

氏名	そだ えい いち 曾田 栄一		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成21年9月9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) ナノメカニクス専攻		
学位論文題目	プラズマエッチングプロセスにおけるカーボン系材料とプラズマとの相互作用に関する研究		
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 羽根 一博	
	東北大学教授 江刺 正喜	東北大学教授 小柳 光正	

論文内容要旨

本論文の目的は、プラズマによるカーボン含有の低誘電率層間絶縁膜(SiOC・Low-k 膜)のエッチングプロセスにおいて、気相及び表面反応を制御し、線幅 50nm 以下の最先端超 LSI デバイスの超高精度低損傷加工を実現することを目的としている。

第1章は序論であり、SiOC 膜のエッチングにおける3つの課題を示した(図1)。第1の課題は、プラズマ中のラジカル、イオン、紫外光(UV)のコントロールがしやすく、地球温暖化係数の低いエッチングガスの選択が必要なことである。従来より用いられている C_4F_8 , CF_4 , C_4F_6 , C_5F_8 ガスの global warming potentials (GWP) は、8700, 6500, 90, 90 と高いが、近年開発された CF_3I ガスは、GWP が1と低い。高次の C_xF_y は、解離過程が複雑で、プラズマをコントロールしにくく、 CF_4 は上述のように F ラジカルが発生

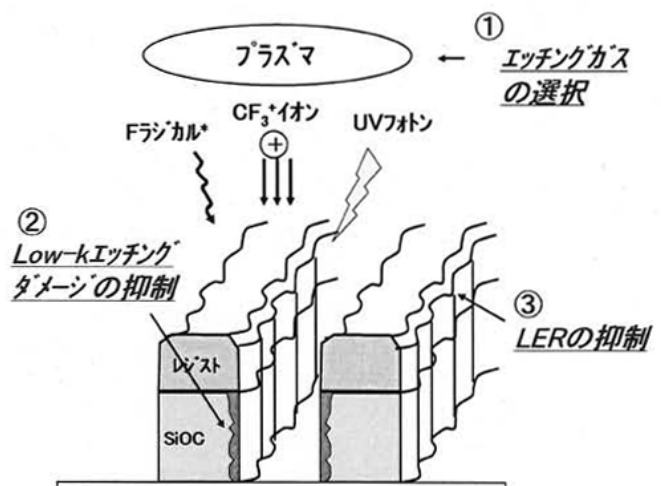


図1. SiOC 膜エッチングの課題

するデメリットがある。一方、 CF_3I は、C-F の結合エネルギー(5.6eV)に比べ、C-I の結合エネルギー(2.4eV)は低いため、プラズマ中では低電子温度で CF_3 ラジカルと I に選択的に解離できる特徴を持つ。寒川は、1998年に初めて CF_3I を用いて $\phi 50nm$ 、アスペクト比10の SiO_2 コンタクトホールのエッチングに成功しており、我々は SiOC 膜のエッチングへの適用を検討した。第2の課題は、エッチング中の SiOC 膜へのプラズマダメージの低減である。プラズマダメージとは、プラズマにより SiOC 膜の側壁の CH_3 基が脱離し、比誘電率が上昇することであり、その CH_3 基脱離のメカニズムとその抑制手法の開発が必要である。第3の課題は、Line edge roughness (LER) の抑制である。LER とは、エッチング中にレジスト表面、側壁のラフネスが増大し、下地の SiOC に転写し、溝の側壁が凸凹することであり、電気特性に影響するので、LER の発生機構の解明とその抑制手法の開発が必要である。

第2章では、 CF_3I プラズマの解離過程を調べ、 $SiOC$ 膜の溝エッチング特性やプラズマダメージを評価した。まず、従来の CF_4 プラズマと本研究の CF_3I プラズマの解離電離過程をプローブ法や発光分光法により統合的に調べた。Inductive coupled plasma (ICP) にプローブを挿入し、圧力 5mTorr でソースパワーを 300W から 1000W に変化した時、 CF_3I プラズマの場合は、電子温度は約 2.5eV を維持したまま、ソースパワーの増大に伴い、電子密度は増大した。一方、 CF_4 プラズマの場合は、電子温度は 2.9eV 程度と高く、電子密度の増大は、緩やかであった。 CF_3I の場合、低電子温度で CF_3 ラジカルと I に解離し、 CF_3^+ のイオン化エネルギーは、 CF_3I が 10eV、 CF_4 が 15eV なので、 CF_3I は、高いプラズマ密度(イオン密度)を得られることが分かった。

次に、発光分光を用いて、F ラジカル量を、Ar (750nm) に対する F (774nm) の発光強度比から測定する Ar アクチノメトリ法により調べた。 CF_3I では、ソースパワーによらず、F のラジカルが発生は極めて少なかったが、 CF_4 では、ソースパワーの増大に伴い、解離が進み F のラジカル量は増大することが分かった。また、発光スペクトルから、プラズマの UV 発光波長は、130nm~400nm で発生し、 CF_3I の UV フラックスは CF_4 の 1/3 と低いことが明らかとなった。前述のように、 CF_3I は、電子温度が 2.5eV で、 CF_4 より 0.4eV 低いため、マクスウェルボルツマン分布のテールの電子温度の差により、励起種密度が減少するので、UV フラックスが少ないと考えられる。

$SiOC$ の溝エッチングに CF_3I プラズマを適用した結果、低 F ラジカル密度、低 UV フラックス、高 CF_3^+ イオン密度により、ArF レジストに対する $SiOC$ 膜の選択比は CF_4 の 1.5 倍となり、高選択エッチングによる良好な形状が得られた。さらに、 $SiOC$ 膜のプラズマダメージのメカニズムを調べるため、 $SiOC$ 膜に CF_3I プラズマおよび CF_4 プラズマを照射した後、FTIR、XPS による膜構造解析、Hg プローブによる膜電気特性の評価を行った。

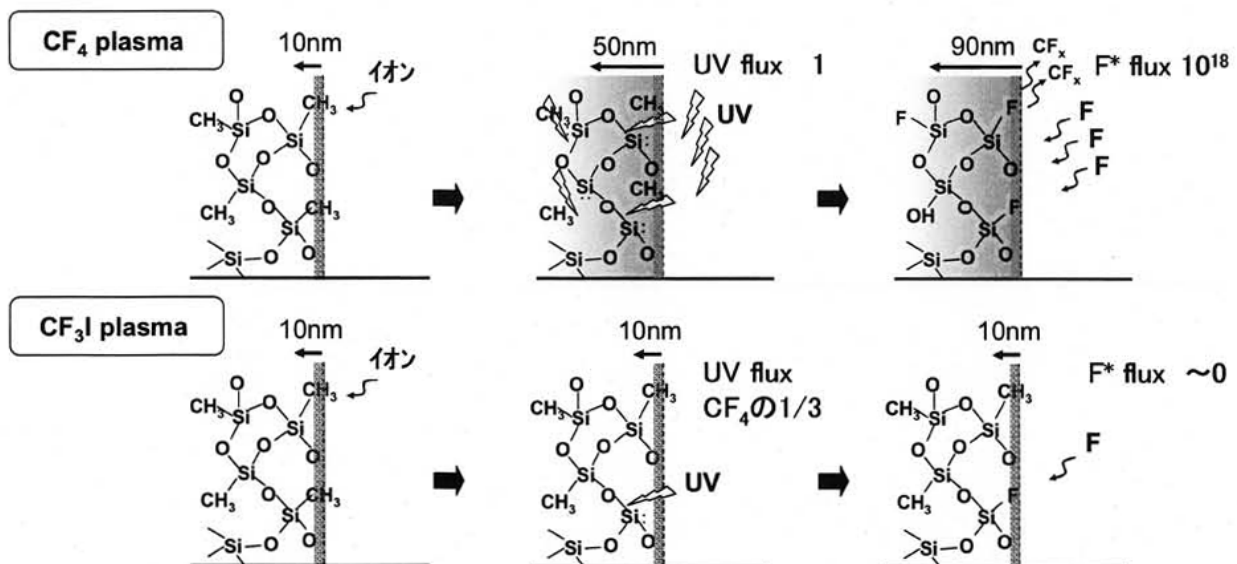


図2. $SiOC$ 膜のプラズマダメージ発生メカニズム

図2に、 $SiOC$ 膜のプラズマダメージ発生メカニズムを示す。まず、イオンによる影響は、バイアスを印加していないので、10nm程度と低いと考えられる。次にUVの侵入について考察すると、一般に、130nm以上のUV波長では、100nm以上の透過である。ここで、 CF_4 プラズマ及び CF_3I プラズマのUV波長領域は130~400nmなので、ポ

ーラス SiOC 膜の場合、Si-C 結合 (4.5eV, 275nm) が 130nm 以上の UV を吸収、解離し、CH₃ 基を脱離すると考えられる。CF₄ プラズマの場合、CF₃I プラズマより UV フラックスが 3 倍と大きいため、50nm の深さまで、UV が吸収され、結合が切れて、F ラジカルが侵入しやすくなり、Si のダングリングボンドにフッ素が吸着し、CF 反応が進む。よって、CF₃I プラズマの場合は、低い UV フラックスと低 F ラジカル密度により、ダメージ膜厚は、10nm 程度に抑制されたと考えられる。200nm ピッチの Cu 配線の電気特性からも、配線遅延に相当する R×C の上昇が抑制され、CF₃I は、プラズマダメージが少ないことを裏付けた。すなわち、CF₃I はプラズマの制御がしやすく、SiOC 膜に対する高エッチング選択比、低ダメージのエッチングガスとして有効であると言える。

第 3 章では、ArF レジストマスクを用いた SiOC 膜のプラズマエッチングにおいて、CF₄ プラズマに比べて CF₃I プラズマによるエッチングでは SiOC 膜の側壁のラフネス (LER) が大幅に低減する理由について検討した。側壁ラフネスは、エッチング中に、有機ポリマーである ArF レジストの劣化が影響しているため、ArF レジスト膜に対するプラズマの反応を評価した。プラズマは、UV フォトン、ラジカル、イオンを含むので、これらの成分の影響を切り分けるため、通常プラズマだけでなく、UV ランプや、中性粒子ビームを用いて、それぞれの活性種の影響を化学的及び機械的に調べた。

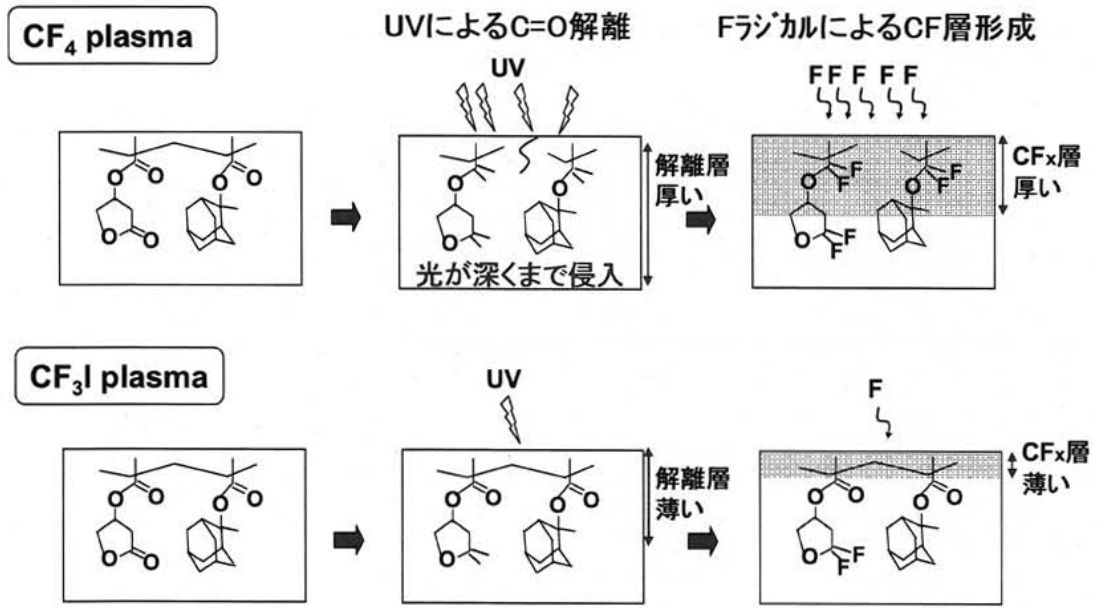


図 3. プラズマによるレジストポリマー劣化のメカニズム

図 3 に、プラズマによるレジストポリマー劣化のメカニズムを示す。プラズマ中の UV は、ArF レジストの比較的的内部まで透過し、主にラクトンのエステル結合を解離する。エステルが解離する深さは、プラズマのガスの UV フラックスに依存するため CF₃I より CF₄ の方が大きい。また、C=O が解離したダングリングボンドに、F ラジカルが反応して CF_x を形成する。CF_x 層はレジストの表面近傍で発生し、F はレジスト内部までは拡散しにくい。CF_x 層はプラズマのガスの F ラジカル濃度に依存するため、CF₃I より CF₄ の膜厚の方が大きい。CF_x 層は脆弱でレジストバルクに比べ収縮するため、レジスト表面にラフネスが発生する。CF_x 変質層の濃度、深さが大きいほど、レジストバルクとの応力が増大し、ラフネス (LER) も増大すると考えられる。すなわち、UV フラックスが小さく、F

ラジカルの少ない CF_3I のようなエッチングガスの選択と、中性粒子ビームのようなUVの少ないハードの選択は、微細パターンのLER低減に有効であると言える。

第4章では、溝幅50nmのCu配線でLERの配線電気特性への影響を調べた。多層レジストのSpin on glass (SOG)のエッチングガスを CF_3I 、 CF_4/CHF_3 、 CF_4 とすることにより、SiOC溝のLER(3 σ)をそれぞれ、4.4nm、6.3nm、9.2nmと変化させた。初期電気特性(配線抵抗、配線間容量、配線間リーク)は、LERにほとんど依存しなかったが、IV特性は、LERが小さいほど、耐圧は増大した。Time-dependent dielectric breakdown (TDDB)も、LERが小さいほど、寿命が延びる傾向となり、LERが、配線の信頼性に影響した(図4)。TDDBデータから、将来の配線幅での寿命を予測し、 CF_4 プラズマでは、30nm以下の配線では10年の保証を確保できないが、 CF_3I では十分な余裕があることが分かった。

さらに、SiOCスペースの電界のシミュレーションから、SiOC側壁の凹部で、電界(E_{max})が増大し、 E_{max} は、エッチングガスによらず、曲率半径比に比例することが分かった。曲率半径比が大きく、電気力線が集中する場所で、Cuが侵入し、最短距離のパスを通して、絶縁破壊が発生すると考えられる。LERを低減できる CF_3I は、配線信頼性の向上に有効であることが明らかになった。

第5章では、本論文の結論として、 CF_3I は、温暖化係数が低いので環境に対して優しく、そのプラズマ特性によりSiOC膜のエッチングにおいて、膜ダメージと配線側壁のLERを低減し、配線の高信頼性も両立することを示した。今後、32nmの配線への本技術の実用化を検討したい。

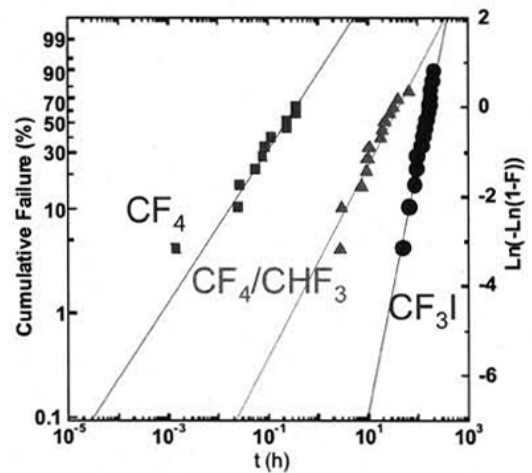


図4. TDDBのエッチングガス依存

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高精度化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、超 LSI デバイスにおける配線工程の層間絶縁膜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 SiOCH を有する低誘電率膜 (SiOCH 膜) エッチングの表面反応およびプラズマ照射による膜構造変化を明らかにし、微細配線の信頼性に与える影響を明らかにするとともに独自に提案開発した反応性ガスを用いて表面反応や膜構造変化の制御と微細配線信頼性の向上を実証したもので、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。特に、超 LSI における配線工程での低誘電率層間絶縁膜の開発動向と課題に関して詳しく述べている。

第 2 章では、従来用いられてきた CF_4 ガスを用いたプラズマと新しく提案した CF_3I ガスを用いたプラズマの解離電離過程をプローブ法や発光分光法により統合的に調べ、 CF_3I プラズマでは CF_4 プラズマに比べて紫外線の放射やフッ素ラジカルの生成が少なく、 CF_3 イオンの発生量が多いことを定量的に示している。この時、SiOCH を有する低誘電率層間絶縁膜に CF_3I プラズマおよび CF_4 プラズマを照射した後、FTIR、XPS による膜構造解析、Hg プローブによる膜電気特性評価を行い、照射プラズマ状態とプラズマ照射後の膜構造変化の関係を考察している。さらに、SiOCH を有する低誘電率層間絶縁膜エッチング特性についても調べ、 CF_3I プラズマによるエッチングの実用上の優位性を示している。これは学問上重要な成果である。

第 3 章では、SiOCH を有する低誘電率層間絶縁膜のプラズマエッチング中に発生するエッチング側壁凹凸 (Line edge roughness: LER) の発生メカニズムや LER による配線寿命への影響を明らかにしている。プラズマエッチング時の LER は、エッチング中にエッチングマスクである有機ポリマー (レジスト) にプラズマから紫外線やイオンが照射されることによる表面構造劣化が影響していることを示している。その時、 CF_3I プラズマを用いた場合には、 CF_4 プラズマに比べて紫外線の放射が少なく、レジスト表面の変質層も抑制されるため、LER が大幅に低減できていることを示している。これらは実用上有益な成果である。

第 4 章では、SiOCH を有する低誘電率層間絶縁膜のプラズマエッチング中に発生する LER の配線電気特性への影響を評価している。溝幅 50nm のプラズマエッチングにおいて、 CF_3I プラズマを用いた場合と CF_4 プラズマを用いた場合では低誘電率層間絶縁膜の構造変化や LER が大きく異なり、その時の電気特性 (配線抵抗、配線間容量、配線間リーク) や配線信頼性について評価している。 CF_3I プラズマによるエッチングでは、LER の低減や膜構造変化の低減が実現でき、良好な電気特性と高い配線信頼性が実現できることを示している。これらは、実用上有益な成果である。

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配線工程の低誘電率膜エッチングにおけるプラズマ表面相互作用を初めて観察するとともに、実際の SiOCH を有する有機系低誘電率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および構造変化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、ナノメカニクスおよびナノプロセス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。