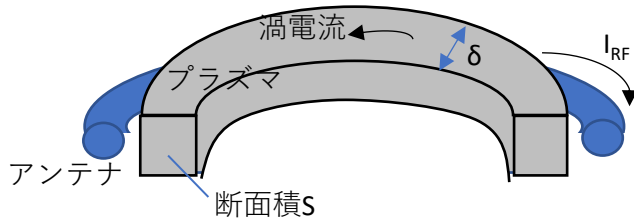


図 2.7 一巻コイルによるドーナツ状プラズマの模式図

アンテナを一次巻線、プラズマを 2 次巻線とする誘導結合回路とみなせば、インダクタンス  $L_a$ 、抵抗  $R_a$  のアンテナに高周波電流  $I_{RF}$  が流れると、相互インダクタンス  $M$  を介して 2 次回路のプラズマと結合する。プラズマ側のインダクタンスは回路形状で決まるインダクタンス  $L_g$  と、電子の慣性によるインダクタンスとして

$$L_p = \left(\frac{l}{S}\right) \left(\frac{m_e}{n_0 e^2}\right) \quad (2-11)$$

が与えられる。ドーナツプラズマの直流抵抗  $R_p = (l/S)/\sigma$  の式を用いると、プラズマの吸収する電力として

$$P_{abs} = \frac{\omega^2 M^2 R_p}{\omega^2 (L_g + L_p)^2 R_p^2 I_{RF}^2} \quad (2-12)$$

が得られる。[7]

## 2.4 X 線光電子分光法 (XPS)

物質表面に光を照射すると電子が放出される光電効果は、19 世紀後半に確認された。電子を放出させるためには物質により一定の波長以下の入射光が必要であり、放出された電子の運動エネルギーは入射光の強度ではなく波長に依存することが特徴である。この入射光に X 線を用いたのが、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) [8] である。放出された電子の運動エネルギー K.E (Kinetic Energy) のスペクトルには、対象試料の表面をに含まれる元素やそれら元素の結合等の化学状態、及び存在比率等に係る情報が含まれており、スペクトルを分析することで表面状態の解析ができる。

原子における電子と核との結合エネルギー B.E (Binding Energy) は、その軌道エネルギーで近似される。各元素の各軌道はそれぞれ異なるエネルギーを持つため、放出された光電子が持つ運動エネルギーを測定することで元素の分析が可能になる。一方で、その元素の価数や結合状態によってエネルギーはわずかに変化する。これは化学シフトと呼ばれるが、この現象を利用して結合状態等の化学状態が解析できる。固体試料に X 線を照射したとき、電子の運動エネルギー K.E は結合エネルギー B.E と入射光のエネルギー  $h\nu$  を用いて、エネルギー保存則の関係から (2.13) 式で与えられる。

$$K.E = h\nu - B.E - \varphi \quad (2.13)$$

図 2.8 に示すように、X 線の照射によって軌道上の電子が得るエネルギーが、束縛エネルギーと仕事関数の和を超えると光電子として放出される。ここで、 $\varphi$  は対象試料における仕事関数である。一方、分析器の仕事関数を  $\varphi_S$  とおくと、一般に固体試料の  $\varphi$  とは等しくないので、分析器内におけるエネルギー関係は式 (2.14) となる。

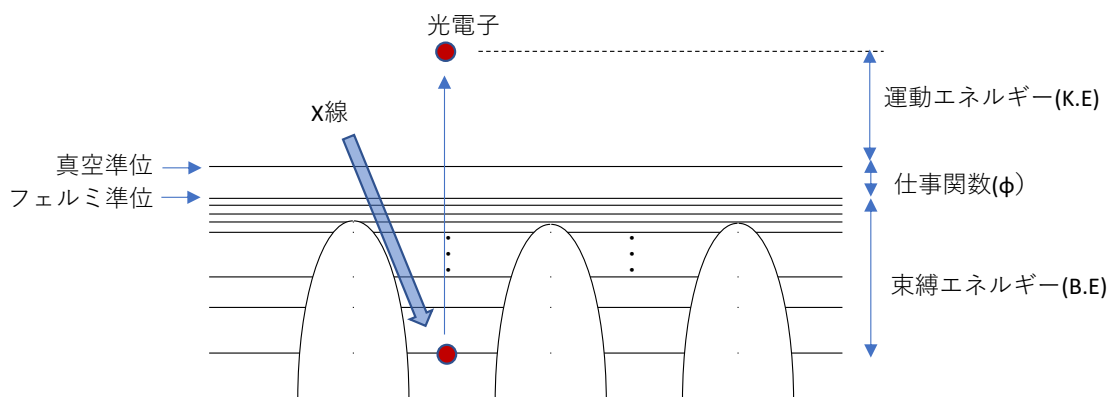


図 2.8 X 線照射による光電子放出の模式図

$$K.E' = h\nu - B.E. - \phi S \quad (2.14)$$

このとき、実際に分析器にて計測されるのは K.E ではなく K.E' の値である。したがって、試料の B.E を求めるには、B.E が既知の物質を用いて事前に計測することで、 $\phi S$  を求めておく必要がある。

スペクトルの分解能と X 線の線幅は直接的に関係しており、一般的な測定には特性線幅が狭い AlK $\alpha$  線 ( $h\nu=1486.6\text{ eV}$ , 線幅  $0.85\text{ eV}$ ) および MgK $\alpha$  線 ( $h\nu=1253.6\text{ eV}$ , 線幅  $0.7\text{ eV}$ ) 線を用いる。励起 X 線は試料深くにまで浸透し、内部でも光電子を励起するが、電子は試料中を少し進んだだけで非弾性散乱を受けてエネルギーを失う。したがって、光電子は試料の深い領域からは脱離できず、ごく浅いおよそ数 nm 程度の領域からのみ放出されるため、XPS では表面付近の分析が可能となる。

また、パターンサンプルの評価に対しては、光電子分析角度を変えることで、表面のみならずライン状に形成されたパターン側壁部の測定を行うことも可能である。[9, 10] また、Ar イオン等のエッチング銃を用いて試料表面をスパッタすることで、薄膜の深さ方向の分析を行うことも可能である。

## 2.5 二次イオン質量分析法 (SIMS)

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) は、固体表面に加速したイオン (一次イオン) を照射することで、放出される粒子の中で電荷を有するイオン (二次イオン) を質量分析により分離することで、元素組成等进行分析する手法である。SIMS の場合は、質量分析により分離したイオン種をカウントすることで、高い感度の分析が可能である特徴を持っている。また、深さ方向にスパッタリングしながら放出粒子进行分析していくことで、材料の深さ方向の元素分布に対する情報も得ることが可能である。スパッタリングには、数 nA $\sim$  $\mu$ A 程度の電流をもつイオンビームを用いる。一次イオンの照射条件との組み合わせによって、ppm 以下レベルの極微量な元素の深さ方向分布を nm レベルの分解能で解析することが可能である。

試料表面から入射したイオンは、試料中の原子と衝突しながら侵入し、進行経路近傍の原子に運動エネルギーの一部を与える。このとき、表面近傍の原子において、入射イオンから得られた運動エネルギーが、表面における束縛エネルギーを超えた場合、その原子は表面から真空中に放出される。これは所謂スパッタリングと呼ばれる現象である。放出される粒子の多くは中性であり、検出の対象である二次イオンの比率は 1% 以下と少ない。その割合は二次イオン化率と呼ばれるが、元素の種類や、試料表面の化学状態に強く依存する。SIMS は、少ない二次イオン量であっても質量分析によって検出が可能であるため、高い感度を得られやすいが、定量化については、一般に二次イオン化率が計測条件により変化するため困難が伴う場合が多いことも特徴の一つである。

入射イオンの衝突により放出された元素の原子数に対して、その中でイオンとして生成された個数の比率を二次イオン化率  $\beta$  と呼ぶ。イオン化率は元素によって大きく異なり、原子番号に依存した変動がみられる。SIMS では一次イオン種として  $O_2^+$  及び  $Cs^+$  が広く用いられているが、 $O_2^+$  を用いた場合の特徴としては、イオン化ポテンシャルが比較的小さく陽イオンを生成しやすい元素の、正のイオン化率が高く、 $Cs^+$  を用いた場

合の特徴としては、電子親和力が比較的大きい元素の、負のイオン化率が高くなる傾向がある。一次イオンとして  $O_2^+$ 、 $Cs^+$  かどちらかを用いることで、多様な元素種のイオン化率を高めることができる。

SIMS による定量化は下記のように実施される。[2] 目的の元素  $M$  の同位体  $M_i$  の二次イオン強度  $I_{Mi}$  は、一般に以下の式で記述される。

$$I_{Mi} = A \cdot I_p \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_i \cdot \beta_M \cdot \eta \quad (2.15)$$

ここで、

$A$  : 一次イオン照射面積に対する二次イオン検出面積の比

$I_p$  : 一次イオン電流

$Y$  : マトリックスのスパッタ収率

$C_M$  : 元素  $M$  の濃度

$\alpha_i$  : 同位体  $M_i$  の存在比率

$\beta_M$  : 元素  $M$  の二次イオン化率

$\eta$  : 装置の検出イオンの透過率

である。したがって、分析試料中の元素  $M$  の濃度は

$$C_M = I_{Mi} / (A \cdot I_p \cdot Y \cdot \alpha_i \cdot \beta_M \cdot \eta) \quad (2.16)$$

で算出できるが、 $\eta$  や  $A$  や  $I_p$  などを独立に求めるには誤差を伴い現実的ではないため、分析試料の主成分元素  $R$  による二次イオン強度をリファレンスとしてモニターし、濃度  $C_M$  を求めるのが一般的である。このとき主成分元素  $R$  と目的元素  $M$  との感度の比である相対感度因子はイオン注入等により作成された、濃度が既知の標準試料の測定によって求める。



## 2.6 原子間力顕微鏡 (AFM)

原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy : AFM) は、探針と試料表面との間に働く力が一定となるように制御することで、試料の表面構造に関わる情報を得ることができる。探針はカンチレバーと呼ばれる小さな板状のテコ (板バネ : バネ定数  $k$ ) の先端に取り付けられ、表面構造に応じて試料との間に働く斥力や引力を測定する。カンチレバーの背面にはプローブとしてレーザー光を照射し、その反射光をフォトダイオードで検知している。反射しやすいように、特殊なコーティングを施したものも用いられている。探針を試料表面に押し付けると、探針と表面間に発生する斥力に応じてカンチレバーが反るためレーザー光の反射方向が初期の状態からずれる。このずれ量はカンチレバーの反り量と関係するため、バネ定数が既知であれば斥力の大きさが分かる。逆に、斥力が一定となるように表面を走査すれば、表面高さ方向の凹凸の情報が得られる。これは試料と探針が接触するコンタクトモードと呼ばれる測定法である。一方、試料表面へ探針を接触させず測定するノンコンタクトモードでは、カンチレバーを圧電素子等で振動させ、振動の状態をレーザー光とフォトダイオードで検出する。探針と試料が近づいて、ファンデルワールス力等の引力を受けると、空間中で振動している場合と比較して実効的なバネ定数が減少し、カンチレバーの共振周波数が減少することを利用して粗さを測定する。表面粗さの指標である、平均粗さ  $Z_c$ 、表面粗さ  $R_a$ 、平均二乗粗さ  $R_q$  (=Root Mean square : RMS) についてはそれぞれ下記のように表わせる。ここで  $n$  は測定点数で、 $Z(i)$  は各点における凹凸の大きさである。

$$Z_c = \frac{1}{n} \sum_i^n Z(i) \quad (2.17)$$

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_i^n |Z(i) - Z_c| \quad (2.18)$$

$$R_q = \text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n (Z(i) - Z_c)^2} \quad (2.19)$$

## 参考文献

- [1] ABE, H., YONEDA, M., FUJIWARA, N. (2008). Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 1435.
- [2] 日本分析化学会（編） “表面分析” 共立出版（2011）.
- [3] Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (Wiley John New York, 1994). Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.
- [4] Vender, D., & Boswell, R. W. (1990). IEEE Trans. Plasma Sci., **18** 725.
- [5] Milosavljević, V., Ellingboe, A. R., Gaman, C., & Ringwood, J. V. (2008). J. Appl. Phys. **103**, 083302.
- [6] Sriraman, S., Kanarik, K., & Gottscho, R. A. (American Vacuum Society, Tampa, FL, 2012). AVS 59th National Symposium, pp. 73.
- [7] 菅井秀郎 “プラズマエレクトロニクス” オーム社（2000）.
- [8] Kobayashi, K. (2013). Vac. Soc. Jpn. **56**, 365.
- [9] Guinn, K. V., Chang, C. C., & Donnelly, V. M., (1995). J. Vac. Sci. Technol. B**13**, 214.
- [10] Bell, F. H., Joubert, O., & Vallier, L. (1996). J. Vac. Sci. Technol. B**14**, 1796.

## 第 3 章

### $\text{BCl}_3$ ガスプラズマを用いた $\text{LaAlSiO}_x$ 膜エッチング評価

### 3.1 はじめに

CMOS(Complementary metal-oxide-silicon)に使われるゲート酸化膜には、二酸化ケイ素膜 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜が広く使われてきたが、デバイスの微細化、高速化に伴い薄膜化が進むと、トンネル効果によるリーク電流が増加し、トランジスタの消費電力が増加することが大きな課題となっている。そのため、high-k 膜とよばれる高い比誘電率  $k$  を持つゲート絶縁膜の開発が行われてきた。ゲート絶縁膜は平行板コンデンサとしてモデル化できるが、二酸化ケイ素の比誘電率は 3.9 であるのに対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 9.0 であり、 $\text{HfO}_2$  は 25 である。[1] これらの高い比誘電率の膜を用いると、二酸化ケイ素の膜と同じ容量を得るのに物理的に厚い膜が必要となるため、薄膜化によるトンネル効果リーク電流を抑制しつつ、高性能なトランジスタが得られる。

容量と絶縁膜厚さは次式の関係で表せる。

$$C = k \varepsilon_0 A / t \quad [\text{F}] \quad (3-1)$$

$A$ : コンデンサ(ゲート)面積 ( $\text{m}^2$ )

$k$ : 比誘電率

$\varepsilon_0$ : 真空の誘電率 ( $8.8 \times 10^{-14} \text{ F/m}$ )

$t$ : 絶縁膜厚さ (m)

一方で、high-k 膜を使用したときに問題となるのが、high-k 膜と下層の Si 基板との間に形成される低誘電率の二酸化ケイ素の界面層である。この低誘電率の界面層が形成されると、EOT (Equivalent oxide thickness) は増加してしまう。最先端の MOS トランジスタに要求される EOT は 1nm 以下であり、界面層の形成は非常に薄い EOT を実現する上での課題となっている。high-k 膜の中で近年注目されているのが La 系の酸化物である。La 系酸化物は熱安定性に優れ、また高い比誘電率を持つ材料であり、界面層の形成が抑制されることが報告されている。しかしながら、純粋な  $\text{La}_2\text{O}_3$  膜は大気中の水分を吸湿しやすいという問題があった。[2, 3] そこで、 $\text{La}_2\text{O}_3$  にいくつかの材料を

添加して安定な絶縁膜を形成する取り組みがなされてきた。それらの中で、 $\text{La}_2\text{O}_3$  膜に Al と Si を添加した  $\text{LaAlSiO}_x$  は、大気中の水分との反応を抑制し膜材料として安定な特性を達成する一方、誘電率も 29 と高く次世代の high-k 材料として注目されている。[4]

ゲート電極の加工プロセスは第 1 章の図 1.7 に詳細を示しているが、ポリシリコン等のゲート電極をフォトレジストで加工し、ゲート絶縁膜でストップする。この後、ゲート絶縁膜を除去する必要があるが、この理由はゲート脇にソース/ドレイン層となる拡散層を形成後に基板とコンタクトを取る必要があるためである。ゲート絶縁膜を加工後、スペーサ膜を形成しゲート電極から一定距離を離れたのち、イオン注入を行いソースドレイン拡散層を形成する。その後、層間に絶縁膜を形成し、ソースドレイン領域にコンタクトを形成する。ゲート絶縁膜が薄い  $\text{SiO}_2$  膜の場合は、ポリシリコンゲート電極加工後に、加工中に付着したシリコン反応生成物の除去を行う希フッ酸処理において、 $\text{SiO}_2$  膜も併せて除去される。しかしながら、high-k 膜においてはウエットエッチング処理で除去できないものが多く、ドライエッチングでの除去が検討されてきた。

ゲート絶縁膜の除去プロセスでの課題は下地シリコンとの選択比である。ゲート絶縁膜加工時にシリコン基板がエッチングされ、リセス形状となるとゲート直下のチャネル領域と段差が発生し、トランジスタ駆動力が低下する。これまで、high-k 材料としては、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜等が検討され、それらの加工検討がされてきた。[5-21] 表 3.1 は Si と Hf,Zr,Al,La のフッ化物と塩化物の沸点であるが、Si 以外の high-k 材料に用いられる元素ではフッ化物よりも塩化物の沸点が全て低いことが特徴となっている。[6, 23] 従って、塩素系のガスの方がエッチングしやすいと予想される。

実際、これら  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜のエッチングには  $\text{BCl}_3$  ガスが主に用いられている。 $\text{BCl}_3$  ガスはプラズマ中で解離し、B 原子及び  $\text{BCl}_x(x=1,2)$  を生成する。B 及び B を含む活性なラジカルは high-k 膜中の酸素原子と結びつき、反応生成物として  $\text{BOCl}_x$  もしくは  $(\text{BOCl})_x$  を形成する。これらの反応生成物は揮発性を有し、high-k 膜中の酸素

原子は B 及び B 含有ラジカルにより除去される。残った Hf,Zr,Al といった元素は  $\text{BCl}_3$  ガスから解離した Cl ラジカルと  $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$  といった反応生成物を形成する。これらの化合物は表 3.1 で示したように比較的低い沸点を持ち、膜表面から脱離していく。また、 $\text{BCl}_3$  ガスは Si や  $\text{SiO}_2$  上では、 $\text{BCl}_x$  のポリマー膜を形成することで、Si や  $\text{SiO}_2$  と選択比を取ることが可能となり、下層膜のリセス量を低減することが可能であることが示されている。このように、 $\text{BCl}_3$  ガスは high-k 膜のエッチングに適したガスであり、high-k ゲート絶縁膜加工を中心として多数の研究結果が報告されている。[8, 11-13, 17]

これら、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等に対する high-k 加工については多数の研究結果が報告されている一方、ランタンの化合物に関するエッチングの研究はほとんど報告されていない。Dienelt らはランタンに関する基礎エッチング特性を検討し、ドライエッチングでの加工が難しい難エッチング材料であるとの報告をしている。[22]

表 3.1 で示したように、La の塩化物の沸点はフッ化物よりも低いが、他の  $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$  といった材料と比較すると、それらの沸点が、それぞれ 432 °C、331 °C、180 °C であるのに対して、 $\text{LaCl}_3$  の沸点は 1000 °C と非常に高く、蒸気圧の観点からは

表 3.1 Si 及び high-k 材料に用いられる元素の塩化物とフッ化物の沸点（単位：°C）

	Halogen compound	Boiling point
Si	$\text{SiF}_4$	-86
	$\text{SiCl}_4$	58
Hf	$\text{HfF}_4$	970
	$\text{HfCl}_4$	432
Zr	$\text{ZrF}_4$	912
	$\text{ZrCl}_4$	331
Al	$\text{AlF}_3$	1275
	$\text{AlCl}_3$	180
La	$\text{LaF}_3$	2327
	$\text{LaCl}_3$	1000

塩素ガス系を用いてもエッチングされにくい可能性が示唆される。また、表 3.2 には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{La}_2\text{O}_3$  の標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  と標準モルギブス自由エネルギー  $\Delta_f G^0$  を示している。[23] 標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  の値は、 $-1793.7 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、 $-1144.7 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\text{HfO}_2$ )、及び  $-1100.6 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\text{ZrO}_2$ )、であり、標準モルギブス自由エネルギー  $\Delta_f G^0$  の値はそれぞれ  $-1705.8 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、 $-1088.2 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\text{HfO}_2$ )、 $-1042.8 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\text{ZrO}_2$ ) である。標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  は 1mol あたりの物質の生成エネルギーを表し、標準モルギブス自由エネルギー  $\Delta_f G^0$  はその物質を形成する反応の起こりやすさを示している。

$\text{La}_2\text{O}_3$  は他の酸化物と比較してどちらも大きな負の値を有しており、非常に安定な物質で  $\text{La}_2\text{O}_3$  を La と O に分解する反応は非常に起こりにくいことを示している。 $\text{BCl}_3$  ガスの反応機構でも示されたように、金属酸化物をエッチングするには、まず金属と酸素の結合を切ったのち酸素原子を除去し、蒸気圧の高いハロゲンなどとの反応生成物として金属を脱離させる必要がある。ランタンの酸化物は、熱力学観点から安定であるため、La と O の結合を切り、O 原子を除去する反応が非常に起こりにくいことが予想される。また、結合が切れたのちに形成される反応生成物である  $\text{LaCl}_3$  の沸点が高く、揮発しにくい。したがって、ランタンの酸化物のエッチングが起こりにくく、難エッチング材料に分類される。

では、このような材料をエッチングし、シリコン基板と選択比を取るにはどうしたらよいのだろうか？

表 3.2 SiO<sub>2</sub> 及び high-k 膜材料に用いられる金属酸化物の標準モル生成エンタルピー

$\Delta_f H^0$  と標準モルギブス自由エネルギー  $\Delta_f G^0$  (単位: kJmol<sup>-1</sup>)

	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$
SiO <sub>2</sub>	-910.7	-856.3
ZrO <sub>2</sub>	-1100.6	-1042.8
HfO <sub>2</sub>	-1144.7	-1088.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1675.7	-1582.3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1793.7	-1705.8

本章では他の high-k 材料の加工に広く適用されている BCl<sub>3</sub> プラズマ用いた LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングについて検討する。3.3.1 節では 60 °Cでの BCl<sub>3</sub> プラズマ用いたエッチング結果について示し、3.3.2 節では反応生成物の脱離を促すための高温カソードと BCl<sub>3</sub> ガスを用いたエッチング結果を示す。



### 3.2 実験の詳細

実験は 300mm 口径の Si(001)ウエハを用いて ICP(Inductive Coupled plasma)エッチング装置で実施した。[24] 本評価で用いた ICP エッチング装置は、プラズマ生成用の ICP 電源として 13.56 MHz、バイアス電源として 13.56 MHz が電極に印加されている。カソード上には ESC(Electric Statics Chuck)が搭載され、ウエハを静電吸着する。また、ウエハと ESC 間には熱伝導率向上のため、ヘリウムガス (Back He) を流している。またカソードは、ヒータと外部チラー用いた冷媒循環によりコントロールされ、エッチング中は 60 °C又は 210 °Cのいずれかの温度に維持されている。

ICP パワーは 1000 W に固定し、圧力は 10 mTorr、ガス流量は  $\text{BCl}_3=100$  sccm として、バイアスパワーを変化させている。high-k エッチング時には、 $\text{BCl}_3$  から解離生成するホウ素が酸素原子の脱離 (還元) 作用に効果的であるため、 $\text{BCl}_3$  ガスの解離を促進させる必要がある。そのため、高密度の ICP プラズマを用いている。また、サンプルは  $\text{LaAlSiO}_x$  膜、poly-Si 膜及び比較検討のため、 $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。

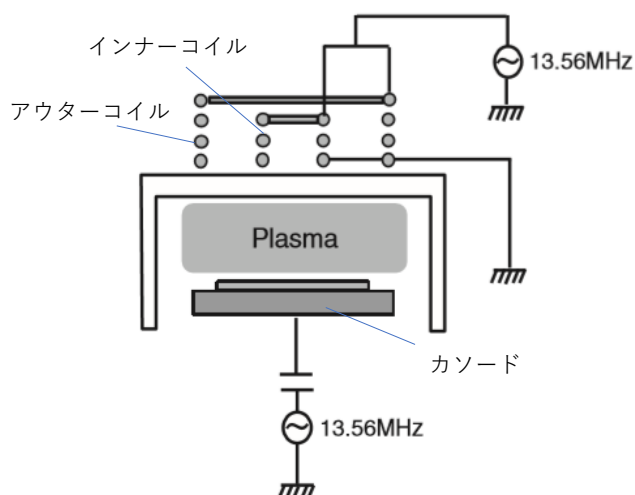


図 3.1 本評価で用いた ICP 装置の概略図

LaAlSiO<sub>x</sub>膜における膜厚は 15 nm, poly-Si 膜は 200 nm, HfO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜厚は 10 nm であり、LaAlSiO<sub>x</sub>膜は SiO<sub>2</sub>膜上に La 膜と Al 膜をスパッタリングを用いて堆積させ、熱処理を施すことにより形成した。また、poly-Si 膜は CVD(chemical vapour deposition)により、HfO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は ALD (atomic layer deposition) により形成した。エッチング前及びエッチング時間 10 s 後の膜厚はエリプソメトリ方式の膜厚測定器を用いて計測した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 60 °Cのカソード温度での $\text{BCl}_3$ プラズマ用いた $\text{LaAlSiO}_x$ のエッチング

本節では、60 °Cのカソード温度での  $\text{BCl}_3$  プラズマ用いた  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレート及び、比較として  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜のエッチングレートの評価について述べる。図 3.2 に  $\text{LaAlSiO}_x$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜のエッチングレートのバイアスパワー依存性を示す。(a)は 0 ~ 300 W、(b)は低バイアス領域の 0 ~ 60 W の拡大図である。カソード温度は 60 °Cである。

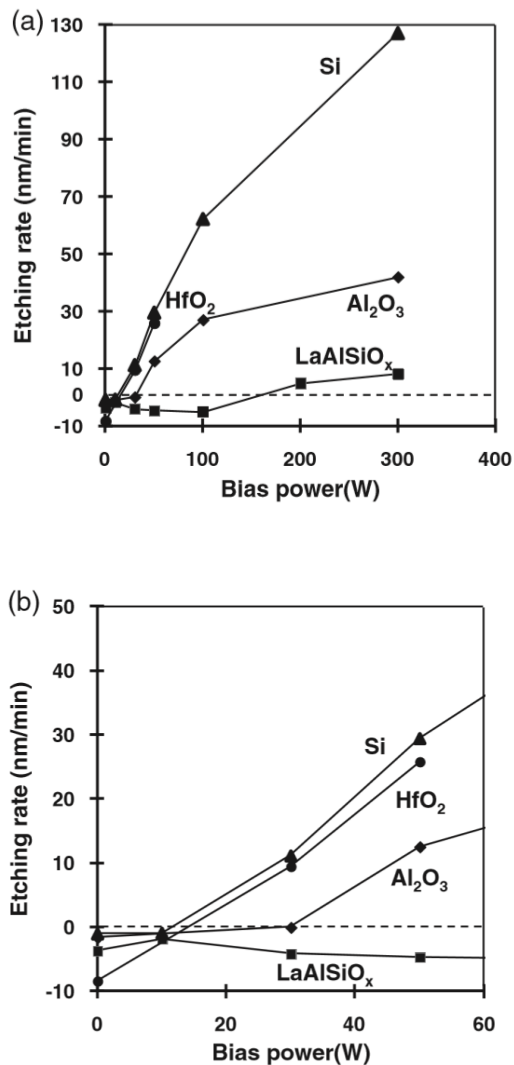


図 3.2 カソード温度 60 °Cでの  $\text{LaAlSiO}_x$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜の  $\text{BCl}_3$  プラズマエッチングレートのバイアスパワー依存性。0 ~ 300 W(a)、0 ~ 60 W 拡大図(b)

この結果から  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートは  $\text{HfO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と比較すると非常に低いことが分かる。エッチングが開始されるしきい値のバイアスパワーは  $\text{HfO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 10 W 付近であるのに対して、 $\text{LaAlSiO}_x$  は 150 W 付近であり、各バイアスパワーでの正確な平均入射イオンエネルギーは未計測ではあるが、エッチングが開始されるのに高いイオンエネルギーが必要なことを示している。バイアスパワーが低い領域において  $\text{LaAlSiO}_x$  膜では負のエッチングレートが得られているが、これは  $\text{BCl}_x$  のポリマー膜が  $\text{LaAlSiO}_x$  膜上に形成されていると考えられる。また、シリコンのエッチングレートはバイアスパワーに対して直線的に増加し、 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートに対して、急激な増加の傾きを有する。したがって、 $\text{LaAlSiO}_x$  のシリコンに対する選択比はバイアスパワーが 300 W で 0.06 しか得られない。これはシリコンのエッチングレートが  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートの 16 倍以上高いことを意味し、 $\text{LaAlSiO}_x$  をゲート絶縁膜に用いる場合、例えば 3 nm の  $\text{LaAlSiO}_x$  厚さをエッチングしオーバーエッチング量を 50 % ( $\text{LaAlSiO}_x$  膜 1.5nm 相当)とすると、基板のシリコンは 25 nm もエッチングされることとなる。シリコンのリセス量は 1 nm 以下が必要であり、このエッチング条件では、デバイスのターゲットを満たすことは困難である。そこで、次節において反応生成物の脱離を促すために、高温(210 °C)カソードを用いた評価を行った。

### 3.3.2 高温領域(210℃)での $\text{BCl}_3$ プラズマ用いた $\text{LaAlSiO}_x$ のエッチング

本節では、210℃のカソード温度での  $\text{BCl}_3$  プラズマ用いた  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレート及び、比較として  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜のエッチングレートの評価について述べる。また、60℃と 210℃での各膜のエッチングレートとの比較について述べる。図 3.3 に  $\text{LaAlSiO}_x$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜のエッチングレートのバイアスパワー依存性を示す。(a)は 0～300 W、(b)は低バイアス領域の 0～60 W の拡大図である。カソード温度は 210℃である。

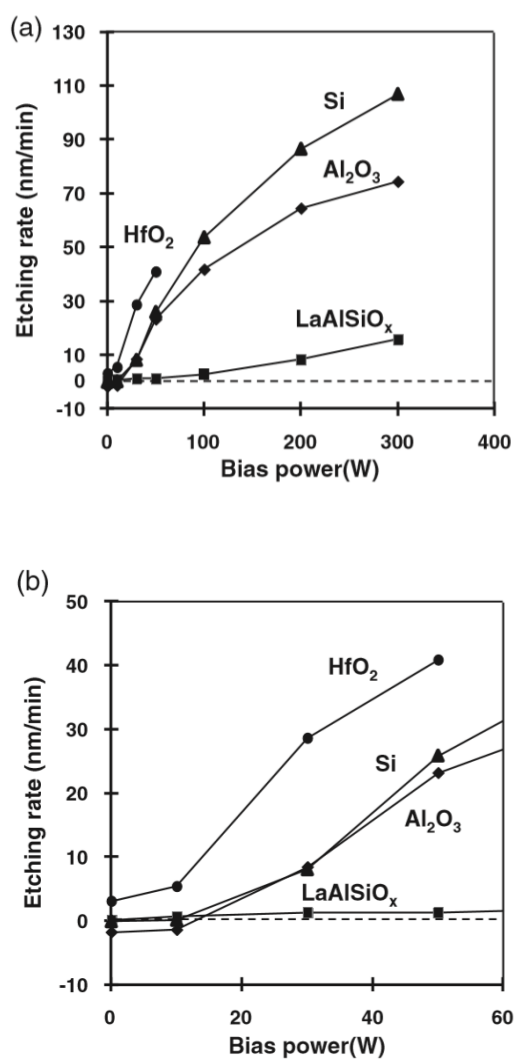


図 3.3 カソード温度 210℃での  $\text{LaAlSiO}_x$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜の  $\text{BCl}_3$  プラズマエッチングレートのバイアスパワー依存性。0～300W(a)、0～60W 拡大図(b)

この結果から  $\text{HfO}_2$  はバイアスパワーが 0W でも明確にエッチングが進んでいることが分かる。つまり、プラズマポテンシャル分のイオンエネルギー程度で  $\text{HfO}_2$  のエッチングは進行する。 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートのしきい値は 10W 付近となり、60 °C でのしきい値 150W と比較すると、高温では低イオンエネルギーでエッチングが開始されることが分かる。

図 3.4 に  $\text{LaAlSiO}_x$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜の 50 W 及び 300 W でのステージ温度 60 °C と 210 °C での比較を示す。

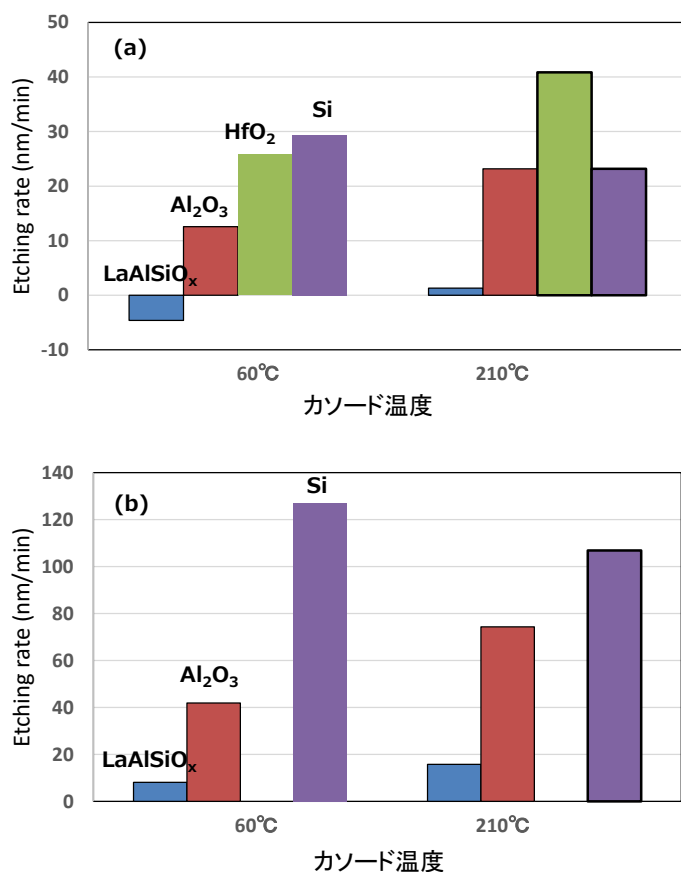


図 3.4 カソード温度 60 °C と 210 °C での  $\text{LaAlSiO}_x$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び Si 膜の  $\text{BCl}_3$  プラズマエッチングレート比較。バイアスパワー 50 W (a)、300 W (b)

50 W のバイアスパワーでは、 $\text{HfO}_2$  のエッチングレートはステージ温度を 60 °C から 210 °C とすると、26 nm/min から 41 nm/min へ増加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  も 13 nm/min から 24 nm/min へエッチングレートが増加した。 $\text{HfO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のエッチングはステージ温度の高温化により促進されることが分かる。ここで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜のエッチングレートは 30 W 以上のバイアスパワーでは 60 °C と比較して増加しているが、10 W 付近では 60 °C と同じく負のままでありエッチングが進行していない。これは、表 3.2 に示したように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の標準モル生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  と標準モルギブス自由エネルギー  $\Delta_f G^0$  は、 $\text{HfO}_2$  よりも大きな負の値を有しているため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{HfO}_2$  よりも安定であり、エッチングが進行するための Al と O の結合の切断には、温度増加のみでは不十分で、ある程度のイオンエネルギーが必要であることを示している。

一方、 $\text{LaAlSiO}_x$  の 50 W におけるエッチングレートも 60 °C から 210 °C へのステージ温度増加で増加したが、エッチングレートはわずか 1 nm/min と非常に低かった。一方 300 W のバイアスパワーでは、 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートは 16 nm/min と大きく増加し、高温化と高イオンエネルギー化の相乗効果でエッチングが劇的に促進されたことを意味している。安定な La と O の結合を切断するには高いイオンエネルギーが必要であり、また  $\text{LaCl}_3$  等の反応生成物の脱離の促進には高温化が効果的であることが示された。また、Si 膜のエッチングレートは高温化により 128 nm/min から 105 nm/min とやや減少した。50 W でも高温化による Si 膜エッチングレートの減少がみられているが、これらは高温化によりシリコン表面への塩素ラジカルの吸着が抑制されたためと考えられる。しかしながら、依然 Si 膜のエッチングレートは 100 nm/min 以上と大きく、高温化によっても  $\text{LaAlSiO}_x$  の Si 膜に対する選択比は 50 W では 0.05 であり、300 W でも 0.15 と低い。更なる ESC 高温化と高イオンエネルギー化で  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートと Si との選択比は向上できる可能性はあるが、現状の商業ベースのプラズマエッチング装置では、更なる高温化は難しく、また ICP 装置はカソードとアノード（チャ

ンバー壁) のカップリングが弱く高イオンエネルギー化が難しい。



### 3.3.4 結論

60°Cのカソード温度での  $\text{BCl}_3$  プラズマ用いた high-k エッチングでは、既存材料である  $\text{HfO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は高いエッチングレートが得られるのに対して、 $\text{LaAlSiO}_x$  膜のエッチングはほとんど進行しないことを明らかにした。バイアスパワーを高くすることでエッチングレートは増加するが、Si のエッチングレートの増加率が高く、 $\text{LaAlSiO}_x$  膜の Si 膜に対する選択比はわずか 0.06 程度しか得られなかった。また、カソード温度を高温(210°C)化し、反応性の増加と反応生成物の除去の促進を狙ったところ、 $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{LaAlSiO}_x$  膜のエッチングレートは増加した。しかしながら、 $\text{LaAlSiO}_x$  エッチングレートの増加率は  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と比較すると小さく、Si との選択比は 60°Cよりは増加したものの 0.15 程度に留まる結果となった。La と O 原子の結合は非常に安定であり、また La の塩化物の蒸気圧は非常に低いため、産業用のドライエッチング装置の高温上限領域である 200 °C程度の温度では、 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングは十分に促進されないことが明らかとなった。また、 $\text{BCl}_3$  プラズマによる Si のエッチングレートは、特にバイアスパワーが高い領域で高くなり、 $\text{LaAlSiO}_x$  と Si の選択比を得るのが困難であることが示された。これは、 $\text{BCl}_3$  ガスから解離した  $\text{BCl}_x$  により Si 上に堆積する  $\text{BCl}_x$  ポリマーが、十分なエッチング耐性及び厚さを有していないためと考えることができる。

本章で述べてきた通り、 $\text{LaAlSiO}_x$  膜に対しては、ICP 装置で 210°C以下のカソード温度での  $\text{BCl}_3$  プラズマ用いたエッチングでは十分なエッチングレートと Si に対する選択比が得られないことが明確に示された。

## 参考文献

- [1] Robertson, J. (2006). Rep. Prog. Phys. **69**, 327.
- [2] Ohmi, S., Kobayashi, C., Kashiwagi, I., Ohshima, C., Ishiwara, H., & Iwai, H. (2003). J. Electrochem. Soc. **150**, F134.
- [3] Suzuki, M., Yamaguchi, T., Fukushima, N., & Koyama, M. (2008). J. Appl. Phys. **103**, 034118.
- [4] Hirano, I., Morota, N., Akiyama, N., Yanagisawa, M., & Mitani, Y. (2011). Ext. Abstr. 58th Spring Meet. Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 26p-KW-3 [in Japanese].
- [5] Sha, L., & Chang, J. P. (2004). J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 88.
- [6] Chen, J., Yoo, W. J., Tan, Z. Y., Wang, Y., & Chan, D. S. H., (2004). J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1552.
- [7] Takahashi, K., Ono, K., & Setsuhara, Y. (2005). J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 1691.
- [8] Kitagawa, T., Nakamura, K., Osari, K., Takahashi, K., Ono, K., Oosawa, M., Hasaka, S., & Inoue, M. (2006). Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L297.
- [9] Hélot, M., Chevolleau, T., Vallier, L., Joubert, O., Blanquet, E., Pisch, A., Mangiagalli, P., & Lill, T. (2006). J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 30.
- [10] Takahashi, K., & Ono, K. (2006). J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 437.
- [11] Sungauer, E., Pargon, E., Mellhaoui, X., Ramos, R., Cunge, G., Vallier, L., Joubert, O., & Lill, T. (2007). J. Vac. Sci. Technol. B **25**, 1640.
- [12] Martin, L. M., Blom, H. O., & Chang, J. P. (2009). J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 217.
- [13] Shoeb, J., & Kushner, M. J. (2009). J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 1289.
- [14] Bodart, P., Cunge, G., Vallier, L., Joubert, O., & Lill, T. (2012). J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 020602.

- [15] Pelhos, K., Donnelly, V. M., Kornblit, A., Green, M. L., Van Dover, R. B., Manchanda, L., Hu, Y., Morris, M., & Bower, E. (2001). *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1361.
- [16] Sha, L., Cho, B. O., & Chang, J. P. (2002). *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1525.
- [17] Sha, L., & Chang, J. P. (2003). *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1915.
- [18] Kim, M., Min, N. K., Yun, S. J., Lee, H. W., Efremov, A., & Kwon, K. H. (2008). *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 344.
- [19] Yang, X., Kim, D. P., Um, D. S., Kim, G. H., & Kim, C. (2009). *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 821.
- [20] Lee, K. P., Jung, K. B., Singh, R. K., Pearton, S. J., Hobbs, C., Tobin, P. (2000). *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 1169.
- [21] Wise, R., Yan, W., Zhang, Y., Gani, N., Sun, N., Shen, M., & Lill, T. (2008). *Solid State Technol.* **51**, 18.
- [22] Dienelt, J., Zimmer, K., Bigl, F., & Höhne, R. (1999). *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2531.
- [23] Lide, D. R. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2006–2007). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed.
- [24] Banna, S., Agarwal, A., Tokashiki, K., Cho, H., Rauf, S., Todorow, V., Ramaswamy, K., Collins, K., Stout, P., Lee, J. Y., Yoon, J., Shin, K., Choi, S. J., Cho, H. S., Kim, H. J., Lee, C., & Lymberopoulos, D. (2009). *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37**, 1730.

## 第 4 章

$\text{C}_4\text{F}_8$  ガスプラズマを用いた対 Si 高選択比

$\text{LaAlSiO}_x$  膜エッチング

#### 4.1 はじめに

前章での ICP 装置を用いた  $\text{BCl}_3$  プラズマによる  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングでは、エッチングレートは高イオンエネルギー化で向上する傾向が得られた。しかしながら、Si 膜のエッチングレートとの選択比は低く、 $\text{BCl}_3$  プラズマを用いた加工では Si 膜上に十分な  $\text{BCl}_x$  ポリマーが形成できず、Si のエッチングを抑制できなかった。Si 膜との選択比を得る手段としては、1.4.4 節で述べたように  $\text{SiO}_2$  膜の加工においてフルオロカーボンプラズマを用いる手法が数多く研究され、また実際の半導体製造プロセスにおいても広く使用されている。[1-3] フルオロカーボン膜の堆積は一般にガス中のフッ素とカーボンの比である F/C 比とプラズマ中の解離度が支配的な因子となる。F/C の高い  $\text{CF}_4$  ガスは Si をエッチングしやすい F ラジカルを多く生成し  $\text{SiO}_2$  膜と Si 膜との選択比は取りにくい。そのため、F/C 比の低いガスほど  $\text{SiO}_2$  膜と Si 膜との選択比が取れる傾向がある。また、フルオロカーボンガスがプラズマ中で過剰解離となると、フッ素ラジカルの生成が顕著となり、Si のエッチングが進行し選択比は低下する。したがって、装置としては高プラズマ密度の ICP 装置ではなく、中密度の CCP 装置を用いた方が、フルオロカーボンガスの解離を抑制でき、Si 膜との選択比がとりやすい。また、CCP 装置はカソードとアノードのカップリング比が高く、ウエハを衝撃するイオンのエネルギーを高くしやすい。そのため、今回の実験においては CCP 装置を用いた。また、ガス系としては  $\text{SiO}_2$  膜と Si 膜との高選択加工の検討がなされている F/C 比が 2 である  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスと Ar ガスの混合ガスを用いた。

本章では安定な La と O の結合を切断するために、高イオンエネルギー印加可能な CCP エッチング装置を用いた  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスのプラズマの評価について説明する。4.3.1 節では  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマを用いた  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチング結果を示し、4.3.3 節ではフルオロカーボンポリマーの堆積を促すために、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマに  $\text{H}_2$  ガスを添加したエッチング結果について説明する。

## 4.2 実験の詳細

実験は 300 mm 口径の Si(001)ウエハを用いて、図 4.2 に示すような二周波重畳 CCP(Capacitively Coupled plasma)エッチング装置で実施した。[4] プラズマ生成用として 100 MHz、バイアス電源として 13.56 MHz がカソードに印加されている。

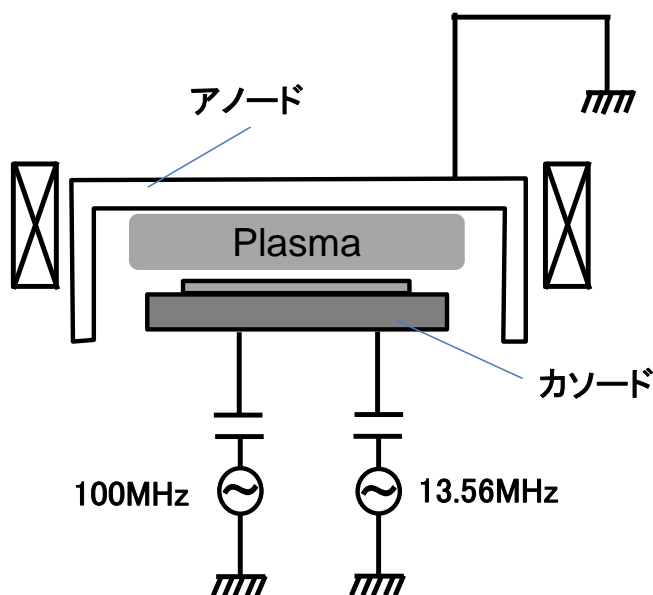


図 4.2 本実験で用いた二周波重畳 CCP 装置の模式

カソード上には ESC(Electric Statics Chuck)が搭載され、ウエハを静電吸着する。また、ウエハと ESC 間には熱伝導率向上のため、He (Back He) を流している。またカソードは、ヒータと外部チラー用いた冷媒循環によりコントロールし、実験には 40°C となるようにカソードを温調している。100 MHz パワーは 1000 W に固定し、圧力は 10 mTorr、 $C_4F_8/Ar$ 、 $C_4F_8/Ar/H_2$ 、 $BCl_3$ 、Ar ガス用い、バイアスパワーを変化させている。また、サンプルは  $LaAlSiO_x$  膜、poly-Si のブランケット膜を用い、それぞれの膜厚は 15 nm, 200 nm であり、エッチング前後の膜厚はエリプソメトリ方式の膜厚測定器を用いて計測した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 $C_4F_8$ /Ar プラズマにおけるエッチング速度と対 Si 選択比

図 4.3(a)に  $BCl_3$  プラズマ用いた  $LaAlSiO_x$  と Si 膜のエッチングレート及び(b)に  $C_4F_8$ /Ar プラズマ用いた  $LaAlSiO_x$  と Si 膜のエッチングレートと Ar プラズマを用いた  $LaAlSiO_x$  膜のエッチングレートのバイアスパワー依存性を示す。

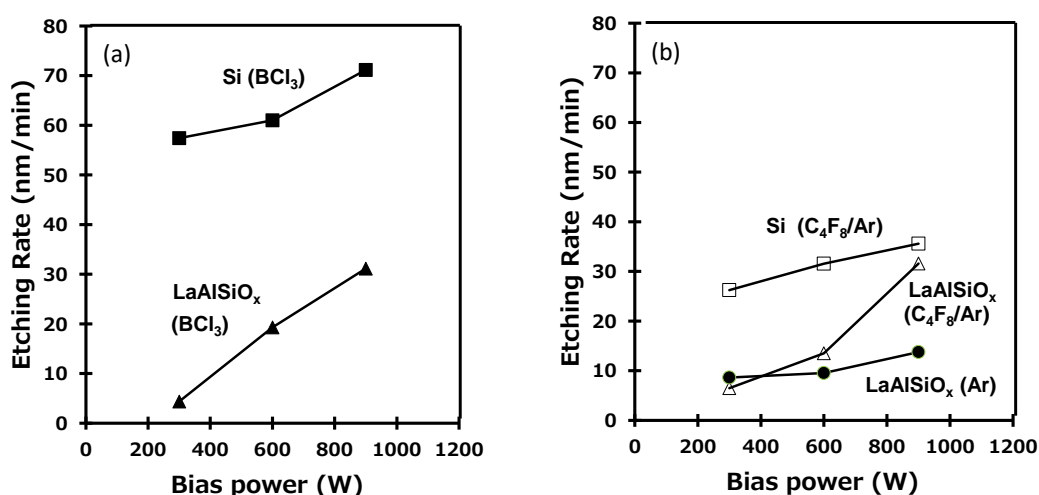


図 4.3  $BCl_3$  プラズマ用いた  $LaAlSiO_x$  と Si 膜のエッチングレート (a) 及び  $C_4F_8$ /Ar プラズマ用いた  $LaAlSiO_x$  と Si 膜のエッチングレート、Ar プラズマを用いた  $LaAlSiO_x$  膜のエッチングレート(b) のバイアスパワー依存性

$C_4F_8$ /Ar プラズマにおいてバイアスパワーを 300 W から 900 W へ上げると、 $LaAlSiO_x$  膜のエッチングレートは 4 nm/min から 31 nm/min へ大幅に増加する。また、 $BCl_3$  プラズマ用いた  $LaAlSiO_x$  膜のエッチングレートも 4 nm/min から 31 nm/min へ大幅に増加していた。 $C_4F_8$ /Ar プラズマを用いた場合も、 $BCl_3$  プラズマ用いた場合も  $LaAlSiO_x$  膜のエッチングレートはイオンエネルギーの増加で促進されることが示され、また 300W でのエッチングレートは Ar プラズマと  $C_4F_8$ /Ar プラズマ、 $BCl_3$  プラズマではほ

ば同じであるのに対して、900 W では Ar プラズマのエッチングレートに比べて、 $C_4F_8$  /Ar プラズマ、 $BCl_3$  プラズマのエッチングレートは高く、それぞれ 2.2 倍と 2.3 倍であった。この結果は、 $C_4F_8$ /Ar プラズマ、 $BCl_3$  プラズマのエッチングは、物理スパッタリングではなく化学的作用との相乗効果がみられるイオンアシストエッチング反応が起こっており、さらに高イオンエネルギー領域で顕著であることが示唆された。イオンエネルギーが低い 300 W の場合の  $C_4F_8$ /Ar プラズマ、 $BCl_3$  プラズマのエッチング機構は、Ar プラズマと同じく、入射イオンのエネルギーにより表面付近の構成原子が物理的に弾き飛ばされるスパッタリングと考えられる。一方、高イオンエネルギーである 900 W の場合は、入射イオンにより金属と酸素の結合が切断され、その後金属はハロゲン化物として脱離し、酸素はカーボン及びホウ素を含む反応生成物として除去されたと考えられる。すなわち、金属と酸素の結合を切断するためには高いイオンエネルギーが効果的であることが示唆される。また、表 3.1 に示したように  $LaF_3$  の沸点は  $2327\text{ }^{\circ}\text{C}$  であり、 $LaCl_3$  では  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  である。したがって、蒸気圧からは塩素系ガスと比較してフッ素系ガスではエッチングレートが低いことが予想されるが、 $C_4F_8$ /Ar プラズマ、 $BCl_3$  プラズマのエッチングレート差は、今回の実験条件の範囲内では小さかった。この結果については、カーボンとホウ素の酸素の引き抜き効果の差や、入射イオンと被エッチング材料における化学的な反応を伴うケミカルスパッタリングの差など様々な要因が考えられるが明確ではない。

図 4.4 にバイアスパワー 900 W での  $BCl_3$  プラズマと  $C_4F_8$  /Ar プラズマの  $LaAlSiO_x$  膜のエッチングレートと Si 膜のエッチングレート及び  $LaAlSiO_x$  膜の Si 膜に対するエッチング選択比を示す。



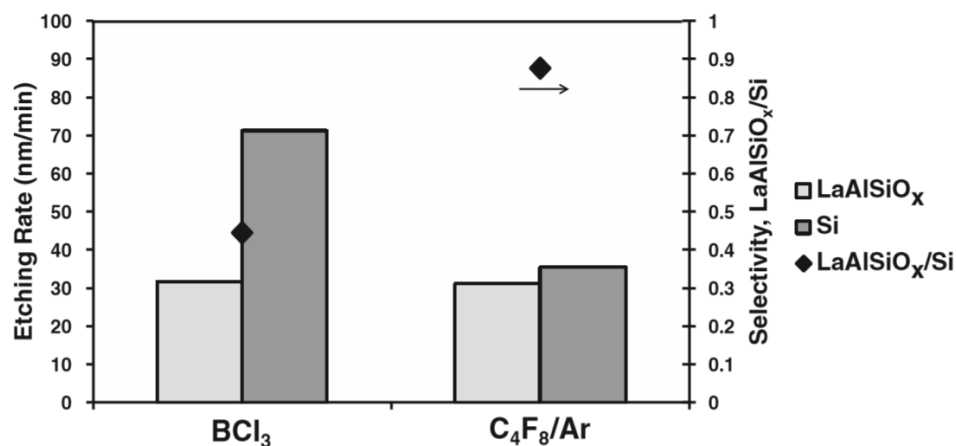


図 4.4 バイアスパワー900W における BCl<sub>3</sub> プラズマと C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマの LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレート、Si 膜のエッチングレート及び LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜に対するエッチング選択比

結果として、BCl<sub>3</sub> プラズマでの LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜に対する選択比は 0.44 であるのに対して、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマの LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜に対する選択比は 0.88 であることが示された。これは LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレートは BCl<sub>3</sub> プラズマと C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ共にほぼ同じであるのに対して、シリコンのエッチングレートは C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマでほぼ半減しており、フルオロカーボン膜が Si 膜上に堆積し、Si 膜のエッチングを抑制していると考えられる。また、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングメカニズムについては、まず高エネルギーのイオンが安定な金属と酸素の結合を切断し、酸素原子は揮発性の CO、CO<sub>2</sub> もしくは O、O<sub>2</sub> として脱離し、残った金属はフッ素と反応し金属フッ化物として脱離する。LaF<sub>3</sub> の沸点は 2327°C と高いが脱離し、これら 2 つの効果によって LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングが促進されたと考えられる。

### 4.3.2 SiO<sub>2</sub>エッチングにおける H<sub>2</sub> 添加効果

SiO<sub>2</sub> 膜の Si 膜に対する選択エッチングにおいて、フルオロカーボンガスに H<sub>2</sub> ガスを添加する効果は良く理解されている。[5-11] プラズマあるいはフルオロカーボンポリマー中のフッ素を水素が HF の形でスカベンジする。高い C/F 比のポリマーが Si 膜上に堆積することで、カーボン比率が高い、高 C/F 比のフルオロカーボンポリマーによって高いエッチング耐性がもたらされる。図 4.5 に同じフルオロカーボン膜厚の場合の、フルオロカーボン膜中の C/F 比とエッチングレートの模式図を示す。詳細は Matsui らによって高 C/F 比のフルオロカーボンポリマーではエッチングが抑制されていることが示されている。[12]

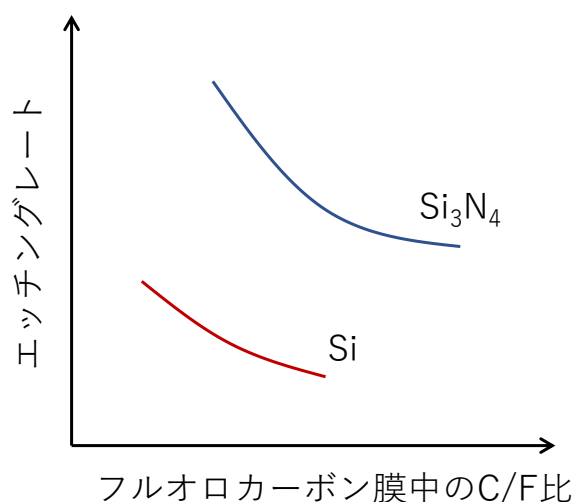


図 4.5 フルオロカーボン膜中の C/F 比とエッチングレートの模式図

SiO<sub>2</sub> 膜の Si 膜との類推から、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜の系でも H<sub>2</sub> 添加によって Si 膜のエッチングが抑制されることが期待される。また、水素は LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングも促進することが期待される。2-2 節で説明したように、イオンエネルギーの分布関数におけるエネルギーの分布幅は次式で与えられる。

$$\Delta\varepsilon = \frac{2eV_{RF}}{3\omega d} \left( \frac{2\varepsilon}{m_i} \right)^{1/2} \quad (2-6)$$

この式から分かるようにエネルギーの分布幅  $\Delta\varepsilon$  はイオンの質量  $m_i$  の平方根に反比例する。これは、図 4.6 に示すように重いイオンのイオンエネルギーの分布幅は狭く、軽いイオンは広いことを意味している。水素イオンは最も質量が小さいため、同じバイアス周波数で比較するとイオンエネルギーの分布幅が大きく、イオンエネルギー分布関数に高イオンエネルギーが比率が大きい分布になることが予想される。[12] また、水素イオンはイオン半径が小さいため、同じイオンエネルギーで比較すると平均投影飛程 (projected range) が深く、膜中奥深く迄侵入する。[13] したがって、安定な金属と酸素の結合を効率的に切断することで、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングを促進する可能性がある。

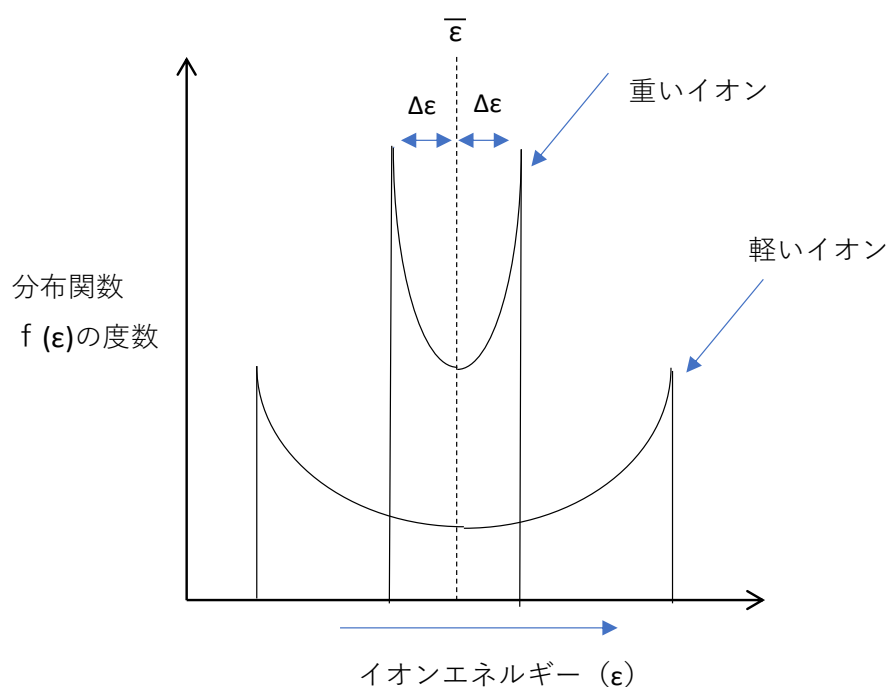


図4.6 イオンの質量の平方根に反比例してイオンエネルギー分布幅  $\Delta\varepsilon$  が変化する模式図

#### 4.3.3 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/H<sub>2</sub> プラズマにおけるエッチング速度と対 Si 選択比

図 4.7 に C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar / H<sub>2</sub> プラズマ用いた場合の、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜と Si 膜のエッチングレートと H<sub>2</sub> 流量比率依存性と、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜に対する選択比を示す。

LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレートは H<sub>2</sub> 流量分圧増加に伴い増大し、13% で最大値をとった。一方、Si のエッチングレートは H<sub>2</sub> 流量比率増加に伴い減少し、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜に対する選択比は著しく増加し、H<sub>2</sub> 流量比率 13% で 6.7 に達した。この高選択エッチングメカニズムを理解するため、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマと C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar / H<sub>2</sub> プラズマエッチング (H<sub>2</sub> 比率 13%) 後の、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜と Si 膜の表面を XPS にて観察した。

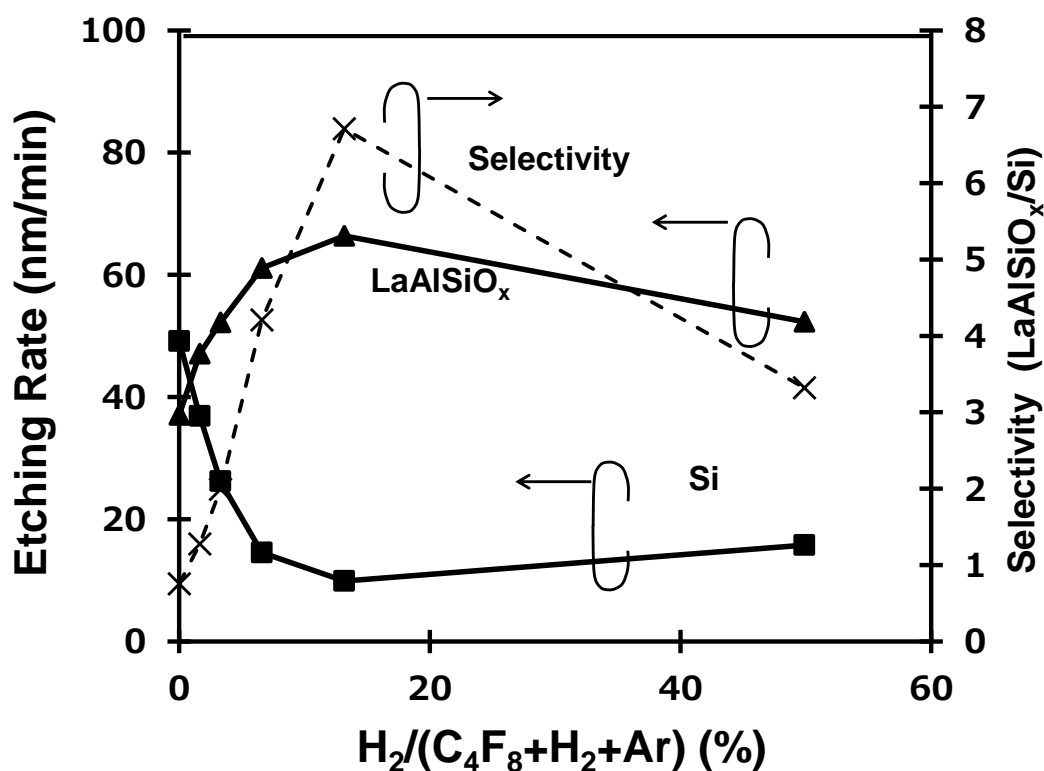


図 4.7 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar / H<sub>2</sub> プラズマ用いた LaAlSiO<sub>x</sub> 膜と Si 膜のエッチングレートと H<sub>2</sub> 流量比率依存性と LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜に対する選択比

図 4.8 に (a) LaAlSiO<sub>x</sub> 膜と (b) Si 膜表面の XPS 分析による元素組成比結果を示す。LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の表面元素組成比中の LaAlSiO<sub>x</sub> 基板由来の元素 (La+Al+Si+O) の比率は C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマに比べて C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar / H<sub>2</sub> プラズマでは著しく増加しており、カーボン及びフッ素比率は低下している。これは LaAlSiO<sub>x</sub> 膜上のフルオロカーボン膜が H<sub>2</sub> 添加により減少していることを示している。一方、図 4.8(b) の Si 上の元素組成比からは、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマに比べて C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar / H<sub>2</sub> プラズマで基板 Si 比率が低下、カーボン比率の増加がみられる。これは、H<sub>2</sub> 添加により、Si 表面上にフルオロカーボン膜が厚く堆積し、且つカーボンリッチなフルオロカーボン膜が形成されたことを示している。したがって、Si のエッチングレートが抑制されたと考えられる。

図 4.9 に LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレートと XPS 分析から得られた LaAlSiO<sub>x</sub> 表面の LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の構成元素である La+Al+Si+O 元素中の O 元素比率を示す。

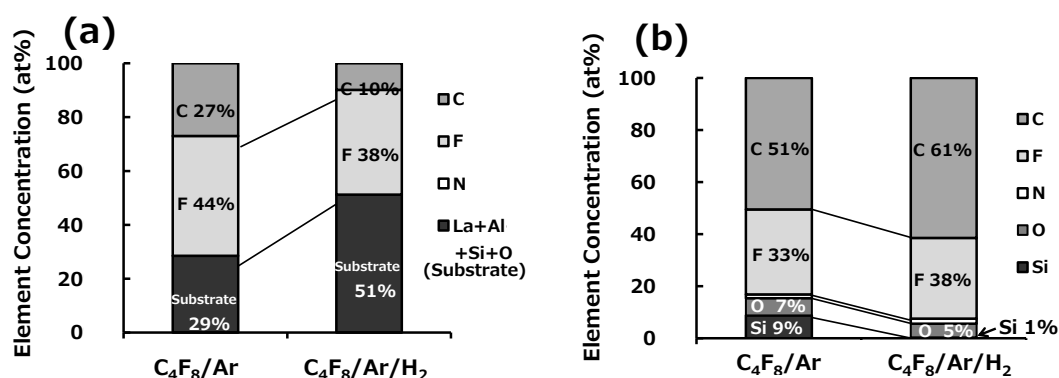


図 4.8 (a) LaAlSiO<sub>x</sub> 膜 (b) Si 膜表面の XPS 分析による元素組成比結果

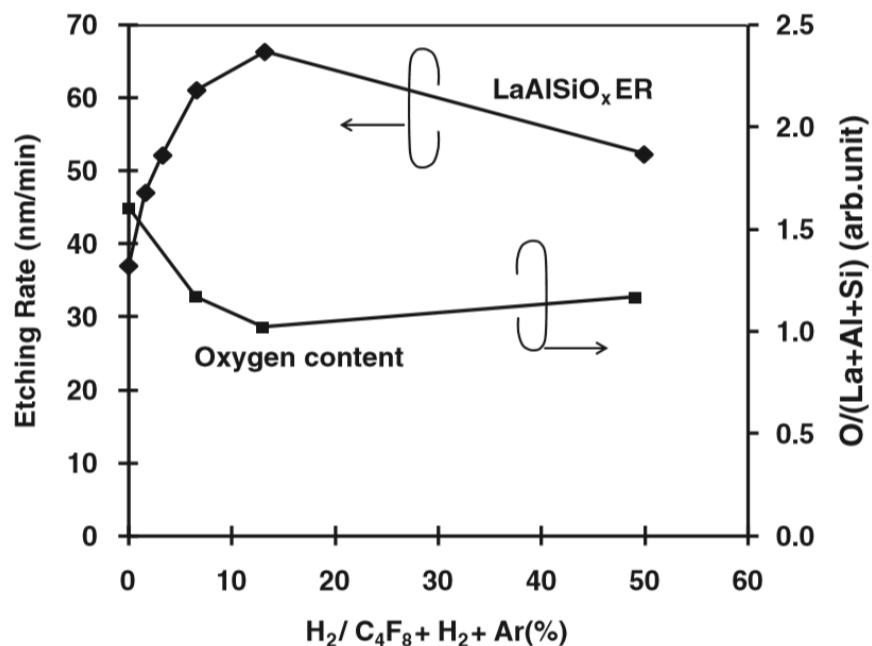


図 4.9 LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレートと XPS 分析から得られた LaAlSiO<sub>x</sub> 表面の La+Al+Si+O 元素中の O 元素比率

結果として、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜表面の O 元素比率は、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレートと逆の相関を持ち、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレートが最も高くなった H<sub>2</sub> 添加比率 13% で最も低い値を示した。これは、図 4.9 で示されたように、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜上のカーボンの比率は H<sub>2</sub> 添加（比率 13%）にて、27% から 10% へ大きく減少したことと関係している。すなわち、図 4.9 にて H<sub>2</sub> 添加にてカーボンが減少したのは、水素が LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の安定な金属-酸素結合を切断することにより、膜中の酸素とフルオロカーボン膜中のカーボンが結びつき、CO もしくは CO<sub>2</sub> の形でカーボンの消費が進んだためと考えられる。結果として、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜上のフルオロカーボン膜の膜厚は薄くなり、またフルオロカーボン膜の C/F 比が減少したことで、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングがさらに促進された。

#### 4.3.4 H<sub>2</sub>添加効果と高選択エッチングモデル

次に、LaAlSiO<sub>x</sub>膜のエッチングレートがH<sub>2</sub>添加により増加した効果を検証するため、①C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ ②H<sub>2</sub> プラズマ ③H<sub>2</sub> プラズマ照射後 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ ④C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar /H<sub>2</sub> プラズマ照射による LaAlSiO<sub>x</sub>のエッチング量を検討した。図 4.10 にそれらの結果を示す。

バイアスパワーは 1200 W で加工時間はそれぞれ 5 sec である。圧力は 20 mTorr でガス流量は C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar=25/400 sccm 、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/H<sub>2</sub>=18/351/56 sccm と総流量は一定としている。また、H<sub>2</sub> プラズマにおける H<sub>2</sub>流量は C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar 及び C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/H<sub>2</sub>総流量 425sccm に近い装置流量設定最大の 373 sccm を用いている。まず、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマではエッチング量が 2nm である。次に H<sub>2</sub> プラズマだけでは、ほとんどエッチングされていない。さらに、H<sub>2</sub>プラズマを照射した後に C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマを照射した場合は LaAlSiO<sub>x</sub>膜のエッチング量は 6.6nm へ増加し、これは C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar /H<sub>2</sub> プラズマでのエッチング量とほぼ同程度である。この結果から、H<sub>2</sub>プラズマ照射では LaAlSiO<sub>x</sub>膜自体はエッチングされないものの、水素が膜中へ侵入し強固な金属-酸素結合を切断し、その後の C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ照射によって、酸素が脱離すると同時にフッ化物として金属原子が脱離し、エッチングが促進された。

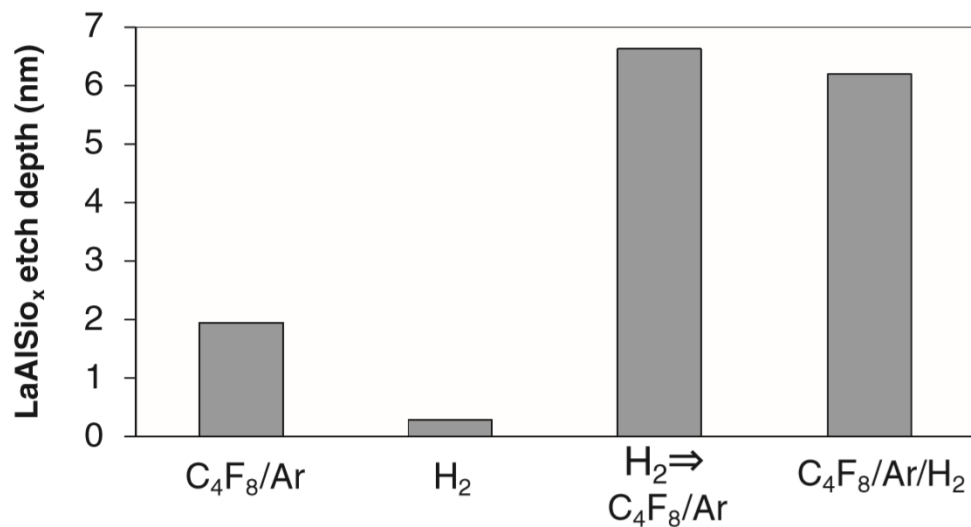
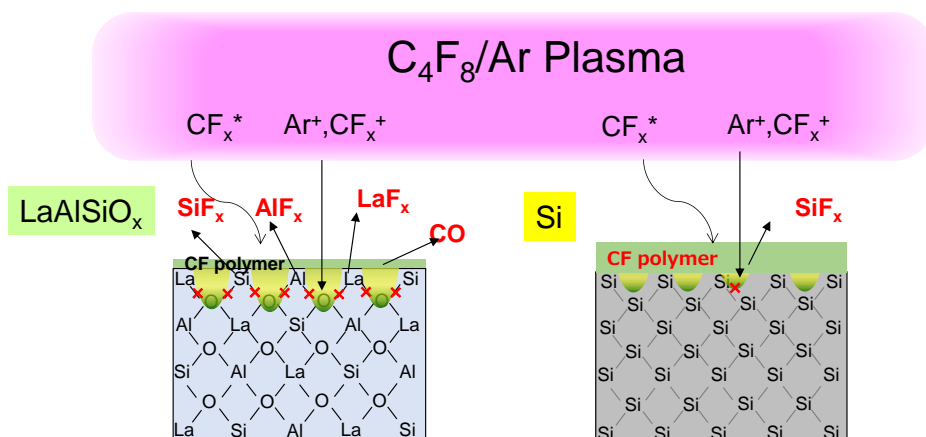


図 4.10 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ、H<sub>2</sub> プラズマ、H<sub>2</sub> プラズマ照射後 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ及び C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar /H<sub>2</sub> プラズマ照射による LaAlSiO<sub>x</sub> のエッチング量

図 4.11 に(a) C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ、(b) C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar /H<sub>2</sub> プラズマにおける LaAlSiO<sub>x</sub> 膜と Si 膜のエッチングモデルを示す。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar /H<sub>2</sub> プラズマでは、水素による金属-酸素結合を切断と、酸素の脱離とフッ化物として金属原子の脱離が同時に起こり、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜のエッチングレートが増加する。一方、シリコン膜上には水素によるカーボンリッチなフルオロカーボン膜が堆積しエッチングを抑制することで、LaAlSiO<sub>x</sub> 膜の Si 膜に対する高選択比エッチングが実現された。



(a)



(b)

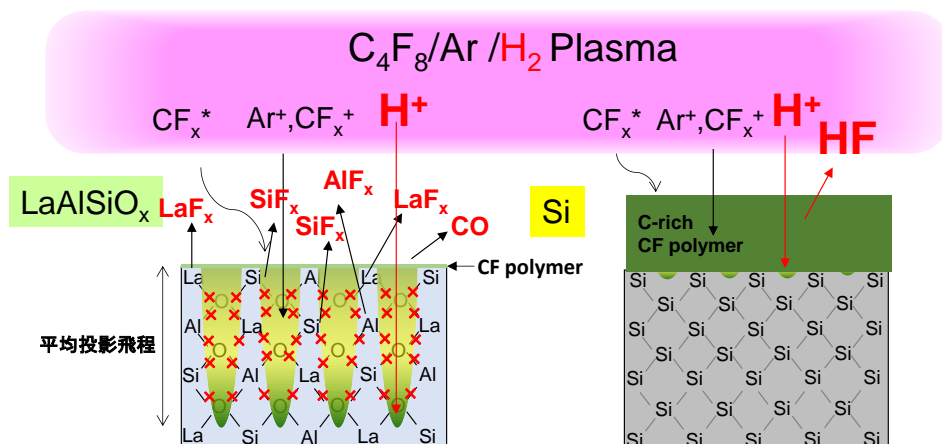


図 4.11 (a)  $C_4F_8/Ar$  プラズマ (b)  $C_4F_8/Ar/H_2$  プラズマにおける  $LaAlSiO_x$  膜と  $Si$  膜のエッチングモデル

#### 4.4 結論

$\text{BCl}_3$  ケミストリーでは、 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングには高イオンエネルギーが必要であり、併せて Si との選択比を得るためには Si 上へ十分な保護膜を形成する必要がある。本章では高イオンエネルギーが印加可能な CCP 装置と Si へのフルオロカーボンの堆積が期待される  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマを組み合わせた評価を実施した。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマでの高イオンエネルギーのエッチングによって、 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートは大幅に増加する。また Si のエッチングもフルオロカーボン膜の堆積により  $\text{BCl}_3$  ガスと比較すると抑制され、選択比は 0.88 まで改善した。

次に、更なる改善を目的として  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマへの  $\text{H}_2$  ガスの添加を検討した。フルオロカーボンへの  $\text{H}_2$  添加は  $\text{SiO}_2$  膜の加工において広く検討されている。Si 上に厚いフルオロカーボン膜が形成されることで、Si のエッチングを阻害し抑制する効果が知られていた。 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングに  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{H}_2$  プラズマを適用したところ、Si エッチングの抑制効果は  $\text{SiO}_2$  膜での加工検討と同様に確認された。非常に重要な結果として  $\text{H}_2$  添加により  $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートが増加することが判明した。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{H}_2$  プラズマを同時照射せず、 $\text{H}_2$  プラズマと  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマの切り分け評価を実施した結果、 $\text{H}_2$  プラズマのみでは  $\text{LaAlSiO}_x$  膜のエッチングは進行せず、 $\text{H}_2$  プラズマ照射後に  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマを照射する時のみ、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマと比較してエッチングレートが大幅に増加し、このエッチング量は  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{H}_2$  プラズマのエッチング量とほぼ同じであった。すなわち、 $\text{H}_2$  プラズマの  $\text{LaAlSiO}_x$  膜の改質が原因でエッチングが促進されることが示唆された。この改質には、高イオンエネルギーの  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2^+$ 、 $\text{H}_3^+$  イオンにより、構造的に安定で、またハロゲンの反応生成物の蒸気圧が低いことから難エッチング材料と考えられていた  $\text{LaAlSiO}_x$  膜のエッチングに対して、安定な La と O の結合が切断には  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマへの  $\text{H}_2$  添加が非常に有効に働き、 $\text{H}_2$  分圧 13% では、Si との選択比として 6.7 が得られ、Si のエッチングレートを低く保ち  $\text{LaAlSiO}_x$  膜の Si との高選

択比をもつエッチングが実現された。

## 参考文献

- [1] Matsui, M., Tatsumi, T., & Sekine, M. (2001). J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 1282.
- [2] Li, X., Hua, X., Ling, L., Oehrleinc, G. S., Barela, M., & Anderson, H. M. (2002). J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 2052.
- [3] Li, X., Ling, L., Hua, X., Fukasawa, M., Oehrleinc, G. S., Barela, M., & Anderson, H. M. (2003). J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 284.
- [4] Kikutani, K., Ohashi, T., Kojima, A., Sakai, I., Abe, J., Hayashi, H., Ui, A., & Ohiwa, T. (2008). Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8026.
- [5] Coburn, J. W. (1979). J. Appl. Phys. **50**, 5210.
- [6] Oehrlein, G. S., & Williams, H. L., (1987). J. Appl. Phys. **62**, 662.
- [7] Kubota, K., Matsumoto, H., Shindo, H., Shingubara, H., & Horiike, Y. (1995). Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2119.
- [8] Doh, H., Kim, J. H., Whang, K. W., & Lee, S. H. (1996). J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1088.
- [9] Marra, D. C., & Aydil, E. S. (1997). J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 2508.
- [10] Lee, H. J., Motomura, H., & Tachibana, K. (1998). Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4522.
- [11] Akmoto, T., Furuoya, S., Harashima, K., & Ikawa, E. (1993). Proc. Dry Process Symp., p. 91.
- [12] Benoit-Cattin P. & Bernard, L.-C. (1968). J. Appl. Phys. **39**, 5723.
- [13] Oehrlein, G. S., Tromp, R. M., Tsang, J. C., Lee, Y. H., & Petrillo, E. J. (1985). J. Electrochem. Soc. **132**, 1441.

## 第 5 章

### Cl<sub>2</sub> プラズマ用いた Ag 膜のエッチング検討と 表面ラフネス発生解析

## 5.1 はじめに

デバイスの微細化に伴い、集積回路の規模が増すと、長配線を伝搬する信号の伝達遅延が深刻化している。信号の伝達遅延は、配線抵抗 (R) 及び配線間容量 (C) 増加による RC delay が主要因で、配線やビアといったインターコネクトの抵抗増加がその一つの理由である。[1,2] インターコネクトの材料には、Al や Cu が広く使用される。銀 (Ag) は全てのメタルの中で最も低い抵抗率を持ち、将来のインターコネクト向け金属として有望な材料である。[1-4] また、Ag の仕事関数は 4.2 eV 程度とシリコンの伝導帯端 (4.05 eV) に近く、Dual メタルゲートにおける NMOS 材料の候補の一つであり、また絶縁膜中での特徴的な挙動から抵抗変化メモリの抵抗層での検討等も行われている。このように、Ag は様々な特性を備え、半導体材料として有望でありながら、熱アニール時に凝集を起こしやすい材料として報告されている。[5-7] 銀は凝集エネルギー (Cohesive Energy) が低いため、凝集状態で安定化しやすく、温度の増加により表面拡散が促進される結果、表面ラフネスやボイドの形成を引き起こし、最終的には粒状態での凝集が発生する。[7] Ag は難エッチング材料である。Ag とハロゲンとの反応生成物は蒸気圧が低く、沸点は AgF で 1159 °C、AgCl で 1547 °C である。[8] 例えば、シリコン化合物の沸点は SiF<sub>4</sub> が -86 °C、SiCl<sub>4</sub> が 57 °C であり、アルミでは AlCl<sub>3</sub> が 180 °C であり、Ag の化合物の沸点は非常に高いことが分かる。蒸気圧が低いため、ウエハ表面やチャンバーに残渣が形成しやすい。

Ag を微細加工するにはドライエッチングの適用が必要である。これまで報告されている Ag のエッチングに関する研究例はほとんどない。非ハロゲン系のエッチングになるが、O<sub>2</sub> ガスを使ったプラズマエッチングが報告されている。これらの報告結果は Ag 表面には酸化された層ができ、下層の酸化されていない Ag 層界面との間で膜剥がれや、クラックの発生が示されている。[9-11] また、H<sub>2</sub> プラズマを用いた評価も報告されている。[12,13] ハロゲン系のエッチングでは Cl<sub>2</sub> や F 系のエッチングの報告がある。こ

れらは塩化やフッ化した改質層を薬液で除去する二段階でのエッチングの組み合わせが主体であり、エッチングのメカニズムや凝集性について着目した報告はほとんどなかった。[11, 14-20] 本研究では、塩素系の  $\text{Cl}_2$  とフッ素系の  $\text{CF}_4$  プラズマを用いた Ag のエッチングの比較検討を、表面ラフネス及び凝集性に着目して行った。

まず、表面ラフネスが大気暴露によって発生する影響を明らかにするために、プラズマビームシステムを用いて、 $\text{Cl}_2$  プラズマ照射後大気解放前のに In-situ での表面状態観察を XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) と AFM (Atomic force microscopy) を用いて行った。次に CCP エッチング装置で  $\text{Cl}_2$  プラズマを用いてステージ温度とバイアスパワーの影響を評価した。これらの結果について本章で述べる。また第 6 章では  $\text{CF}_4$  プラズマを用いた評価と SIMS (secondary ion mass spectrometry) を用いた Ag 膜中のフッ素と塩素元素の比較について述べ、Ag 凝集粒形成のメカニズムを考察する。

## 5.2 実験の詳細

本実験では、エッチング特性評価用に二周波重畳型の容量結合型プラズマ（CCP）装置と、In-situ 表面解析向けにプラズマビーム装置の 2 種類の装置を用いている。図 5.1 に実験に用いた 2 周波重畳型の容量結合型プラズマ装置を示す。[21]

プラズマ生成用として 100 MHz、イオンエネルギー制御用として 13.56 MHz を搭載している。実験では 100 MHz パワーを 500 W に固定し、13.56 MHz パワーを 200 W から 1800 W まで変化させ、イオンエネルギーの依存性を確認した。また、エッチングガスは  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  の混合ガスを用いて、 $\text{Cl}_2$  ガスの分圧は 15 % に固定し、圧力は 8 mTorr とした。また、静電チャック（ESC）を搭載したカソードの温度は外部チラーを用いて温調された冷媒を循環することで、25 °C から 60 °C に制御し、エッチング時間は実験用途により 10 s もしくは 30 s とした。

次にプラズマビーム装置を図 5.2 に示す。[22] プラズマビーム装置は ICP 型の 13.56 MHz の電源を備えたプラズマ源を持ち、プラズマからイオンを引き出し所望のエネルギーに加速して処理基板に照射する。また、ファラデーカップによりイオン電流値を測定した。プラズマ照射後、処理基板は真空搬送にて XPS チャンバーに搬送し In-situ XPS 測定が可能である。また処理基板を内部に固定し搬送することが可能な真空 pod 用の

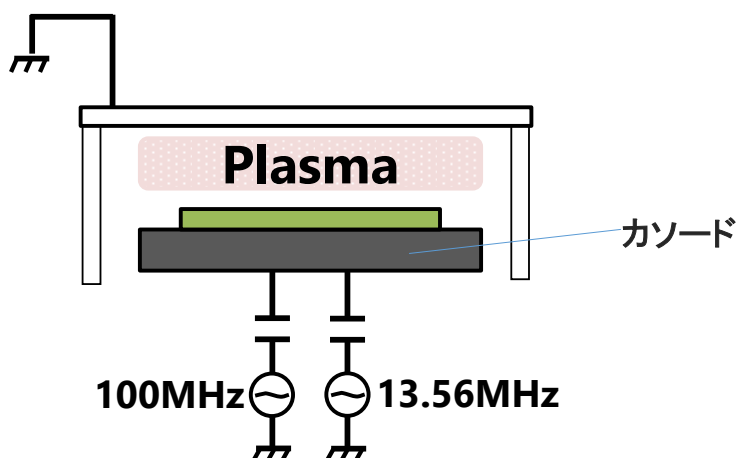


図 5.1 二周波 CCP 装置の概略図



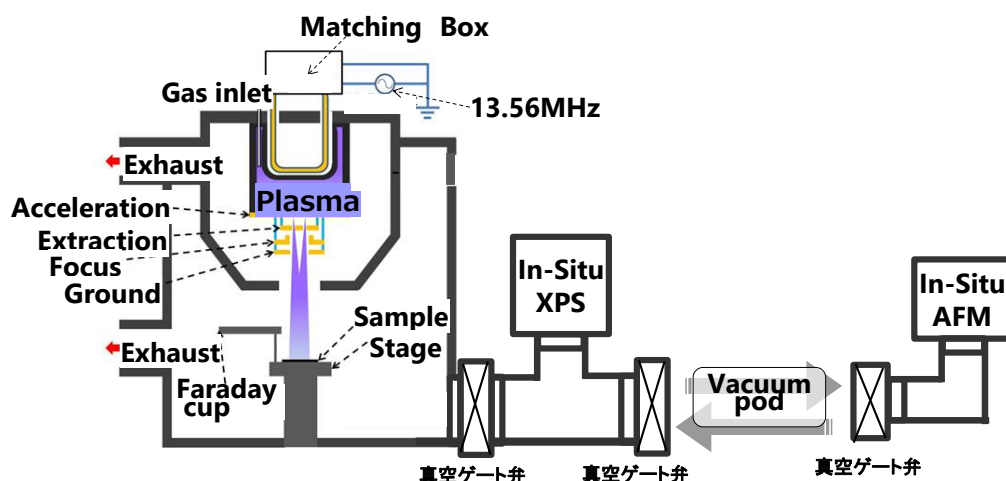


図 5.2 プラズマビーム装置の概略図

ポートを設け、真空 pod により実験室内の別の場所に設置されるシステムに搬送して大気に触れず AFM(Atomic scope microscopy)による表面観察が可能である。

また、プラズマ照射前には、XPS チャンバー内の Ar イオン銃を用いて Ag 膜表面の自然酸化膜層を除去している。プラズマビーム装置の実験において、プラズマ生成用の ICP パワーは 500 W とし、イオンエネルギーは 250 V に固定した。また、イオンのドーズ量は  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  であるが、これはエッチング特性の評価に用いた CCP チャンバーにおけるイオンドーズ量と同じオーダーである。ステージ温度は 25 °C とした。また、ラジカルとイオンの比率は、本プラズマビーム装置では 1 ～ 10 と見積もられ、[22] CCP チャンバーでは 10 ～ 50 と見積もられる。また、実験には、シリコン(100)ウエハ上に膜厚 10 nm の TiN 層を形成し、その上に膜厚 100 nm の Ag 層を形成したブランケット膜のサンプルを用いた。Ag 表面及びエッチング深さの観察には SEM(Scanning Electron Microscopy) を用いた。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 $\text{Cl}_2$ プラズマビーム用いた In-situ 表面解析

図 5.3 に Pristine Ag 膜と CCP チャンバーを用いた  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  プラズマ照射後の Ag 膜の、SEM 観察による断面と傾斜画像を示す。ステージ温度は 25 °C で、バイアスパワーは 600 W、エッチング時間は 30 s である。この結果から明らかなように、 $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  照射後は非常に大きな表面荒れが発生している。

そこで、この表面荒れが何に起因し、いつ形成されたかを明らかにするため、プラズマビーム装置を用いた in-situ 及び大気解放後 (ex-situ) での XPS 及び AFM での表面観察を実施した。

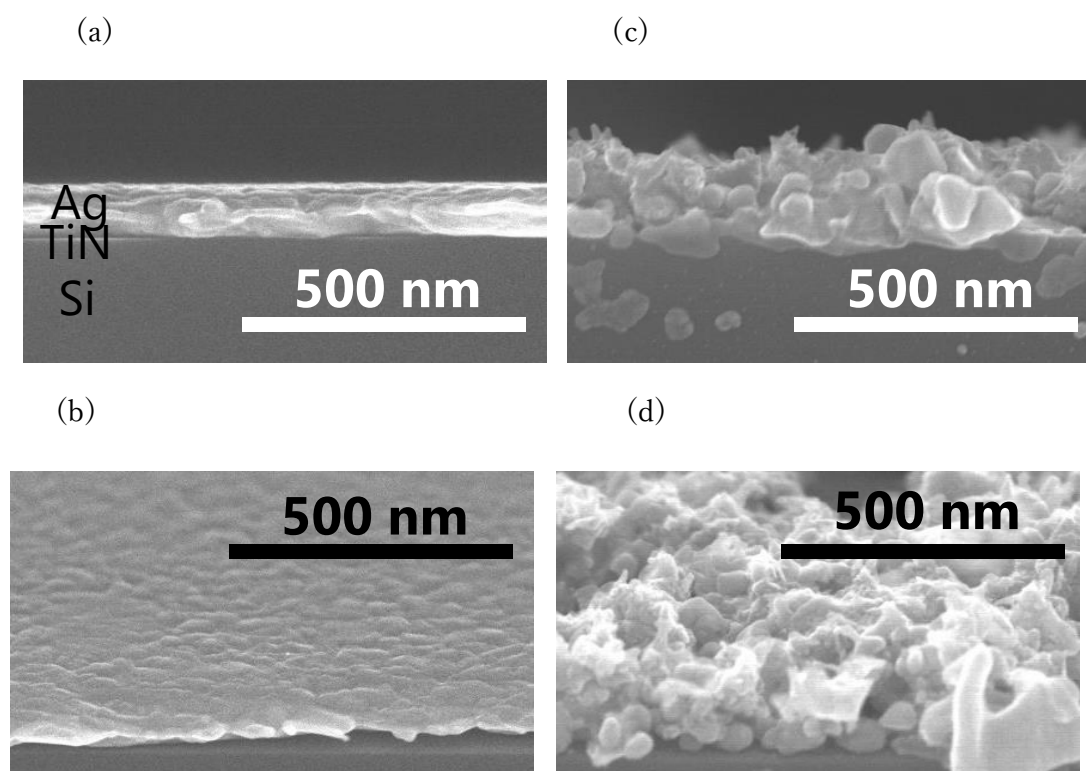


図 5.3 (a, b) Pristine Ag 膜表面と (c, d) CCP 装置を用いた  $\text{Cl}_2$  プラズマエッチング後の Ag 膜表面の SEM 画像

図 5.4 に Ag 3d narrow XPS スペクトルと、図 5.5 にを示す Cl<sub>2</sub> プラズマビーム照射前と照射後の XPS による元素組成比を示す

Cl<sub>2</sub> プラズマビームは照射後は大気暴露前の in-situ XPS 測定と、プラズマビームチャンバーから取り出し、一日放置した後の大気暴露後の ex-situ XPS 測定を実施した。XPS の結果は、Cl<sub>2</sub> プラズマビーム照射後に AgCl が形成していることを示している。また、大気暴露後は若干表面が酸化している様子が確認された。大気暴露前と大気暴露後の Ag と Cl の元素濃度は、それぞれ 49 %と 41 %、46 %と 39 %であり、どちらも Ag の濃度が Cl の濃度と比較してやや高くなっている。これは Cl<sub>2</sub> プラズマビーム照射後の表面荒れによる凝集粒の外側は AgCl が形成されているが、コアの部分には少量の Ag が残っていることを示している。

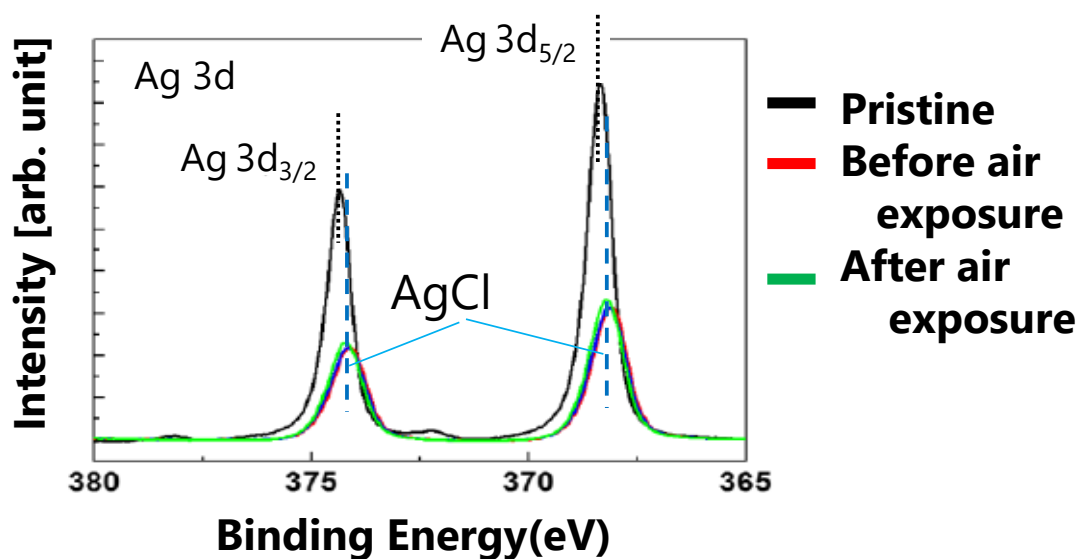


図 5.4 Cl<sub>2</sub> プラズマビーム照射前及び、照射後大気暴露前後の XPS Ag3d スペクトル

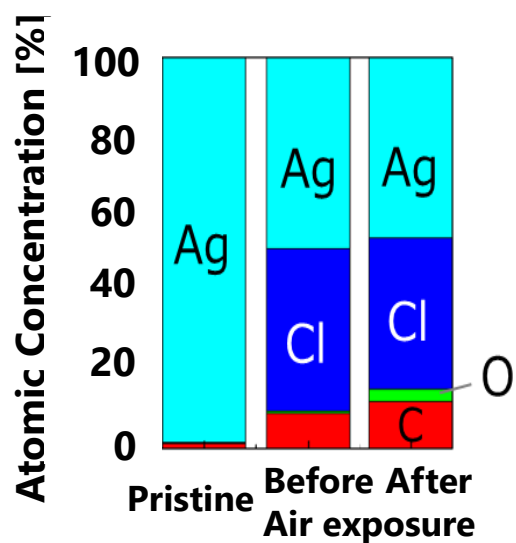


図 5.5  $\text{Cl}_2$  プラズマビーム照射前及び、照射後大気暴露前後の XPS による元素組成比

表 5.1 に  $\text{Cl}_2$  プラズマビーム照射前と照射後大気暴露前後の AFM( atomic force microscope)測定し、スキャン範囲とポイント数の表面高さデータから自乗平均面粗さ (RMS : root mean square) を求めた。

大気暴露後の ex-situ AFM の測定は XPS と同じく 1 日放置した後で実施した。結果、 $\text{Cl}_2$  プラズマビーム照射後の Ag 表面の RMS は大気暴露前にすでに 27.3 nm へ増加していた。これは、Ag 表面の荒れが大気暴露前に既に発生しており、AgCl の形成及び表面荒れは大気暴露の影響ではないことを示唆している。大気暴露後の RMS が大気暴露

表 5.1  $\text{Cl}_2$  プラズマビーム照射前及び、照射後大気暴露前後の AFM による RMS (units, nm).

	pristine	Before air exposure	After air exposure
RMS [nm]	4.9	27.3	18.7

前に比べてやや小さくなっているのは、大気下での 1 日放置にて、酸化等により表面モフォロジーが若干変化したためである。

上述のように、Ag 表面の表面荒れは、Cl<sub>2</sub> プラズマビーム照射後の大気暴露前に AgCl 形成によって引き起こされている。表面荒れの原因は大気暴露ではなく、AgCl が形成されることを原因としているので、エッチング後の in-situ でのアッシング処理による塩素除去や、Wet 処理等による後処理の改善では、Cl<sub>2</sub> プラズマによる表面荒れは改善できない。したがって、表面荒れの抑制にはプラズマ条件自体の改善が必要である。

### 5.3.2 CCP 装置を用いた $\text{Cl}_2$ プラズマエッチングのバイアスパワー及び ESC 温度依存性

Ag の  $\text{Cl}_2$  プラズマによる研究の多くが、 $\text{Cl}_2$  プラズマ照射後の表面荒れは、低蒸気圧の反応生成物の残渣が表面に形成することによるものと記述されている。[11, 14-15, 19-20] しかしながら、今回の実験の結果からは、残渣がケミカルスパッタされたデポ物が再付着したものか、単純に Ag 表面が塩化しただけなのか明らかではない。そこで、残渣の起源を明確にするために、Ag 表面をプラズマ化しない  $\text{Cl}_2$  ガスのみに晒した。

図 5.6 に Ag 表面に  $\text{Cl}_2$  のガスを 8 mTorr の圧力で 600 s 照射した結果を示す。この結果から Ag の表面は  $\text{Cl}_2$  ガスの照射のみで表面荒れが発生することが分かった。したがって、表面荒れはケミカルスパッタされたデポ物による残差が原因ではなく、表面が塩化しただけで発生すると考えることが妥当である。次に表面の塩化層を除去することで表面荒れが低減されるかどうか、CCP 装置を用いて  $\text{Cl}_2$  プラズマエッチングのバイアスパワー依存性を取得した。図 5.7 にバイアスパワーを変えて  $\text{Cl}_2$  プラズマ処理をした場合の Ag の断面と Top-view の SEM 画像を示す。カソード温度は 25 °C で、エッチング時間はすべて 10 s である。バイアスパワーは 200 W から 1800 W の範囲で振っている。

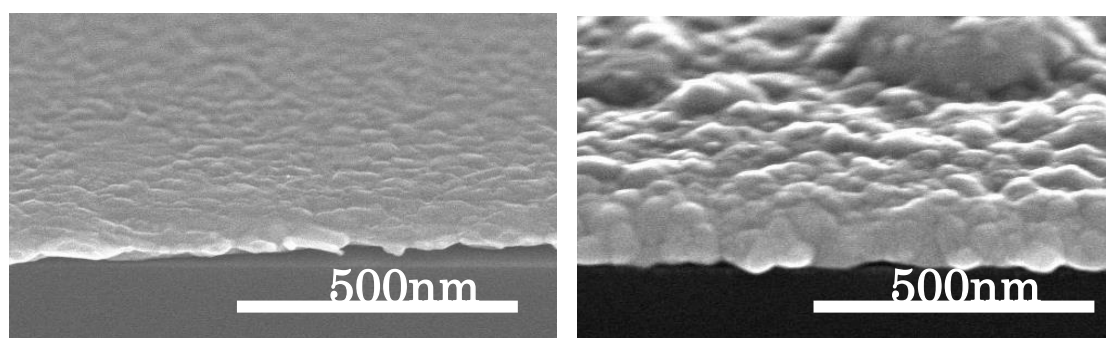


図 5.6  $\text{Cl}_2$  ガス照射前(a)後(b)の Ag 表面 SEM 画像

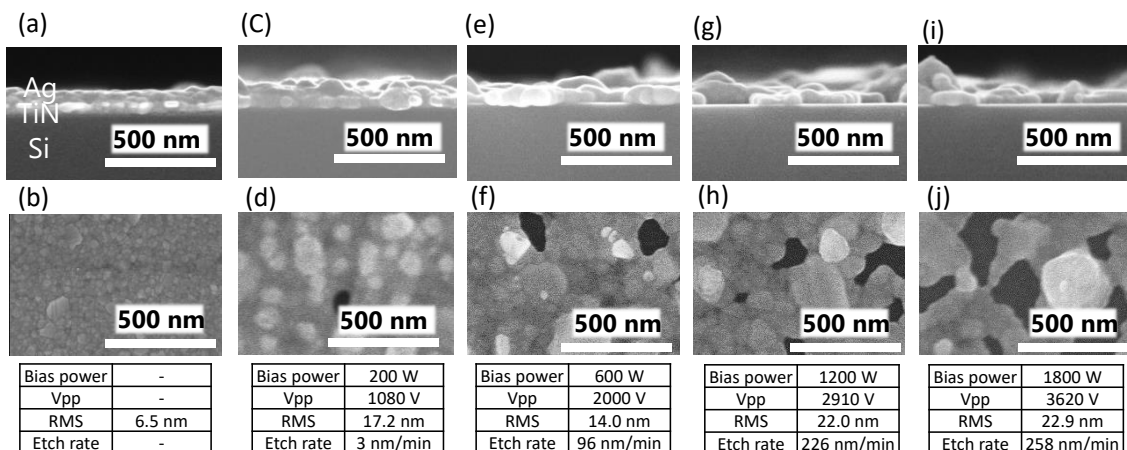


図 5.7  $\text{Cl}_2$  プラズマ処理における Ag 膜表面構造のバイアスパワー依存性

(a, b) Pristine, (c, d) 200 W, (e, f) 600 W, (g, h) 1200 W, (I, j) 1800 W

バイアスパワーが 200 W のときの Vpp (peak-to-peak voltage) は 1080 V で、1800 W のときの Vpp は 3620 V であった。AFM 測定による処理前の Ag の表面の RMS は、6.5 nm であったのに対して、バイアスパワーを 600 W、1200 W、1800 W と上げていくと、RMS はそれぞれ 14.0、22.0、22.9 nm と増加した。またエッチングレートを SEM 断面像から 10 ポイント分計測して平均から算出すると、200 W、600 W、1200 W、1800 W において、それぞれ 3 nm/min、96 nm/min、226 nm/min、258 nm/min であった。これらの結果は、バイアスパワー（イオンエネルギー）の増加に伴い、表面荒れとエッチングレートが共に増加することを示している。また、バイアスパワーが 1200 W、1800 W において、ほぼ表面粗さのスケールまでエッチングされているのに RMS が 600 W よりも増加しているのは、凝集が進んで粒径が増加したためと考えられる。また、Top-view の SEM 画像では Ag が凝集して下層の TiN 層が露出してボイド（空隙）が確認される。さらに、このボイドのエリアは高バイアスパワーになるほど増加していることが分かる。

図 5.8 は処理前及びカソード温度が 25 °C と 60 °C での  $\text{Cl}_2$  プラズマ照射後の断面及

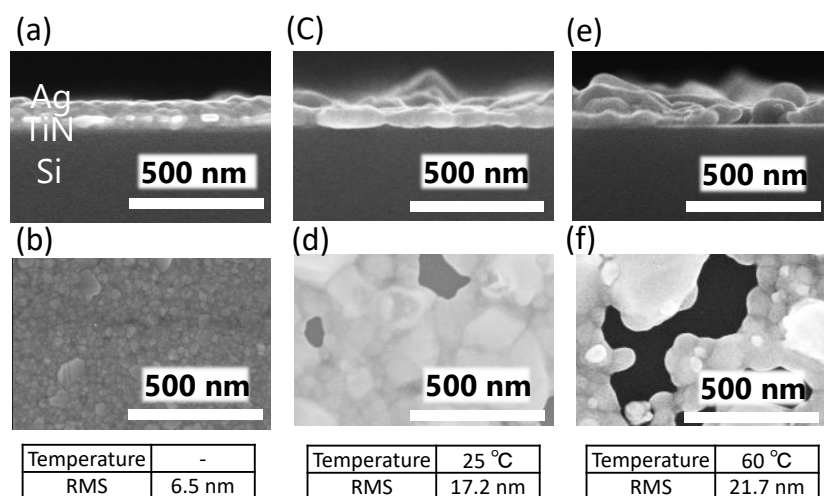


図 5.8 Ag 表面への  $\text{Cl}_2$  プラズマ処理における ESC 温度依存性

(a, b) Pristine, (c, d) 25 °C, (e, f) 60 °C (a,c,e)断面 (b,d,f)上面

び Top-view SEM の画像である。バイアスパワーは 200 W、エッチング時間は 10 s に固定している。AFM 測定による Ag 表面の RMS は 25 °C で 17.2 nm で、60 °C で 21.7 nm と増加している。また、図 5.8 で示すように、カソード温度が高くなるとボイドのエリアが大きくなっていることが分かる。

高バイアスパワーのウエハ温度に対する影響を確認するため、カソード温度 25 °C でのバイアスパワーの変化によるウエハ温度の変化を、サーモラベル<sup>TM</sup>をウエハ表面に貼り付けて測定した。バイアスパワーが 600 W では表面最高温度は 65-70 °C で、1200 W では 75-80 °C、1800 W では 95-100 °C でありバイアスパワーが高くなるにつれて、ウエハ表面の最高温度は上昇した。

このボイド形成による表面形態の変化は加熱によって生じる凝集粒形成の特徴と一致している。図 5.9 に、Ag 膜を真空中で 25 °C から 300 °C まで温度を変化させ 10 分間熱処理した結果を示す。300 °C においては、熱処理のみでボイドが形成されており、今回実験に用いた Ag のサンプルは 300 °C 付近で凝集粒が形成することが分かる。この



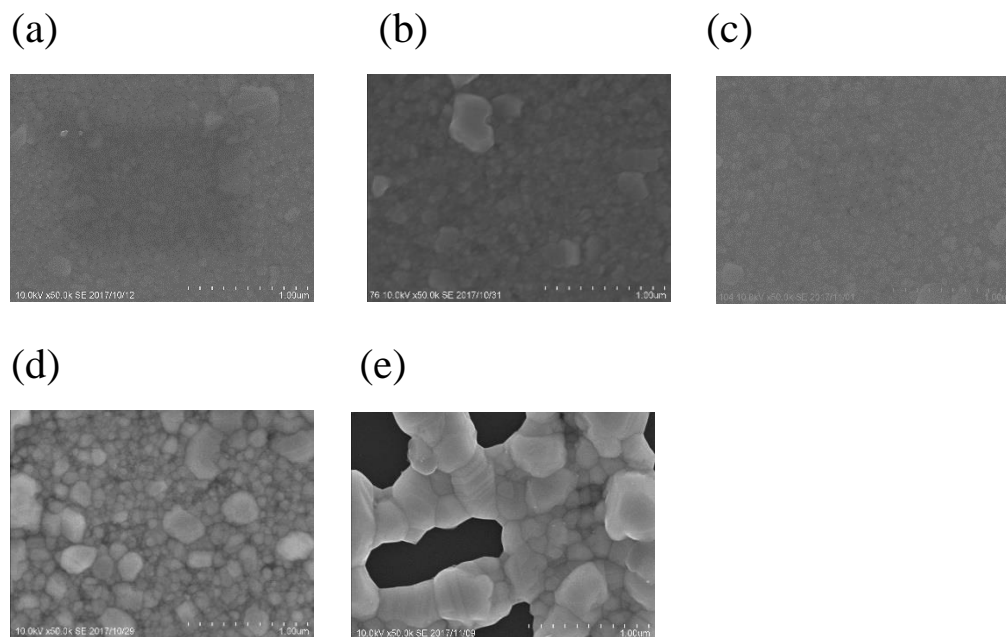


図5.9 真空アニール10分後のAg膜表面のSEM画像 (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 170°C, (d) 250 °C (e) 300 °C

ボイドが形成された表面状態は、 $\text{Cl}_2$  プラズマエッチング後の表面と類似している。すなわち、高バイアスパワーでの  $\text{Cl}_2$  プラズマエッチングでは、イオン衝撃によるウエハ表面の高温化を主要因として、Ag 表面の凝集粒形成が促進されている。

## 5.4 結論

Ag 膜へ  $\text{Cl}_2$  プラズマを照射すると、非常に大きな表面ラフネスが発生する。この表面ラフネスは大気暴露による Ag のエッチングのコロージョンではないことを、in-situ XPS 及び AFM 計測装置を備えるプラズマビーム装置を用いて明かにした。先行研究ではエッチングによる反応生成物の付着と推定されていた。しかしながら、Ag 膜の  $\text{Cl}_2$  プラズマ照射による表面ラフネスの発生は、大気暴露前の  $\text{Cl}_2$  プラズマ照射時に既に発生しており、その原因は  $\text{Cl}_2$  ガスのみで表面荒れが発生することが判明した。表面の塩化層を除去して、表面荒れが抑制することを期待して、バイアスパワーの依存性を評価したところ、高バイアスパワー化でエッチングレートが増加することに加えて、ボイドの形成が促進され、表面荒れも増加することが分かった。サーモラベルを用いてウエハ表面温度を計測した結果、バイアスパワー増加に伴い表面温度も増加する。一方、バイアスパワーを固定し、ESC 温度の依存性を取得すると、ESC の高温化でも表面荒れが増加する。したがって、バイアスパワー及び ESC 温度の高温化による表面荒れの増加は、ウエハ表面温度の増加による。また、Ag 膜を真空中で、温度を変えてアニールを行うと、 $300^\circ\text{C}$  付近で表面荒れが増加しボイドが形成され、この Ag の高温アニールによるボイド形成は、アグロメレーションとして知られる現象である。 $\text{Cl}_2$  プラズマ照射時は  $300^\circ\text{C}$  よりもはるかに低いウエハ温度でアグロメレーションが発生しており、Ag の塩化によりアグロメレーションは促進する。イオン照射の効果は、温度上昇以外に塩化反応にも寄与している可能性があるが本研究では明確化できていない。

## 参考文献

- [1] Manepalli, R., Stepniak, F., Bidstrup-Allen, S. A., & Kohl, P., (1999). IEEE Trans. Adv. Package. **22**, 4.
- [2] Hauder, M., Gstöttner, J., Hansch, W., & Schmitt-Landsiedel, D. (2001). Appl. Phys. Lett. **78**, 838.
- [3] Josell, D., Burkhard, C., Li, Y., Cheng, Y.-W., Keller, R. R., Witt, C. A., Kelley, D. R., Bonevich, J. E., Baker, B. C., & Moffat, T. P. (2004). J. Appl. Phys. **96**, 759.
- [4] Alford, T. L., Adams, D., Laursen, T., & Ullrich, B. M. (1996). Appl. Phys. Lett. **68**, 3251.
- [5] Kawamura, M., Inami, Y., Abe, Y., & Sasaki, K. (2008). Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8917.
- [6] Kim, H. C., Alford, T. L., & Allee, D. R., (2002). Appl. Phys. Lett. **81**, 4287.
- [7] Zhang, Z., Kawamura, M., Abe, Y., & Kim, K. H. (2013). Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 078003.
- [8] Lide, D. R. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2006–2007). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed.
- [9] Chou, C. H. & Phillips, J. (1991). J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 2727.
- [10] Bhan, M. K., Nag, P. K., Miller, G. P., & Gregory, J. C. (1994). J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 699.
- [11] Nguyen, P., Zeng, Y., & Alford, T. L. (1999). J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 2204.
- [12] Choi, T. S., Levitin, G., & Hess, D. W. (2013). ECS. J. Solid State Sci. Technol. **2**, P506.
- [13] Choi, T. S., & Hess, D. W. (2015). ECS. J. Solid State Sci. Technol. **4**, N3084.
- [14] Lee, Y. J., Park, S. D., Song, B. K., Kim, S. G., Choe, H. H., Hong, M. P., & Yeom, G. Y. (2003). Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 286.

- [15] Park, S. D., Lee, Y. J., Kim, S. G., Choe, H. H., Hong, M. P., & Yeom, G. Y. (2003). *Surf. Coating Technol.* **171**, 285.
- [16] Nguyen, P., Zeng, Y., & Alford, T. L. (2001). *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 158.
- [17] Alford, T. L., Nguyen, P., Zeng, Y., & Mayer, J. W. (2001). *Microelectron. Eng.* **55**, 383.
- [18] Park, S. D., Lee, Y. J., Kim, S. G., Choe, H. H., Hong, M. P., & Yeom, G. Y. (2003). *Thin Solid Films* **445**, 138.
- [19] Escoffier C., Maguire P. D., McAdams, E. T., & McLaughlin, J. A. (2001). *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, H31.
- [20] Escoffier, C., Maguire, P. D., Mahony, C., Graham, W. G., McAdams, E. T., & McLaughlin, J. A. (2002). *J. Electrochem. Soc.* **149**, H98.
- [21] Kikutani, K., Ohashi, T., Kojima, A., Sakai, I., Abe, J., Hayashi, H., Ui, A., & Ohiwa, T. (2008). *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8026.
- [22] Takeuchi, T., Ishikawa, K., Setsuhara, Y., Takeda, K., Kondo, H., Sekine, M., & Hori, M. (2013). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 102001.

## 第 6 章

### CF<sub>4</sub> プラズマ用いた Ag 膜のエッチング特性と 表面ラフネス抑制モデルの検討

## 6.1 はじめに

金属材料に対してフルオロカーボンガスをメインのエッチングガスとして用いる例は少ない。金属材料は酸素等を含まず、フルオロカーボン中のカーボンを除去することが難しいため、金属表面上にはフルオロカーボンが堆積しやすく、エッチングが阻害されることが理由として挙げられる。1.4.3 節の Al エッチングの例では、Al のフッ化物の蒸気圧が低いことも関係するが、フルオロカーボン系ガスを処理後に照射し安定な保護層を形成することで、コロージョンを抑制する方法が検討されている。

表面ラフネス抑制の観点からは、これらのフルオロカーボン膜を積極的に表面に形成して保護すること、また蒸気圧が低いフッ化物材料を表面に形成することで、コロージョン以外にも表面ラフネスを抑制する方法が考えられる。

フルオロカーボンプラズマ用いた Ag のエッチングに関しては過去に報告例がある。Park らは  $\text{CF}_4$  を用いたプラズマで、パターン側壁が比較的滑らかで、残渣も比較的小さいエッチングが可能なことを報告した。ただし、 $\text{Cl}_2$  ガスの結果と直接的に比較しておらず、また  $\text{CF}_4$  による Ag エッチングのメカニズムも詳細は不明である。[1]

金属表面上では F/C 比の低いガスはフルオロカーボンポリマーの堆積が顕著と予想されるため、本章ではフルオロカーボンガスの中でも、F/C 比が最も高い  $\text{CF}_4$  ガスを用いて Ag 膜のエッチング評価を行った。

## 6.2 実験の詳細

本実験では、図 6.1 に示すように第 5 章で述べた  $\text{Cl}_2$  プラズマの実験で使ったものと同じく、二周波重畳型の容量結合型プラズマ装置を用いた。プラズマ生成用として 100 MHz、イオンエネルギー制御用として 13.56 MHz を搭載している。実験条件も  $\text{Cl}_2$  プラズマと同じく、100 MHz パワーを 500 W に固定し、13.56 MHz パワーを 200 W から 1800 W まで変化させ、イオンエネルギーの依存性を確認した。また、エッチングガスは  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  の混合ガスを用いて、 $\text{CF}_4$  ガスの分圧は 15 % に固定し、圧力は 8 mTorr とした。また、静電チャック (ESC) を搭載したカソードの温度は外部チラーで温調した冷媒を循環することで、25 °C から 60 °C に制御し、エッチング時間は実験用途により 10 s もしくは 30 s を用いた。

実験には、シリコン基板上に TiN 層 10 nm と、TiN 層上に Ag 層を 100 nm 形成したブランケット膜のサンプルを用いた。Ag エッチング表面及びエッチング深さの観察には SEM を用いた。また、Ag 膜中のフッ素及び比較のための塩素の濃度を SIMS を用いて評価した。SIMS 評価に用いたサンプルは、深い領域の濃度を観察するため、Si(100)ウエハに膜厚 10 nm の TiN 層を形成し、その上に膜厚 2  $\mu\text{m}$  の Ag 層を形成したサンプルを用いた。

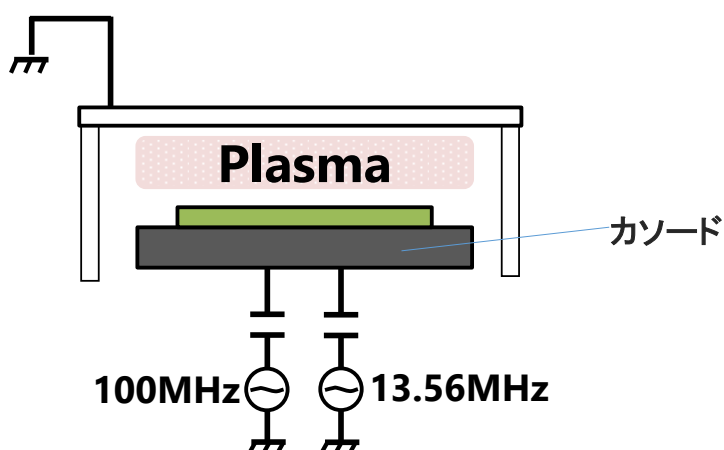


図 6.1 二周波重畳 CCP 装置

### 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 CCP 装置を用いた CF<sub>4</sub> プラズマエッチングのバイアスパワー及び ESC 温度依存性

図 6.2 に CF<sub>4</sub> プラズマ処理におけるバイアスパワー依存性の断面と Top-view の SEM 画像を示す。カソード温度は 25 °C で、エッチング時間はすべて 10 s である。バイアスパワーは 600 W から 1800 W で振っている。

バイアスパワーが 600 W のときの V<sub>pp</sub> は 926 V で、1800 W のときの V<sub>pp</sub> は 2343 V であった。AFM 測定による処理前の Ag の表面の RMS は 6.5 nm であったのに対して、バイアスパワーを 600 W、1200 W、1800 W と上げていくと、RMS は 5.2 nm、5.0 nm、4.9 nm とやや減少した。またエッチングレートを SEM 断面像からの 10 ポイント計測した平均から算出すると、600 W、1200 W、1800 W において、それぞれ 113 nm/min、191 nm/min、227 nm/min であった。これらの結果は、バイアスパワー（イオンエネルギー）の増加に伴い、顕著な表面荒れやアグロメレーション（凝集粒の形成）が発生せず、エッチングレートが増加することを示しており、バイアスパワーの増加によって表面荒れやアグロメレーションが加速した Cl<sub>2</sub> プラズマとは対照的な結果である。

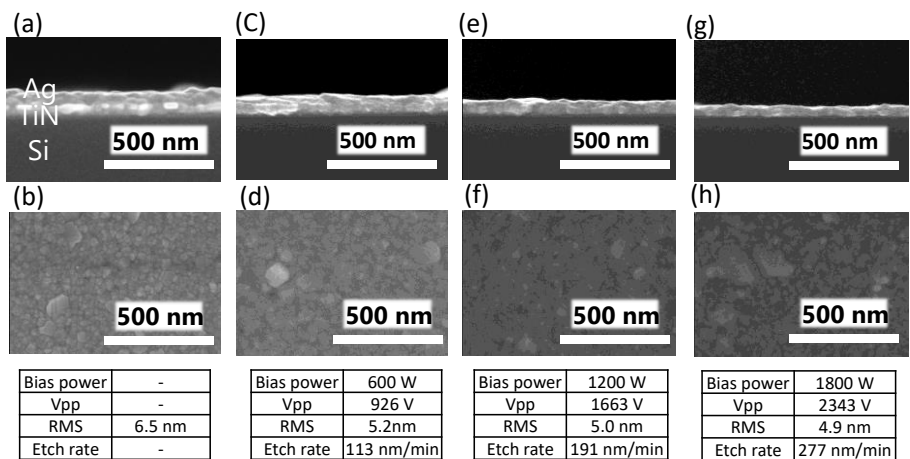


図 6.2 Ag 表面への CF<sub>4</sub> プラズマ処理におけるバイアスパワー依存性

(a, b) Pristine, (c, d) 600 W, (e, f) 1200 W, (g, h) 1800 W (a, c, e, g) 断面、(b, d, f, h) 上面



図 6.3 は処理前及びカソード温度が 25 °C と 60 °C での CF<sub>4</sub> プラズマ照射後の断面及び Top-view SEM の画像である。バイアスパワーは 600 W、エッチング時間 30 s に固定している。

AFM 測定による Ag 表面の RMS は 25 °C で 5.0 nm で、60 °C で 4.0 nm とカソード温度上昇によりやや減少している。図 6.3 で示すように、カソード温度を高くしても Cl<sub>2</sub> プラズマと異なり、CF<sub>4</sub> プラズマではアグロメレーションが発生しないことが明らかとなった。

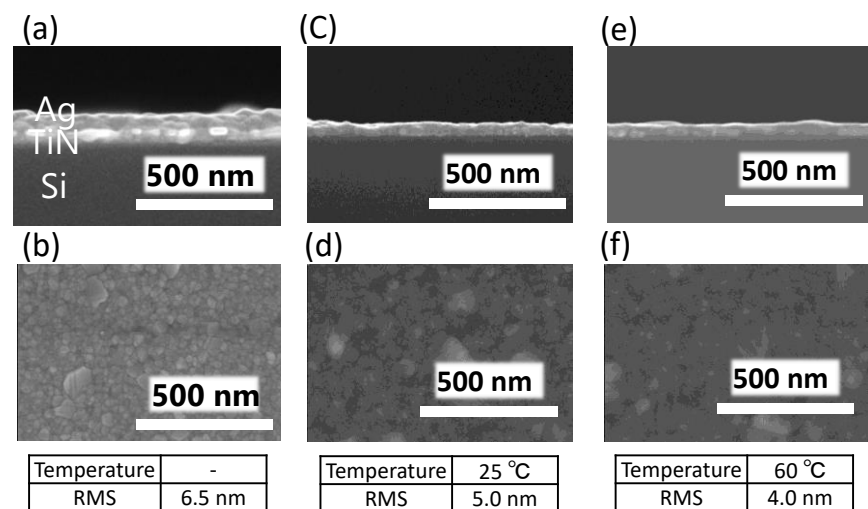


図 6.3 Ag 表面への CF<sub>4</sub> プラズマ処理における ESC 温度依存性

(a, b) Pristine, (c, d) 25 °C, (e, f) 60 °C (a,c,e)断面、(b,d,f,)上面

### 6.3.2 CF<sub>4</sub>プラズマにおける Ag 表面の凝集抑制メカニズム

本節では、Ag の CF<sub>4</sub> プラズマエッチングにおけるアグロメレーションの特徴と抑制モデルについて、Cl<sub>2</sub> プラズマエッチングとの比較により考察する。CF<sub>4</sub> プラズマによるアグロメレーション抑制の効果は、CF<sub>4</sub> プラズマにより生成されたフルオロカーボン膜が Ag 表面に堆積する可能性はある。しかしながら図 6.4 は initial の Ag 膜と、CF<sub>4</sub> プラズマ照射後の ex-situ C1s XPS スペクトルであるが、C-CF<sub>x</sub>、C-F<sub>2</sub>、C-F<sub>3</sub> は観測されないことから CF<sub>4</sub> プラズマ照射後でも顕著なフルオロカーボン膜の堆積は見られていないことが分かる。したがって、フルオロカーボン膜が直接アグロメレーションを抑制している可能性は少ない。Ag の膜上でのフルオロカーボン膜の堆積が少ないことは、Ohiwa らによりフッ化物の蒸気圧が低い Al や Ni 等金属上ではフルオロカーボン膜の堆積量が少ないことが示されており、[2] Ag のフッ化物の蒸気圧も低いことから同様の傾向である。

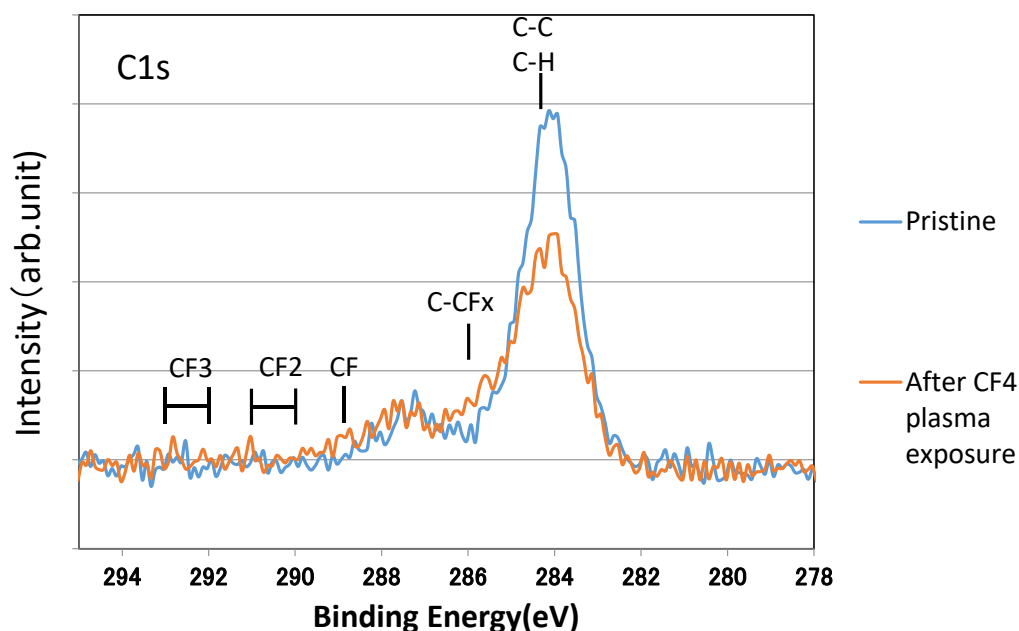


図 6.4 Pristine Ag 膜と、CF<sub>4</sub> プラズマ照射後の ex-situ C1s XPS スペクトル

したがって、アグロメレーションの抑制にはフルオロカーボンの堆積以外の支配的な機構が関与している。Ag 薄膜のアグロメレーションの形成及びその動力学については Srolovitz らにより詳しく報告されており、膜のストレスと表面のテンションがアグロメレーションの促進の要因であると述べられている。[3] また、Srolovitz ら以外にも、実験的及び理論的なアグロメレーションの形成過程についての研究が多数報告されている。[4-10] アグロメレーションは、まず粒界(grain boundary)の溝形成 (grooving) が起点となる。この溝の形成は主に膜のストレスによって引き起こされる。膜が引っ張り応力 (tensile stress) を持つとき、粒界での溝形成が促進される。これは、ストレスを緩和するため、粒界部において滑り (sliding) や構成元素の原子輸送が起こるためである。図 6.5 に示すように、粒界及び表面における構成元素の拡散は、粒界中心部から表面及び下層膜との界面平行方向の表面自由エネルギーが大きい方向へ起き、表面部及び下層膜部に溝が形成されはじめることで、それらが進行し続け上下方向から両者の溝が結合すると最終的に粒が分断される。粒が分断された後は、材料膜と下層膜との濡れ性による接触角の違いにより、それぞれ特徴的な形態変化を伴いながらアグロメレーションのプロセスが完結する。

膜が圧縮応力 (compressive stress) を持つ場合にもアグロメレーションが引き起こされる。この場合は、引っ張り応力の場合とはメカニズムが異なり、圧縮応力の膜の小規模な盛り上がり (hillocks) を介してアグロメレーションへ移行する。圧縮応力により hillocks が形成されると、盛り上がった部分の周囲の膜が相対的に薄くなる。薄くなった領域に存在する粒界では、薄膜化に伴う駆動力により溝形成が促進され、そこからは引っ張り応力と同様のプロセスを経てアグロメレーションが進行する。[3, 4]

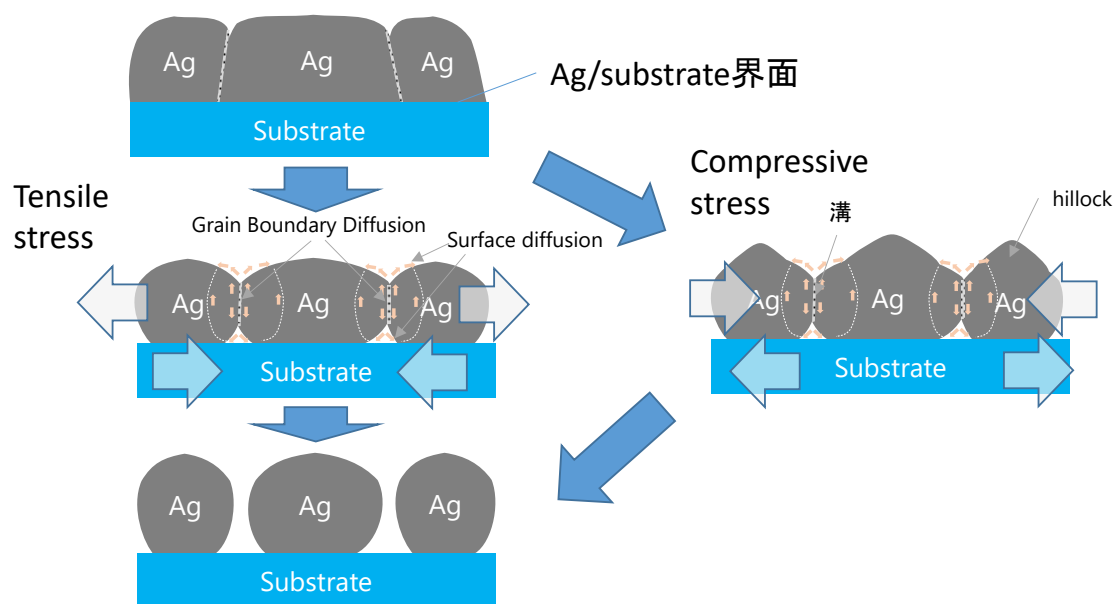


図 6.5 粒界及び表面拡散により促進されるアグロメレーションモデル

Ag の膜密度は  $10.5 \text{ g/cm}^3$  であるが、AgF の密度は  $5.852 \text{ g/cm}^3$  であり、AgCl では  $5.56 \text{ g/cm}^3$  であり、フッ化及び塩化により膜密度がおおよそ半減する。[11] また、金属の Ag の結晶における格子定数は  $4.086 \text{ \AA}$  であるのに対して、AgF の格子定数は  $4.936 \text{ \AA}$  であり AgCl では  $5.55 \text{ \AA}$  である。[12] したがって、Ag がフッ化及び塩化するとフッ素と塩素の原子が Ag の格子中に入り込み、体積膨張が発生する。AgF と AgCl の格子定数を比較すると AgCl の方が大きく、フッ素に比べて塩素の方が堆積膨張しやすい。しかしながら、AgF の格子定数も Ag 結晶と比較すると大きいので、フッ素原子においても体積膨張は起こると考えられる。堆積膨張に伴い、一般的には圧縮応力が発生する。[13] 体積膨張の度合いは、フッ素や塩素原子の Ag 膜への含有量に依存するため、次に  $\text{CF}_4$  プラズマエッチング及び  $\text{Cl}_2$  プラズマエッチング後の Ag 膜中のフッ素及び塩素の濃度を、SIMS(secondary ion mass spectrometry)を用いて評価した。この評価には  $2 \text{ }\mu\text{m}$  の厚い Ag 膜を用いた。膜が薄い場合は下層膜との界面の影響が懸念されるため、界面の影響が少なく、より深い領域までのハロゲン濃度を評価するため厚い膜を用いてい

る。図 6.6 に  $\text{CF}_4$  プラズマエッチング後の Ag 膜中のフッ素濃度と  $\text{Cl}_2$  プラズマエッチング後の Ag 膜中の塩素濃度を示す。横軸は膜表面からの深さである。どちらのエッチング条件も、バイアスパワーは 600 W で、カソード温度は 60 °C、プラズマエッチング時間は 10 s である。

SIMS の結果は、 $\text{Cl}_2$  プラズマエッチング後の塩素原子濃度が膜表面近傍で非常に高く 0.2  $\mu\text{m}$  付近まで蓄積がみられ、そこから急激に減少しその後ゆっくりと低下していく様子を示している。一方で、 $\text{CF}_4$  プラズマエッチング後のフッ素濃度は塩素の挙動とは完全に異なっていることが分かる。 $\text{CF}_4$  プラズマエッチング後のフッ素濃度は極表面でやや高いが塩素濃度に比べると 1/1000 程度であり、そこからすぐに深い領域ではさらに 1/10 程度に低下し、その後やや上昇してから減衰して深さ 0.4  $\mu\text{m}$  より深くなれば塩素と同程度の濃度を示している。SIMS の検出限界は  $1.0\text{E}+16 \text{ atoms/cm}^3$  で、フッ素及び塩素は微量ではあるが 1  $\mu\text{m}$  の深さまで拡散している。この原因は、プラズマエッチング後の SIMS 測定まで数日を要しており、常温において微量の拡散が起こっているためと推測される。上記の結果は、 $\text{CF}_4$  プラズマエッチング後の Ag 膜表面近傍でのフッ素濃度は非常に低い、 $\text{Cl}_2$  プラズマエッチング後では塩素が非常に高濃度で表面付近に蓄積されている。 $\text{Cl}_2$  プラズマエッチングでは、高濃度に取り込まれた結果、塩素が体積膨張を引き起こし、強い圧縮応力が Ag 膜表面近傍に生じたと考えられる。したがって、先に述べたように Ag 表面において hillocks の形成を経て粒界での溝形成が促進されることで、アグロメレーションが発生すると考えられる。

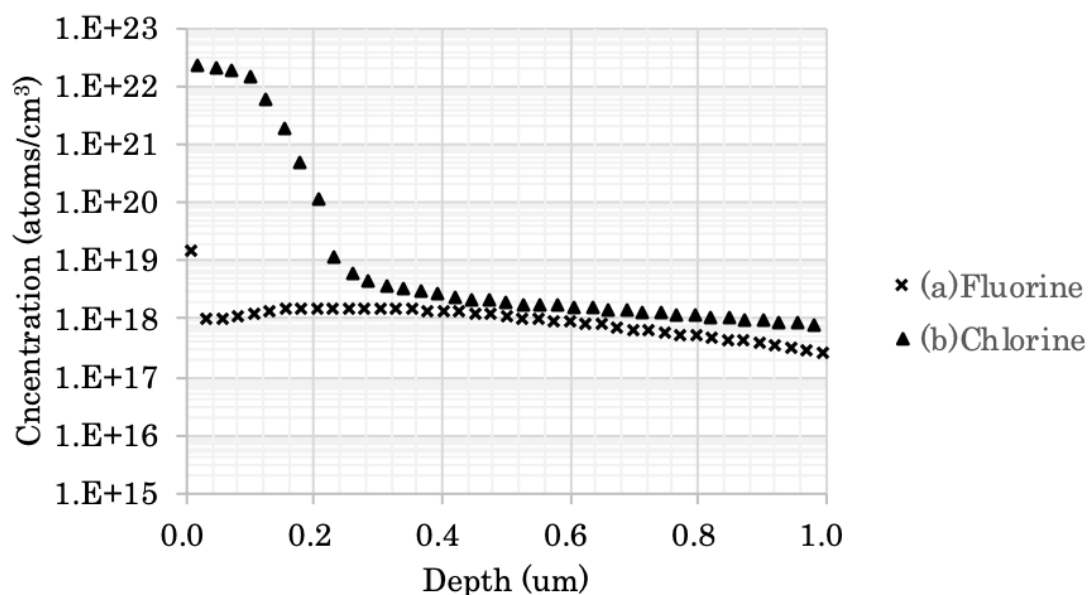


図 6.6 (a)CF<sub>4</sub> プラズマエッチング後の Ag 膜中のフッ素元素濃度と (b)Cl<sub>2</sub> プラズマエッチング後の Ag 膜中の塩素元素濃度

図 6.7 に SIMS 評価に使用した 2 μm 膜厚の Ag サンプルにおける、処理前及び CF<sub>4</sub> プラズマエッチングと Cl<sub>2</sub> プラズマエッチング処理後の断面及び表面 SEM 画像を示す。100 nm 厚さのエッチング結果と比較すると、2 μm 厚さの結果では、Cl<sub>2</sub> プラズマエッチング後でも表面荒れは比較的抑制されているように見られるが、凸形状の hillock が形成されている様子が明瞭に観察された。また、2 μm サンプルでボイドが観察されないのは、膜厚が厚いため grooving が下層膜の界面に到達せず、粒の分断に至らなかったためと考えられる。[4, 8]

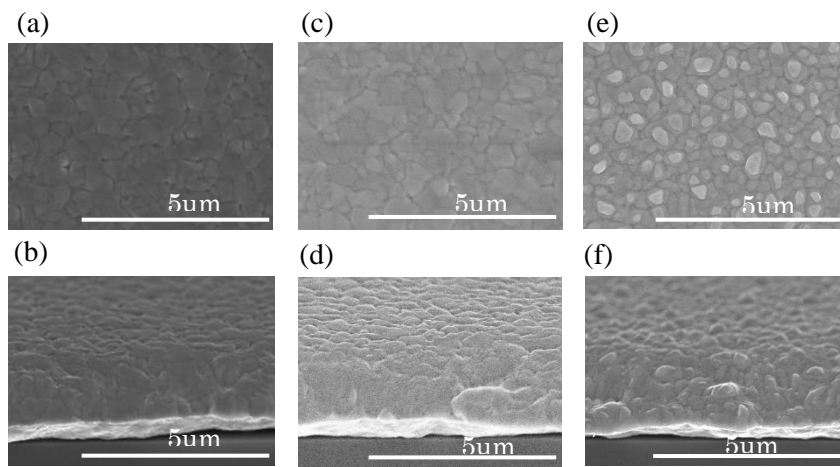


図 6.7 2  $\mu$  m Ag サンプル (a)(b)pristine、(c)(d) CF<sub>4</sub> plasma 照射後、(e)(f) Cl<sub>2</sub> plasma 照射後 (a,c,e)上面 (b,d,f) 傾斜

Cl<sub>2</sub> プラズマエッチングにおけるアグロメレーションの加速メカニズムと CF<sub>4</sub> プラズマエッチングにおけるアグロメレーション抑制メカニズムは下記の通りである。Cl<sub>2</sub> プラズマエッチングでは、Ag 膜表面近傍に塩素が非常に高濃度で蓄積し、それらが圧縮応力を発生し、hillock の形成を介して粒界での溝形成が促進される。Cl<sub>2</sub> プラズマにおける Ag のエッチング速度は、粒界の溝形成及び粒の分断速度に比べて遅いため、最終的に粒分断を伴うアグロメレーションが起こる。膜厚が薄い場合には、溝形成による粒分断速度が厚い膜より速いため、さらにボイドの形成が容易になる。さらに、Sharma らはウエハ温度の上昇が、Ag 原子の hillock への供給及び粒界での溝形成を促進することに言及している。従って、Cl<sub>2</sub> プラズマエッチングにおけるカソード高温化及び、バイアスパワー（イオンエネルギー）の増加に伴うウエハ温度の高温化によるアグロメレーションの加速は、高温化により Ag 原子の移動が促進され、hillock 形成が顕著となったためと考えられる。

一方、CF<sub>4</sub> プラズマエッチングの場合は、膜表面及び膜中のフッ素濃度が低いため、

Ag 膜にはストレスの発生は大きくなく粒界での溝形成が抑制される。結果として、grooving の進行速度と比較してエッチングレートが速いため、膜表面はラフネスが発生せずエッチングが進行し、アグロメレーションが発生しないと考えられる。

このように、本研究において  $\text{CF}_4$  プラズマを用いたアグロメレーションフリーのエッチングを達成し、また  $\text{Cl}_2$  プラズマエッチングにおけるアグロメレーションの加速メカニズムと  $\text{CF}_4$  プラズマエッチングにおけるアグロメレーション抑制メカニズムを明らかにした。



## 6.4 結論

CF<sub>4</sub> プラズマ照射では、イオンエネルギーの増加及び ESC の高温化によっても、Ag の表面荒れ、アグロメレーションは見られず、CF<sub>4</sub> プラズマ照射後の XPS 分析からは顕著なフルオロカーボン膜の堆積は Ag 膜上には見られず、フルオロカーボン膜の堆積によるアグロメレーション抑制効果ではない。支配的な抑制機構は、アグロメレーションが膜のストレスによる粒界部での溝形成が起点になることから、SIMS による CF<sub>4</sub> プラズマ照射後の膜中のフッ素及び Cl<sub>2</sub> プラズマ照射後の塩素のいずれの元素の濃度測定結果から Ag 表面付近において塩素濃度は非常に高くフッ素の濃度は低く、Ag の塩化及びフッ化に応じて膜は膨張するため、この発生した圧縮応力によって膜表面に hillock が形成され、hillock の形成が開始されることで、粒界部及び表面での Ag の拡散が進行し続け、粒界は分離しアグロメレーションに至る。CF<sub>4</sub> プラズマの解離生成物は CF<sub>x</sub> ラジカルやイオンが多く、内部に入りにくい等の可能性から、CF<sub>4</sub> プラズマ照射後のフッ素濃度が Ag 膜表面近傍で低いため表面が荒れていない。詳細は今後の研究における課題である。

## 参考文献

- [1] Park, S. D., Lee, Y. J., Kim, S. G., Choe, H. H., Hong, M. P., & Yeom, G. Y. (2003). Thin Solid Films **445**, 138.
- [2] Ohiwa, T., Arikado, T., Horioka, K., Hasegawa, I., Matsushita, T., Shimomura, K., & Okano, H. (1992). Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3731.
- [3] Srolovitz, D. J., & Goldiner, M. G. (1995). JOM **31**.
- [4] Sharma, S.K., & Spitz, J. (1980). Thin Solid Films **65**, 339.
- [5] Hummel, R. E., DeHoff, R. T., Matts Goho, S. & Goho, W. M. (1981). Thin Solid Films **78**, 1.
- [6] Agrawal D.C., & Raj, R., (1989). Acta Metall. **37**, 2035.
- [7] Kennefick, C. M., & Raj, R., (1989). Acta Metall. **37**, 2947.
- [8] Gadkari, P. R., Warren, A. P., Todi, R. M., Petrova, R. V., & Coffey, K. R. (2005). J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 1152.
- [9] Mullins, W. W. (1957). J. Appl. Phys. **28**, 333.
- [10] Genin, F. Y., Mullins, W. W., & Wynblatt, P. (1993). Acta metal. mater. **41**, 3541.
- [11] Lide, D. R. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2006–2007). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed.
- [12] Marchetti, A. P., & Bottger, G.L (1971). Pys. Rev. B **3**, 2604.
- [13] Taniguchi, S. (1985). T. Iron. Steel. I. Jpn. **25**, 3.

## 第 7 章

### 結論

## 7.1 本研究のまとめ

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  $\text{SiO}_2$  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 分析と SIMS 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  $\text{LaAlSiO}_x$  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  $\text{BCl}_3$  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、 $\text{LaAlSiO}_x$  のエッチングレートは既存高誘電体材料である  $\text{HfO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{BCl}_3$  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、 $\text{LaAlSiO}_x$  の  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  プラズマと  $\text{H}_2$  を添加した  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{H}_2$  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。

C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar プラズマ用いたエッチングでは、LaAlSiO<sub>x</sub> と Si との選択比は BCl<sub>3</sub> プラズマより改善するものの 1 以下であるが、H<sub>2</sub> 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、H<sub>2</sub> 添加により Si のエッチングは抑制されるものの、LaAlSiO<sub>x</sub> のエッチングレートによることを示し、その要因が H<sup>+</sup> イオンによる安定な La-O 結合の切断の促進であること示し、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 Cl<sub>2</sub> プラズマエッチングについて述べた。Cl<sub>2</sub> 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が主体で発生すること示すと共に、ウェ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 CF<sub>4</sub> プラズマエッチング用いた加工検討について述べた。Cl<sub>2</sub> プラズマとは異なり、ウェ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 CF<sub>4</sub> 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 Cl<sub>2</sub> 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、Cl<sub>2</sub> 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、 $\text{CF}_4$  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。

## 7.2 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  $\text{LaAlSiO}_x$  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  $\text{SiO}_2$  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。

$\text{LaAlSiO}_x$  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( $\text{BCl}_3$ )もフルオロカーボン系ガス( $\text{C}_4\text{F}_8$ )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。 $\text{LaAlSiO}_x$  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。 $\text{BCl}_3$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{LaAlSiO}_x$  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。

$\text{Cl}_2$  ガスと  $\text{CF}_4$  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が明らかとなった。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  $\text{Cl}_2$  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、むしろウェハ温度の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。 $\text{CF}_4$  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  $\text{CF}_x$  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



### 7.3 将来の展望

本研究では、新規金属酸化物材料である  $\text{LaAlSiO}_x$  と新規金属材料である Ag のエッチングに関して、フルオロカーボン主体のプラズマがその課題解決に有効であることを示したが、今後検討される新規デバイス構造やプロセス構築に係る、予想される課題と方向性を述べる。

今後の半導体デバイスは微細化の延命と三次元化による高集積化がますます進んでいる。微細化における課題はプロセス条件形状制御性と形状制御のウェハ内、Lot 内、チップ内の均一性、再現性である。デバイスに必要な新規材料は反応生成物の蒸気圧が低いものが多く、形状の垂直化が難しい。選択比や表面モフォロジーの悪化を引き起こすことなく、形状改善を図ることは今後の大きな課題となる。それらに対しては、本研究で示したようなガスケミストリの観点と温度制御の観点から、材料に適したプロセス設計と材料による加工性能の見極めを行っていく必要がある。また、形状制御の均一性、再現性への課題は、チャンバーのコンディショニング技術に帰着される。チャンバー状態を安定化させるには、基本的には十分なクリーニングを実施することが必要であるが、これら新規材料に関してはフッ素や塩素系プラズマによるクリーニングでは、チャンバー内に付着した反応生成物の除去が難しい場合が多い。これらに関しては、チャンバー内壁の材料選択や温度コントロール、イオンエネルギーコントロールに加えて、クリーニングでの除去が促進されやすいように、事前のチャンバー内壁へのリフトオフ層形成などのシーズニング技術の開発が必要となる。

メモリ三次元化による課題は、高アスペクト比のホールやトレンチ内部のエッチング挙動の把握と予想が難しいことがあげられる。三次元デバイスに新規材料が適用されると、材料に応じて、異なるアスペクト比における最適なプロセス設計をする必要がある。アスペクト比が異なると、到達するラジカルやイオン種の比率が変化するため、異なるアスペクト比においても均一に加工をするためには、材料及びアスペクト比に応じたガ

スケミストリ及びイオンのエネルギーやフラックス等に対する最適化が必要となる。しかしながら高アスペクト比のパターン内部を直接解析すること容易ではない。これらに対しては、本研究で用いたようなブランケット膜での解析結果をベースにして、プラズマシミュレーションやホール内部のエッチングシミュレーションの開発及びそれらの組み合わせにより高アスペクト比内部での挙動を予測することや、高アスペクト比を模擬した実験手法を工夫し、エッチング機構のアスペクト比依存性に対する理解を深めることが今後必要となってくる。

半導体の微細化と三次元化において、デバイスの設計寸法通りの回路パターンや素子をウエハ上に作り込めるかどうかは、ドライエッチング技術に依存するところが大きく、既存の材料のみを用いた場合でもドライエッチングに求められる要求スペックは厳しくなるばかりである。そこに、難エッチング材料等の新規材料が導入されると、新規材料による固有の課題との複合的な課題への取組みが必要となる。材料固有の課題に対して本質的な対策を講じるためには、個々の材料に対する基本的なエッチングメカニズムの理解が必要である。これまで理解が進んでいなかった難エッチング材料である  $\text{LaAlSiO}_x$  と Ag 膜のドライエッチングに対して、本研究では材料固有の課題を明確化すると共に、エッチングメカニズムの理解から本質的な対策指針を示したことでその一助を担った。デバイスに導入が予定される様々な材料に対しての、表面反応の理解に主眼を置いたドライエッチングの研究は、今後の半導体デバイスの高性能化の実現のためますます必要となる。

## 謝辞

本論文の作成にあたり、懇切丁寧なご指導と暖かいご激励を賜り、本論文の主査を務めてくださった名古屋大学低温プラズマ科学研究センター 堀勝教授に心より感謝致します。同じく多大なご助言とご指導を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 豊田浩孝教授、大野哲靖教授、中塚理教授、並びに名古屋大学低温プラズマ科学研究センター 関根誠特任教授、石川健治特任教授に厚くお礼申し上げます。

株式会社東芝、東芝メモリ株式会社、キオクシア株式会社におきまして、丁寧な御指導と有益なご討論を頂いた林久貴様、酒井伊都子様に深く感謝いたします。また、共に研究を推進していただきました大村光広様、菊谷圭介様、古本一仁様、松田和久様、吉川憲一様をはじめ、現キオクシア株式会社の皆様に感謝いたします。

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、筆者を暖かく見守り、公私全てにおいて大きな支えとなってくれた家族に感謝の意を込めて謝辞とさせていただきます。

令和 2 年 7 月

## 研究業績

### 論文目録

氏 名 佐々木 俊行

(発表した論文)

論文題目	公表の方法及び時期	著者
<b>I. 学会誌等</b>		
<b>主筆</b>		
1. Highly Selective Etching of LaAlSiO <sub>x</sub> to Si Using C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /Ar/H <sub>2</sub> Plasma	Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, No. 6S2, 06GB03, 5 pages (2015)	Toshiyuki Sasaki Kazuhisa Matsuda Mitsuhiro Omura Itsuko Sakai Hisataka Hayashi
2. Silver film etching by halogen gas plasma	Journal of Vacuum Science & Technology A, accepted (2020)	Toshiyuki Sasaki Kenichi Yoshikawa Kazuhito Furumoto Itsuko Sakai Hisataka Hayashi Makoto Sekine Masaru Hori
<b>II. 国際会議</b>		
1. Highly Selective Etching of LaAlSiO <sub>x</sub> to Si Using C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /Ar/H <sub>2</sub> Plasma	36th International Symposium on Dry Process (DPS2014), November 27-28, Yokohama (Japan), P13 (2014)	Toshiyuki Sasaki Kazuhisa Matsuda Mitsuhiro Omura Itsuko Sakai Hisataka Hayashi
2. Ag film etching by halogen plasma	39th International Symposium on Dry Process (DPS2017), November 16-17, Tokyo (Japan), P65 (2017)	Toshiyuki Sasaki Atsuki Asano Yudai Miyawaki Kenichi Yoshikawa Kazuhito Furumoto Keisuke Kikutani Mitsuhiro Omura Itsuko Sakai Hisataka Hayashi Makoto Sekine Masaru Hori