

いしかわ けんじ

氏 名 石川 健治

授 与 学 位 博士 (工学)

学 位 授 与 年 月 日 平成 18 年 3 月 24 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第 4 条第 1 項

研 究 科 , 専 攻 の 名 称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械知能工学専攻

学 位 論 文 題 目 フルオロカーボンプラズマによるシリコン酸化膜エッチング  
表面反応解析に関する研究

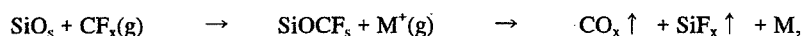
指 導 教 員 東北大学教授 寒川 誠二

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 寒川誠二 東北大学教授 江刺正喜  
東北大学教授 河野省三 東北大学教授 小柳光正

## 論文内容要旨

半導体素子製造の発展を牽引してきた微細加工技術の重要な要素であるプラズマエッチングについて調べてきた。今日の半導体素子製造では、まさに分子・原子レベルの素子寸法をもって加工がなされており、使用する材料の特性を多様に活かす形となっている。そのため、このプラズマエッチングにおいても、構造寸法の分子・原子レベルでの加工制御に加え、材料の電氣的、機械的といった様々な物性の制御の重要性が増している。この背景を踏まえて、筆者はプラズマエッチングプロセスにおける表面反応の理解を課題として、その解明をおこなってきた。

半導体素子の中で絶縁膜として使われるシリコン酸化膜の加工には、フルオロカーボンプラズマを用いたエッチングが用いられている。このフルオロカーボンプラズマ中の表面では、シリコン酸化膜のエッチングと同時に、エッチング抑制効果ももつフルオロカーボン (a-C:F) 膜が堆積するといった極めて複雑な反応が進行している。この表面堆積する a-C:F 膜は、エッチングしたくない部位ではエッチングを抑制し、被加工物のシリコン酸化膜上でのみエッチングと同時にうまく除去される。すなわち、



といった反応が進行している。ここで、s と g は表面と気相の化学種、M<sup>+</sup>はイオンを表している。この反応式中の SiOCF は a-C:F 膜を示しており、この複雑な表面反応の重要な役割を担っていると考えられるため a-C:F 膜に着目し、赤外分光法や電子スピン共鳴法といった様々な分光手法を用いて解析に努めてきた。

まず、表面反応を解析するため、エッチング中の表面を観察し、その物理化学的解析を赤外分光法で行う場合、赤外スペクトルの解析が不可欠である。実測される赤外分光スペクトルは、観察対象を構成する物質の光学応答の総和として観測されるのでスペクトルを解析によって、各物質の構造に由来する特性を抽出しなければならない。このように物質固有の構造情報を抽出するには赤外誘電関数 ( $\epsilon(\omega)$ ) が用いられる。 $\epsilon(\omega)$  スペクトルの抽出には、試料の積層構造を満足する光学計算を行い、その結果が実測のスペクトルと一致するようにして求められる。計算に用いる  $\epsilon(\omega)$  のモデルにはローレンツ減衰振動子モデルではなく、現実の  $\epsilon(\omega)$  の虚部がガウス形状であることからガウス分布モデルを用いる。この時、実際の分布は低波数側と高波数側で幅の異なるガウス形状であることから、非対称のガウ

ス形状をもつ  $\varepsilon(\omega)$  モデルを開発し、 $\text{SiO}_2$  や a-C:F 膜の  $\varepsilon(\omega)$  スペクトルを導出した。この方法によって少ないパラメータで精度よく、物質の物理化学構造解析を行えるようになった。

本題の第一に、エッチング中の a-C:F 膜の堆積過程の堆積レートを解析した。堆積レートを左右するものにフルオロカーボンラジカル (CFx) が考えられてきて、主に、CFx のプラズマアフターグローでの減衰過程や表面近傍のラジカルの密度勾配から、CFx の表面への吸着や a-C:F 膜からの CFx 生成といった CFx と表面の相互作用が、これまでも数多く論じられてきた。しかしながら、a-C:F 膜を介した表面相互作用が論じられているにも関わらず、気相中の CFx ラジカルと表面の a-C:F 膜の相関について調べられていなかった。そこで、筆者は気相中のラジカルをレーザー誘起蛍光 (LIF) 法で調べるのと同時に、表面を赤外分光法を用いて“その場で”観察することとした。また、ラジカルと表面の相互作用を論じる上で、表面近傍の表面垂直(z) 方向の密度分布が重要と考え、z 方向にシート状にしたレーザーで励起する二次元 LIF 法を適用して CFx の z 方向分布の観察と、さらに表面に堆積する a-C:F 膜の同時観察に成功した。

この同時観察結果から得られた重要な知見は、プラズマ密度  $n_e$  が低密度 ( $n_e < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) の場合は、これまで報告されてきた表面反応モデルで矛盾なく説明される結果となる。一方、高密度 ( $n_e > 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) では、表面近傍の CFx の密度が高くプラズマバルク部で低い特徴的な (concave) 分布を示すことであり、この点については既に報告がなされていた。しかしながら、本実験で新たに明らかになったこととして、このような concave な z 方向プロファイルの決定に表面の a-C:F 膜が関与していないということである。この結果は、プラズマバルク部で CFx の過剰解離による密度低下 (destruction) モデルでよく説明される。また、この高密度領域では、a-C:F 膜の堆積速度についても CFx 密度との相関は見られなくないことを明らかにして、イオンなどの別の気相の化学種が関与したり、表面が a-C:F 膜の堆積を促進するように変性していることが考えられた。実際の加工現場で使用される装置の高密度プラズマ化が進んでいる中で、低密度プラズマで得られた知見が通用してこなかった事実の背景には、このような気相中のプラズマ化学と支配的な表面反応が変化していたことを指摘できた。

第二に、プラズマエッチングの垂直加工性がイオンによる反応によって生じることからも、これまでにイオンと表面の相互作用については、ビーム状に制御されたイオンを表面に照射する方法で調べられてきた。しかしながら、(1) フルオロカーボンイオンビームの  $\text{CF}_x^+$  ( $x=1,2,3$ ) といった化学組成を分離していない、(2) イオン照射時のラジカルの存在が無視されている、(3) 水晶振動子を用いるといったやや非現実的な表面を対象としている、(4) ビームのフラックスが小さいためか照射ドーズが少ない、(5) ドーズ依存性について調べられていない、といった点で不備があった。

そこで、筆者は  $\text{CF}_x^+$  の化学組成を質量分離によって変えられるイオンビームの照射装置を利用して、シリコン基板上に形成された  $\text{SiO}_2$  に照射した時の表面について“その場で”X 線光電子分光(XPS)法を用いて観察してきた。F 化の度合いが高い  $\text{CF}_x^+$  イオンで、高い ( $E_{\text{ion}} > 500 \text{ eV}$ ) エネルギーをもって照射した際には、これまで報告されている結果に一致した。しかしながら、本実験で新たにわかったこととして、F 化の度合いが低い  $\text{CF}^+$  といったイオンでは  $\text{SiO}_2$  表面でも比較的高い ( $E_{\text{ion}} < 500 \text{ eV}$ ) エネルギーで照射された表面に a-C:F 膜の堆積が見られたことである。この堆積過程について詳細に検討した結果、清浄な  $\text{SiO}_2$  への照射初期 ( $< 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) にはイオンスパッタリングによるエッチングが生じていて、この間に表面の C 量が増加していく。さらに照射していき高ドーズ ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) になると、 $\text{SiO}_2$  のエッチングは停止して、表面の C 量は臨界値に達したとみえて、連続的に a-C:F 膜の堆積が進行する。このような表面変性を介したエッチングからポリマー堆積といった現象が、よく制御されたビーム照射によって起こることを明らかにした。このこ

とから、高密度プラズマを用いたエッチングプロセスでは、表面に入射するイオン種の化学組成と、その照射によって引き起こされる表面変性のいかによって、エッチングとポリマー堆積といった相反する化学反応に相転位することを明らかにした。

第三に、本研究で対象とするフルオロカーボンプラズマによるシリコン酸化膜のエッチングプロセスにおいて、エッチング中の表面では a-C:F 膜が堆積しながらエッチングが進行すると考えられてきた。しかしながら、現実のエッチング中の表面を“その場で”観察した例は皆無に等しかった。そこで、筆者はエッチング中の表面が、実際どのようなになっているのかについて調べることにした。この目的のために、赤外分光法に感度向上のため全反射減衰(ATR)法を適用することとした。a-C:F 膜の光学特性を解析し、エッチング中の表面で十分観察可能な光学系を製作することに成功した。また、被エッチング材料であるシリコン酸化膜との光学吸収とのオーバーラップを検討して、観察しうる試料構造を提案し、シリコン酸化膜のエッチング中に表面に堆積する a-C:F 膜の観察に成功した。

このエッチング中の a-C:F 膜の堆積過程を時間分解能 2s 以下の実時間で観察し、スペクトルピーク解析を通して、表面の a-C:F 膜が定常的な厚さに遷移する過程を明らかとした。この結果から、定常膜厚さの決定が堆積レートと除去レートのバランスで説明できることを示してきた。その結果は、あらゆるエッチング装置で生じるエッチング中の a-C:F 膜堆積の遷移過程を考察することが可能であり、有益なデータを提供したと考えられる。

さらに第四として、本研究では表面反応の詳細を調べるために、化学結合切断によって生じる不対電子、ダングリングボンドについて調べてきた。表面反応が、表面の状態によって変わり、反応の様相が一変することから、表面の状態が変化する理由を解析することが重要である。筆者は、その中でもエッチング中の表面近傍内部側(サブサーフェース)に形成されるダングリングボンドの役割に着目して調べてきた。

表面に存在するダングリングボンドを観察することは、ダングリングボンドの化学活性なことから観察装置の開発が必要とされた。そこで、筆者はエッチング中の表面をもった試料を“その場で”電子スピン共鳴(ESR)法を用いてダングリングボンド観測できる手法を開発してきた。開発された装置は、エッチング中を“その場で”とはいかないまでも、エッチング中に生成されたダングリングボンドを高真空中(in-vacuo)で搬送して観察することで、大気中や酸素によって消失するダングリングボンドの観察に成功した。

この真空保持状態で搬送して ESR 測定して新たにわかったことは、プラズマ堆積する a-C:F 膜中には極めて高いスピン密度( $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )を有し、酸素暴露によって消失することである。また、高いダングリングボンド密度は、ほとんど膜中の F 量に依存しない。a-C:F 膜は、酸素と反応するダングリングボンドを膜中に高密度でもちつつ、あたかも F を溜め込んでいるようにして表面に存在する。このことは、 $\text{SiO}_2$  のエッチングが、 $\text{SiFx}$  による脱離物形成とエッチングに応じた a-C:F 膜除去をうまく働かせている理由と考えられた。

また、ダングリングボンドの形成にプラズマ光照射が働いており、高密度プラズマではフォトンのエネルギーとその輝度が高くなるため無視できないことを明らかにしてきた。

以上のように、絶縁膜としてのシリコン酸化膜のフルオロカーボンプラズマを用いたエッチングの表面反応を解析してきて、僅かながら一端の解明に貢献することができた。

# 論文審査結果の要旨

半導体デバイスの高集積化と高機能化を実現するために、配線パターン寸法の微細化が行われてきた。この微細化の発展は、半導体製造プロセス技術の進歩によって支えられてきた。特に、反応性プラズマを用いたエッチング技術の著しい向上により微細化が促進されてきたといっても過言ではない。しかしながら、50nm を切る超微細なデバイス製造プロセスにおいては、従来にもまして高精度な加工技術が必要不可欠となり、エッチング特性を左右する生成活性種とそのエネルギーの制御が大きな課題になっている。本論文では以上の問題を解決するために、独自に開発した分光法を駆使することでプラズマエッチングプロセスにおいて、特にフルオロカーボンプラズマによるシリコン酸化膜エッチングの表面反応を明らかにし、その制御を実証したもので、全編5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景や目的を述べている。

第2章では、本研究のために独自に開発した表面反応その場観察手法について議論している。従来は、プラズマ中の活性種の挙動と表面での反応を同時に観察する試みがなされていなかったため、プラズマエッチングにおける表面反応の理解は進んでいなかった。しかし、50nm を切る超微細なデバイス製造プロセスにおけるエッチング工程では原子層レベルの表面反応制御が必要不可欠となってきている。そこで、本研究では独自にプラズマ中の活性種を計測するレーザー誘起蛍光法と表面化学結合を計測する赤外分光法、質量分離イオンビームとX線光電子分光法、および表面欠陥密度を計測する電子スピン共鳴法を組み合わせたその場観察装置の特に計測ソフトを開発し、実際のプロセス中での表面反応が観察できることを明らかにしている。これは学問上極めて重要な成果である。

第3章では、実際のシリコン酸化膜エッチングプロセスで用いられるフルオロカーボンプラズマ中で発生する  $CF_x$  ラジカルおよび  $CF_x^+$  イオンとシリコン酸化膜表面の相互作用に関して検討した結果について述べている。 $CF_x$  ラジカルの表面反応に関しては、2次元レーザー誘起蛍光法によるラジカル計測と赤外分光法による表面観察により、ラジカル密度分布と堆積するフルオロカーボン膜構造との関係を初めて明らかにしている。また、 $CF_x^+$  イオンの表面反応に対する効果に関しては質量分離型イオンビーム照射装置とX線光電子分光装置を組み合わせ、イオン種及びそのエネルギーとエッチング速度との関係を初めて明らかにしている。これらは実用上極めて有益な成果である。

第4章では、その場観察用に新たに開発した電子スピン共鳴法を用いてエッチングプロセス中にシリコン酸化膜表面近傍に形成される欠陥（ダングリングボンド）について初めて観察している。エッチング中の表面近傍には  $\sim 2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  という極めて高い密度のダングリングボンドが観察され、活性種の吸着サイトとして働いていることを明らかにしている。また、このダングリングボンドの形成はプラズマ光照射が寄与しており、高密度プラズマではその影響が大きいことを明らかにしている。この結果はエッチング反応に対してプラズマ光照射による欠陥生成の寄与が大きいことを示しており、実用上極めて有益な成果である。

第5章は結論である。

以上、要するに本論文は、反応性プラズマにおける物理・化学現象を明らかにし、実際の半導体デバイス製造プロセスにおけるプラズマ表面相互作用を初めて観察できる装置の計測ソフトを開発するとともに、実際のシリコン酸化膜をフルオロカーボンプラズマにてエッチングする工程での表面反応の理解と制御を試みている。その成果は、50nm 以下の次世代半導体デバイス製造に適用可能であり、機械知能工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。