

氏名	おお たけ ひろ と			
授与学位	大 竹 浩 人			
学位授与年月日	博士 (工学)			
学位授与の根拠法規	平成 16 年 3 月 25 日			
研究科, 専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項			
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械知能工学専攻			
指導教官	ULSI 製造における高精度プラズマエッチングに関する研究			
論文審査委員	東北大学教授 寒川 誠二			
	主査 東北大学教授 寒川 誠二	東北大学教授 小柳 光正		
	東北大学教授 江刺 正喜	東北大学教授 羽根 一博		

## 論文内容要旨

ULSI デバイスの高集積化と高機能化を実現するために、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、プロセス技術及び回路設計技術の向上によって支えられてきた。特に、プラズマを用いたドライエッチング技術の向上がこれらの発展に大きく貢献している。年々微細化が進む半導体デバイスに要求される微細加工技術を満たすため、ECR や ICP などの低圧高密度プラズマ源が開発され、サブミクロンオーダーの加工が実現された。しかし、更に微細化が進んだ  $0.1\mu\text{m}$  オーダーの半導体デバイスの微細加工においては、これらのプラズマ源を用いた加工の様々な問題が報告されている。本研究は、ULSI プラズマプロセスの高精度化を目指し、タイムモジュレーション技術、中性粒子ビームを用いた超微細加工の理解と実現を目的としたものである。

ULSI デバイスの超微細加工においては、 $10^{10}\text{cm}^{-3}$  以上の高密度プラズマ源が用いられている。このプラズマ中では電子のエネルギーがイオンの 1000 倍以上であることからウエハ表面が電子によって覆われ、イオンシースと呼ばれる負の電圧勾配を形成する。 $0.2\mu\text{m}$  以下の微細加工においては、基板表面電荷起因の不良が深刻化している。本論では、基板表面電荷を低減する方法としてタイムモジュレーションプラズマを取り上げ、その基板電荷抑制効果を定量的に議論した。 $600\text{kHz}$  の RF バイアスを印加した塩素タイムモジュレーションプラズマ照射前後の  $\text{E}^2\text{PROM}$  のスレッシュヨルド電圧 ( $V_t$ ) シフト量を測定すると、パルス OFF 時間が長くなるに従い急激に  $V_t$  シフトは減少し、 $50\mu\text{sec}$  以上ではほぼ完全にシフト量は 0 になる (図 1)。塩素タイムモジュレーションプラ

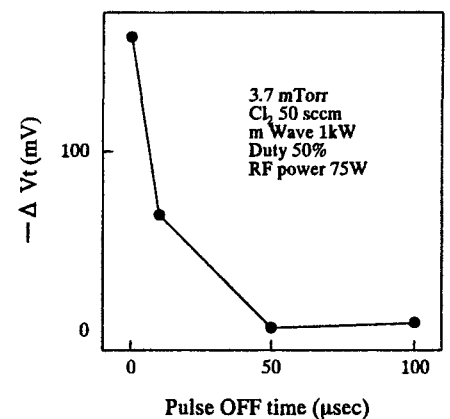


図 1 タイムモジュレーション塩素プラズマによる  $\text{E}^2\text{PROM}$  スレッシュヨルド電圧シフト量のパルス OFF 時間依存性

ズマのパルス OFF 時間には、低エネルギー電子が塩素分子と解離性付着衝突を生じる ( $\text{Cl}_2 + \text{low energy e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$ )。負イオン密度はパルス OFF 時間  $50\mu\text{sec}$  程度で飽和するため、 $50\mu\text{sec}$  以上のパルス OFF 時間を持つタイムモジュレーションプラズマでは、電子がほとんど存在せず、正・負イオンだけでプラズマが構成されるようになる。そのとき、シース電圧は十分に低いため、 $1\text{MHz}$  以下の低周波 RF バイアスを基板に印加することで、正負イオンが交互に基板に入射する。パルス ON 時間に蓄積した電荷はパルス OFF 時間の

正負イオンの交互入射によって解消するため、基板表面電荷を低減できる。この塩素タイムモジュレーションプラズマを MOSFET のアルミアンテナエッチングに適用すると、電子シェーディングダメージを大きく抑制できる。これは、電荷蓄積によるデバイス劣化の時定数が $\mu\text{sec}$ オーダーであり、数十 $\mu\text{sec}$ のパルス OFF 時間に電荷が解消することで、シェーディングダメージをデューティー比以上に低減できるためである。

シリコンエッチングは塩素ラジカルとの反応性が非常に高く、高スループットの要求から低圧高密度塩素プラズマが広く用いられている。しかし、低圧高密度プラズマでは基板表面電荷が大きいため、基板に入射するイオンの軌道が曲げられ、ボーイング形状(樽型形状)やノッチング、サブレンチングなどの異常形状が発生することが報告されている。また、ゲート電極として使用されるポリシリコン電極のエッチングでは、チャージングダメージも発生することが知られている。本論では、シリコンやポリシリコンエッチングにタイムモジュレーションプラズマを適用し、エッチング特性向上の効果について議論した。低周波の RF バイアスを印加した ECR タイムモジュレーションプラズマでは、塩素負イオンの基板入射により Si エッチングが促進され、連続放電の 2 倍以上のエッチング速度が実現できる(図 2)。さらに、基板表面電荷が減るためマイクロローディング抑制が可能である。また、この特性向上は電子温度の高い ECR や ICP で顕著である。ポリシリコンのエッチングに対しては、タイムモジュレーションプラズマの適用によって、シース電圧の減少、 $\text{SiBrO}$  のデポジション膜の形成により、下地  $\text{SiO}_2$  との選択比が向上することを示した。この際、基板表面電荷も十分に抑制できることを定量的に示した。

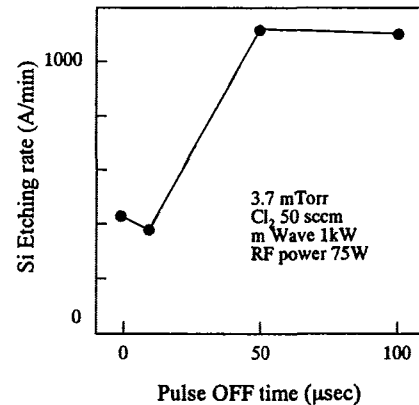


図 2 シリコンエッチング速度のパルス OFF 時間依存性

コンタクトホールのアスペクト比(深さ/径)は世代ごとに大きくなり、先端のデバイスにおいて 10 を超えるまでに至っている。フロロカーボンプラズマによる  $\text{SiO}_2$  エッチングでは、 $\text{CF}_3^+$  イオンが主たるエッチャント、 $\text{CF}_2$  ラジカルが下地材料との選択比を確保するポリマーのプリカーサであることが知られている。高精度な  $\text{SiO}_2$  エッチングを行うためには  $\text{CF}_2$  ラジカルと  $\text{CF}_3$  イオンのバランスをコントロールすることが重要であり、 $\text{CF}_2$  を多量に生成する  $\text{C}_2\text{F}_4$  と、 $\text{CF}_3$  を多量に生成する  $\text{CF}_3\text{I}$  の流量をコントロールすることでラジカル量を制御する方法が提案されている。本論では、ULSI デバイスのコンタクトエッチングに対する  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{CF}_3\text{I}$  ガス系の有効性をさらに広げる検討を行った。 $\text{C}_2\text{F}_4/\text{CF}_3\text{I}$  新ガスケミストリーに Ar ガスを希釈ガスとして用いることにより、

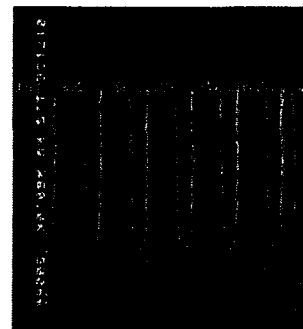


図 3  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$  プラズマによる高アスペクト( $>10$ ) $\text{SiO}_2$  コンタクトエッチング形状

平行平板型量産機において、アスペクト比 10 以上の高アスペクト比  $\text{SiO}_2$  コンタクトエッチングが実現できる(図 3)。 $\text{C}_2\text{F}_4/\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$  プラズマにおいて対レジスト選択比が高いのは、Ar 希釈とバイアスとの組み合わせでレジスト表面のポリマーの C/F 比が増加し、レジストのエッチングが阻害されるためであることを明らかにした。さらに  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{CF}_3\text{I}$  プラズマにタイムモジュレーション技術を適用することで、F 負イオンの発生によりシリコン酸化膜のエッチング速度低下が抑制される。その結果、タイムモジュレーション  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{CF}_3\text{I}$  プラズマで高選択  $\text{SiO}_2$  コンタクト加工とチャージングダメージ抑制を同時に実現できることを示した。

ULSI におけるキャパシタ電極などに金、白金などの貴金属が検討されているが、プラズマとの反応性が低いためにエッチング速度が低く、エッチング生成物の再付着が問題になっている。タイムモジュレーションプラズマエッチングでは、正負イオンを加速し基板に入射させることができるため、負イオンに表面反応活性化の効果が期待できる。金エッチングにタイムモジュレーションプラズマを適用することにより、塩素負イオンによって表面反応性が向上し、エッチング速度が2倍以上、エッチング選択比も2倍程度まで向上する(図4)。また、エッチング生成物の再付着も抑制され、良好な異方性形状の Au エッチングが実現できる。さらに分子軌道法による離脱エネルギー計算による負イオンの効果を示し、塩素タイムモジュレーションプラズマによって高速高選択金エッチングが実現できることを明らかにした。

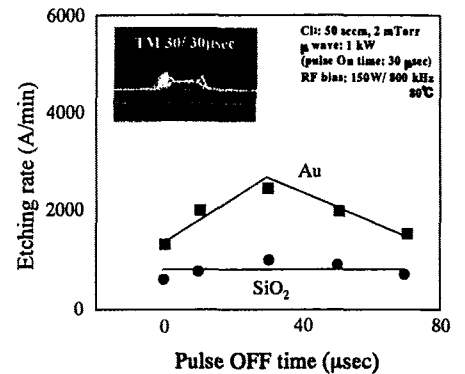


図4 金、SiO<sub>2</sub> エッチング速度のパルス OFF 時間依存性と TM プラズマによる Au エッチング形状

ULSI における微細配線では、配線抵抗と配線容量が増し電気信号の伝播遅延時間が大きくなる問題が生じている。この問題を解決するためには、配線抵抗に対しては Al 配線から Cu 配線へ、電気容量に対しては SiO<sub>2</sub> より低い誘電率を持つ膜への変更が必要となっている。低誘電率膜のダマシエッチングにおいては、プラズマプロセスによる比誘電率の増加、レジストとの低い選択比が問題となっている。本論では、プラズマ中イオンやラジカル、光の影響がない中性粒子ビー

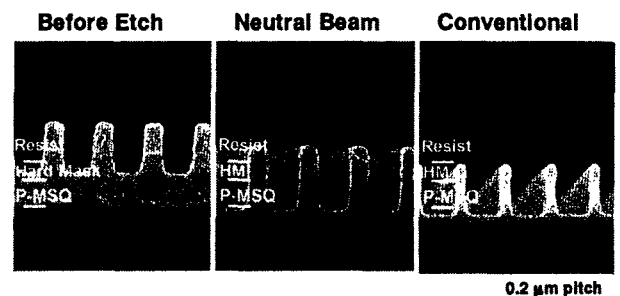


図5 SF<sub>6</sub> 粒子、プラズマによる p-MSQ エッチング断面形状

ム源を p-MSQ (porous methyl silsesquioxane) 低誘電率膜のドライプロセスに適用し、対レジスト高選択・低 p-MSQ 損傷のダマシエッチング/アッシングプロセスを検討した。SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub> 中性粒子ビームでは対レジストエッチング選択比の高い p-MSQ エッチングが可能である。これは中性ビームでは光の影響が無く、レジストのエッチング速度が低下するためであることを明らかにした。これらの中性粒子ビームを用いることによって、良好な異方性形状で寸法シフトの少ない p-MSQ エッチングが可能である(図5)。水素中性粒子、あるいは水素/窒素混合ガスで形成される中性粒子は p-MSQ 表面に比較的緻密な改質層を形成し、ある程度以上のダメージから p-MSQ を守るため、誘電率の上昇が少ないことを示した。O<sub>2</sub> 中性粒子ビームは p-MSQ 中のメチル基と高い反応性を有し、光やイオンの影響なくメチル基を引き抜き、誘電率を上昇させるが、ハードマスク/ p-MSQ 上のレジストアッシングでは、側壁に露出している p-MSQ への損傷が少ない。これは O<sub>2</sub> 中性粒子ビームにおいては、中性粒子の指向性が非常に高いためであることを指摘した。

以上、ULSI 製造におけるプラズマエッチング技術について、高精度なプラズマ制御、基板表面制御の観点から、タイムモジュレーションプラズマ、中性粒子ビームなどの実験的研究を行い、半導体集積回路の高集積化・高性能化のために製造工程を進化させる上でいくつかの重要な知見を得た。

# 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、 $0.1\mu\text{m}$ 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、生成する活性種とそのエネルギーの制御および基板表面に蓄積する電荷量の制御が大きな課題となっている。本論文では以上の課題を解決するために、活性種を作る反応性プラズマを数十 $\mu$ 秒で間歇放電する時間変調プラズマ(タイムモジュレーションプラズマ)装置、活性種選択生成のための新しいガス分子構造、プラズマから運動エネルギーをもった中性粒子のみを引き出す中性粒子ビーム生成装置を提案するとともに、これを先端半導体デバイスに適用し、その有効性を実証したもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、半導体デバイス製造においてプラズマエッチングプロセスでの電荷蓄積によるデバイスへの損傷に関して議論し、その抑制には数十 $\mu$ 秒タイムモジュレーションプラズマが有効であることを提案している。タイムモジュレーションプラズマにおいては、放電停止時間中にエネルギーを失った電子とガス分子との衝突により負イオンが生成され、プラズマは正負イオンで構成される。このとき、基板には正負イオンが交互に入射して基板表面の電荷蓄積を抑制することができることを半導体デバイス特性を用いて明らかにしている。

第3章では、半導体デバイス製造においてプラズマエッチングにおけるエッチング速度パターン依存性に関して議論し、その抑制には数十 $\mu$ 秒タイムモジュレーションプラズマが有効であることを提案している。配線のパターン寸法が $0.1\mu\text{m}$ 以下になるとプラズマエッチング中にパターン内部には正電荷が蓄積する。その結果、入射する正イオンは減速され、また、軌道が曲げられることとなり、エッチングが途中で停止することとなる。タイムモジュレーションプラズマでは放電停止期間中に存在する正負イオンが基板に対して方向性を持って交互に入射するため、このような電荷蓄積を抑制し、エッチング速度のパターン依存性をなくすことが可能であることを明らかにしている。

第4章では、半導体デバイス製造において層間絶縁膜に形成する深い孔のエッチングに関して議論し、エッチング速度、エッチング形状、エッチング選択性を決定する活性種を明らかにするとともに、それらの活性種を選択的にプラズマ中で生成できるガス分子構造を提案している。さらに、実際にこれらのガスを用いて高速・高選択・高異方性絶縁膜エッチングを実現できることを明らかにし、デバイスへのダメージも抑制できることを示している。

第5章では、半導体デバイス製造における貴金属や磁性体などの揮発性の乏しい材料のエッチングに関して議論し、エッチングにおける反応性を向上させるために数十 $\mu$ 秒タイムモジュレーションプラズマ中で発生する負イオンを用いることを提案している。エッチング材料表面で塩素負イオンにより生成される塩化物は塩素正イオンにより生成される塩化物に比べて揮発性が高く、反応性エッチングが可能であることを明らかにしている。

第6章では、半導体デバイス製造における有機系低誘電率膜のエッチングに関して議論し、エッチングにおける低選択性や誘電率の上昇という問題を解決するために中性粒子ビームエッチングを提案している。有機系低誘電率膜のエッチングにおけるマスク材料との低選択性や誘電率上昇はプラズマから照射される紫外線やラジカルにより引き起こされるものであり、紫外光およびラジカルを遮断した中性粒子ビームはこれらの課題を解決できることを明らかにしている。

第7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いて問題となる現象の原因を明らかにするとともに、それらを解決する手法としてタイムモジュレーションプラズマ、中性粒子ビーム、新構造ガス分子などの従来にはない手法を初めて提案し、その有効性を実際の半導体デバイス上で示したもので、その成果は、 $0.1\mu\text{m}$ 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。