

プラズマビーム照射による
有機ポリマーエッチングに関する研究

山岡 義和

博士(工学)

総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究所 加速器科学専攻

平成十六年度
(2004)

目 次

第1章 序論.....	1
1-1 研究の背景.....	1
1-2 ドライエッチング.....	11
1-2-1 ドライエッチング技術（装置と条件）.....	11
1-3 ドライエッチングの機構.....	13
1-3-1 プラズマからの入射活性粒子とその特徴.....	13
1-3-2 従来材料に対するエッチング機構.....	15
1-3-3 有機ポリマーに対するドライエッチング.....	17
1-4 本研究の目的と特徴.....	18
1-5 本論文の構成.....	19
【参考文献】.....	20
第2章 プラズマビーム照射装置とその特性.....	21
2-1 はじめに.....	21
2-2 プラズマビーム照射装置の概要.....	23
2-3 フラックス測定.....	35
2-3-1 中性粒子ビーム.....	35
2-3-2 イオンビーム.....	39
2-4 エッチイールド計算方法.....	44
2-5 エッチング深さ測定.....	44
2-6 まとめ.....	45
【参考文献】.....	46
第3章 有機ポリマーに対するプラズマビーム照射実験.....	47
3-1 はじめに.....	47
3-2 低誘電率有機ポリマーGX-3 TM の特性.....	47
3-2-1 密度測定.....	49
3-2-2 表面解析・化学結合解析.....	49

3-3 プラズマビーム成分の解析	52
3-4 有機ポリマー膜エッチング	59
3-4-1 中性粒子ビーム照射	59
3-4-2 中性粒子フラックスの相乗効果	60
3-4-3 プラズマビーム照射	64
3-5 まとめ	72
【参考文献】	73
 第 4 章 高選択比エッチング及びエッチング反応に関する考察	74
4-1 はじめに	74
4-2 高選択比エッチング	74
4-3 GX-3 と異なる組成・構造をもつ有機ポリマーのエッチング特性	79
4-4 XPS による表面分析	81
4-5 反応生成物の測定	83
4-6 電子スピン共鳴法によるエッチング表面の解析	87
4-7 まとめ	92
【参考文献】	94
 第 5 章 結 論	95
5-1 本研究のまとめ	95
5-2 今後の展望と課題	97
 謝 辞	98
 研究業績一覧	100
【論文発表】	100
【国際学会発表】	100
【国内学会発表】	101
【特許】	102

正 誤 表

ページ番号	誤	正
15	図 1-8	図 1-9
69	図 3-15	図 3-16
71	図 3-15	図 3-17
71	図 3-16	図 3-18

第1章 序論

本論文は、LSI (Large Scale Integrated circuit)の層間絶縁膜に用いられる有機ポリマー膜のエッチングに関する知見を得るために、プラズマビーム照射装置を用いてイオンの入射エネルギーに対する有機ポリマーのエッチイールドと各種シリコン含有材料に対する選択比、表面解析、反応生成物に関する実験を行い、その結果についてまとめたものである。始めに、プラズマを利用するドライエッチングの現状と課題の検討を行い、本研究の背景を示す。続いて、新材料である有機ポリマーのドライエッチングを検討する上で、必要となる実験課題及び研究目的を示す。最後に本論文の構成について述べる。

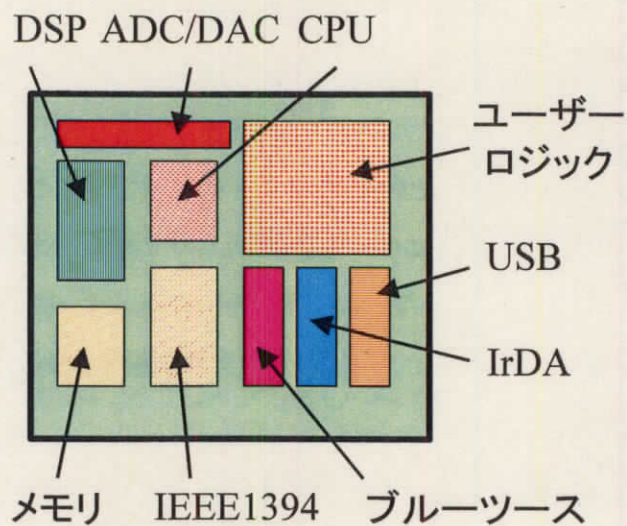
1-1 研究の背景

LSIは、従来 DRAM などメモリー素子が主な製品であったが、近年はシステム LSI へと移行している。システム LSI は図 1-1(a)に示すように、汎用の信号処理 LSI である CPU (Central Processing Unit)、専用の信号処理 LSI である ASIC (Application Specific IC)、メモリー、ADC (Analog Digital Converter)及び DAC (Digital Analog Converter)など異なる機能をもつ複数のモジュールから構成される。システム LSI の断面概略図を図 1-1(b)に示すように多層配線とトランジスタに区分される。多層配線は、配線と層間絶縁膜から構成される。配線層数を増やすことにより、モジュール間の配線接続及び配線間容量を増やすことなく実効ピッチを小さくすることが可能になる。このため、今後も配線の更なる多層化が進むと考えられる。

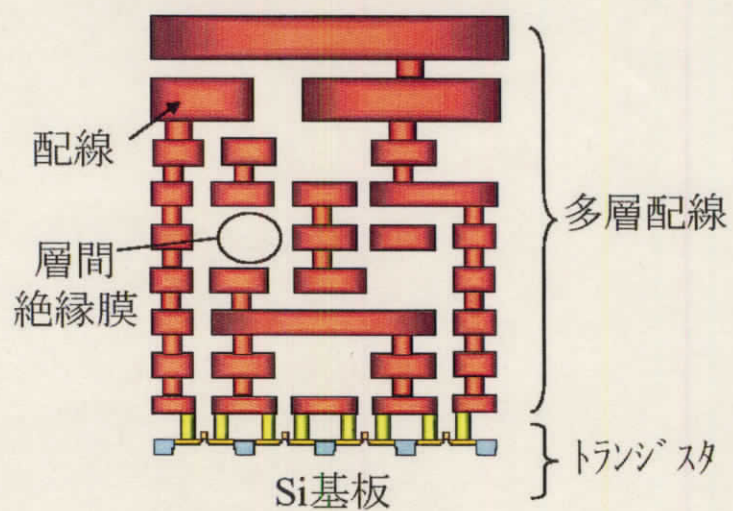
LSI における動作速度の指標となる信号遅延時間は、MOS トランジスタによるゲート遅延と多層配線による配線遅延に大別できる。配線遅延モデルの等価回路(図 1-2(a))に基づき、配線長 L を信号が伝播する場合の遅延時間 $\tau_{0.5}$ は、下記 1-1 式により表される[1]。

$$\begin{aligned}\tau_{0.5} &= R_w \cdot C_w \{ 0.377 + 0.693(R_t C_t + R_t + C_t) \} \\ &= 0.377 \cdot r c L^2 + 0.693(r \cdot C_t L + R_t \cdot c L + R_t \cdot C_t) \quad (1-1)\end{aligned}$$

但し、 R_w は配線抵抗、 C_w は配線容量、 R_t はトランジスタ抵抗、 C_t はトランジスタ容量である。単位長の配線抵抗と配線容量をそれぞれ、 r と c で表すと、 R_w と C_w は $R_w = rL$ 、 $C_w = cL$ となる。



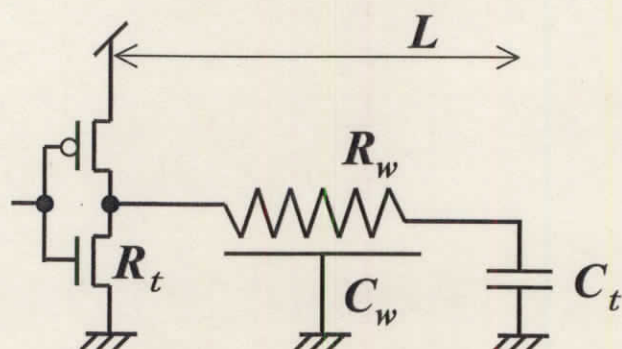
(a)システム LSI のレイアウト例



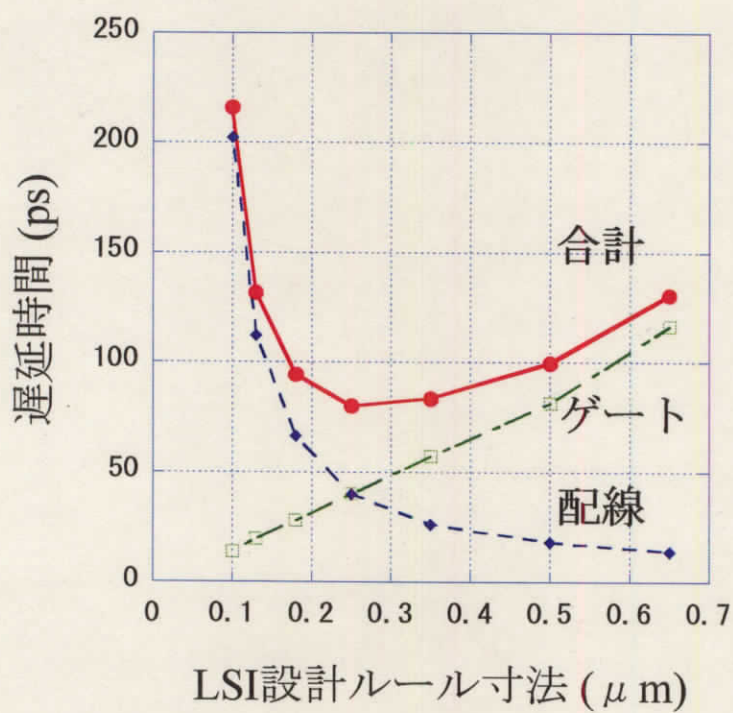
(b)システム LSI 断面概略図

図1-1 システムLSIの概略図

右辺第1項から第3項は配線による遅延時間を、第4項はトランジスタにおけるゲート遅延時間を表している。チップ面積一定(即ち、 $L = 2\text{ mm}$ 一定)、配線高さ $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 、同じ配線材料を用いるという仮定における LSI 全体の信号遅延時間を、1-1 式を使い計算した結果を図 1-2(b)に示す。ゲート遅延は設計ルールを微細化すると共に単調減少を続ける。一方、配線遅延は、デザインルールの縮小に伴い急激な増加傾向を示し、その両者の和である LSI 内の全遅延時間は、図に示すように $0.25\text{ }\mu\text{ m}$ 以細の加工寸法では増加傾向に変化してしまう。つまり、 $0.25\text{ }\mu\text{ m}$ 以細の加工寸法の LSI では多層配線の配線遅延によって動作速度が律速されるため、配線遅延を低減する対策が必須となる[2]。



(a) 等価回路



(b) LSI の加工寸法と信号遅延時間の関係
($L = 2\text{ mm}$, 配線高 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、Al/SiO₂ を仮定)

図 1-2 LSI の等価回路と信号遅延時間

従来、LSI の多層配線では、配線と絶縁膜にそれぞれアルミ(Al)、または、アルミ合金(AlSi, AlSiCu)とシリコン酸化物(SiO_2)が使用されてきた。しかし、配線遅延を低減するためには、 L を小さくするだけでなく配線抵抗 r と配線間容量 c の低減が不可欠である。配線抵抗に関しては、配線材料を従来の Al(比抵抗 $\rho = 2.6 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) からより低抵抗の銅(Cu、 $\rho = 1.7 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) へと、また、配線間容量に関しては、比誘電率 $k = 3.9 \sim 4.5$ の SiO_2 からより低い誘電率(以下、low- k と記す)の材料へと、それぞれ新材料の導入が検討されている。

Cu 配線を用いる場合は、いわゆるダマシン(damascene)プロセスが必要となる[2]。これは、Cu の反応生成物(CuF または CuCl)の蒸気圧が低いことによりドライエッチングが困難であるためである。図 1-3 に示すように、ダマシンプロセスとは予め絶縁膜に対してドライエッチングで形成したビアホール(via hole)と配線用溝(trench)に Cu を埋め込み、次に余分な Cu を化学機械研磨法(CMP, Chemical Mechanical Planarization)により除去することで Cu 配線を形成する方法である。但し、実際のプロセスにおいては配線の Cu が絶縁膜中に拡散するのを防止する拡散防止膜(絶縁膜の Si_3N_4 、SiC、SiCN など、金属膜の Ta、TaN など)が更に必要となる。

図 1-4 に、low- k 膜を採用したダマシン配線構造を示す。ダマシンプロセスのエッチングにおける課題は、図に示したようにボーイング(bowing)と呼ばれる形状異常、ビアの肩落ち、low- k 膜へのプラズマダメージによる特性劣化などへの対策である[2]。

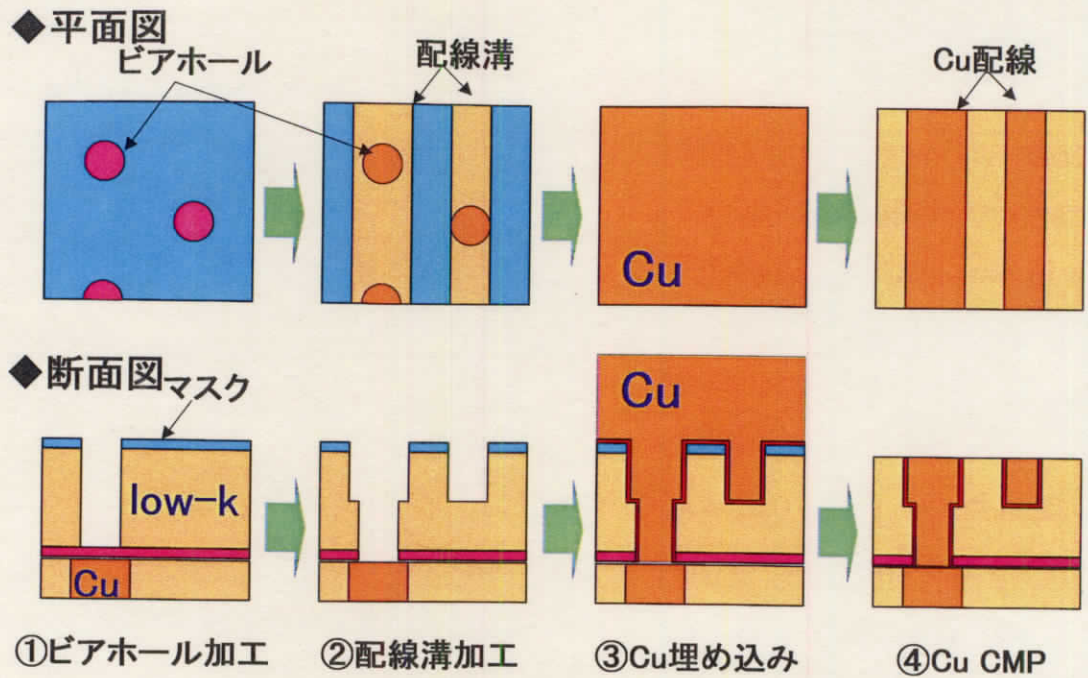


図 1-3 代表的なダマシンプロセスフロー

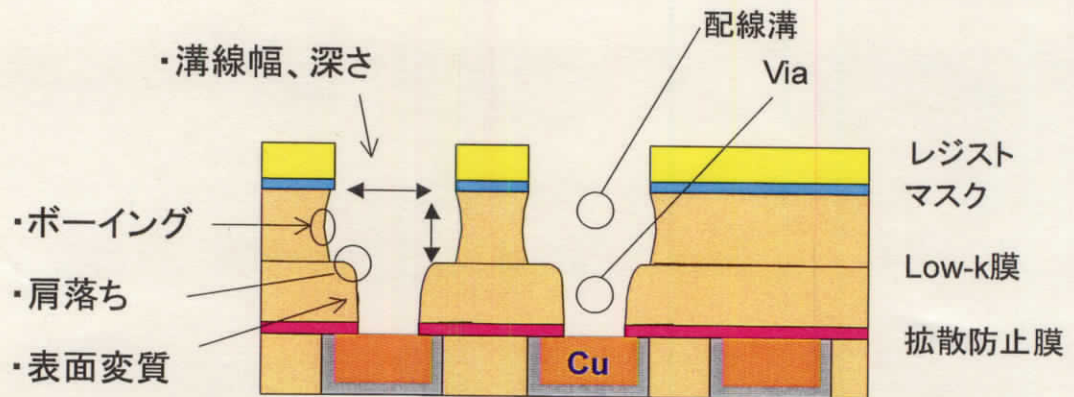


図 1-4 Cu/Low- k ダマシンプロセス多層配線構造
(Low- k 膜エッチング直後模式図)

次に、絶縁膜の種類と開発動向について述べる。絶縁膜には、ガラス転移温度、硬度、弾性率、そして、密着性など LSI に適用するために多くの必要な条件を満たすことが要求されるが、特に、低い k 値は重要な条件である。図 1-5 に、各種絶縁膜材料の k 値を無機膜、有機膜、ハイブリッド膜に分類してまとめた。実際には、これらの材料を組合せ、積層して使うことも可能である。Cu の拡散防止膜、または、エッチストッパーでは、 Si_3N_4 ($k \approx 7$) が使用されてきたが k 値が高いことが課題であった。これに対しては low- k 化が進められ、 SiCN 、 SiC などが開発された。

配線構造における絶縁膜では、従来から用いられてきた SiO_2 ($k \approx 4.0$) に対する low- k 膜として、初めに SiOF 膜が検討された。 SiOF 膜は、F 濃度が高い程 k 値は低くなるが、吸湿性の問題が生じる[4]。次に低い k 値の絶縁膜として Si-O 結合を持つ HSQ (Hydrogen Silsesquioxane) が検討された。近年では、ハイブリッド材としてメチル基を含有する SiOC や MSQ (Methyl Silsesquioxane) は、low- k 膜として主流になりつつなる。そして、有機材料である有機ポリマーの検討も行われている。 SiOC 膜や有機ポリマー膜の場合、 $k = 2.5 \sim 2.8$ と低い値を示す。更に k 値を低くする手法に、low- k 膜中に数 nm の寸法の孔を混入させる、いわゆるポーラス化というものがあり、この方法により $k < 2.0$ が実現されている。

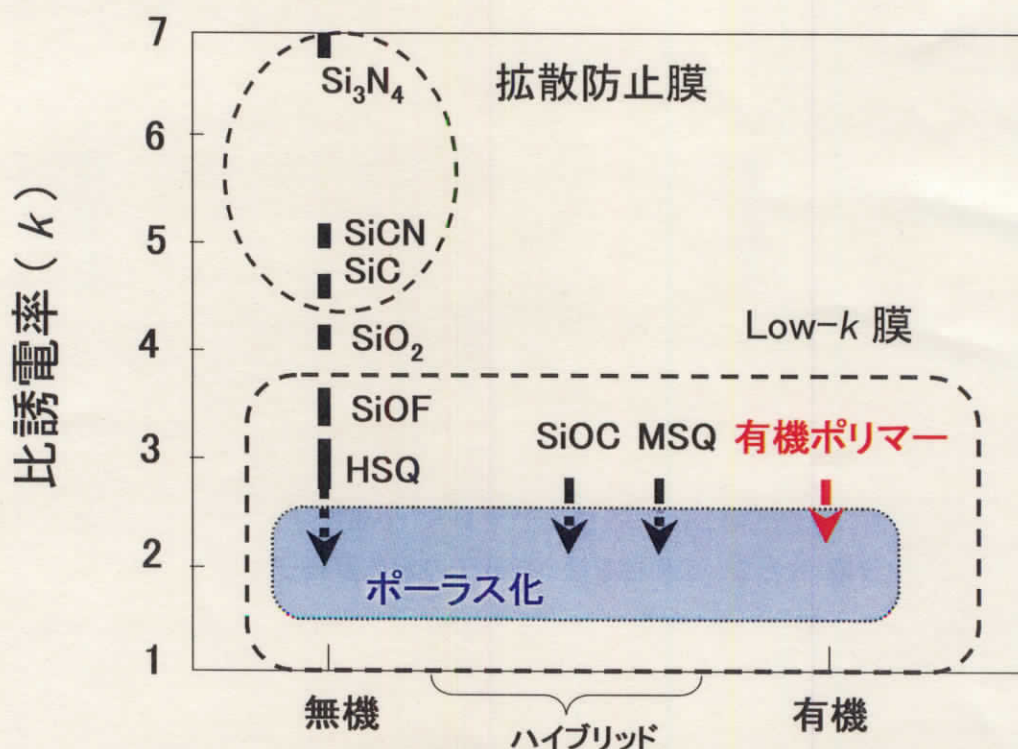


図1-5 代表的絶縁膜の種類と比誘電率

次に、 k 値を決める分極機構について述べる[4]。絶縁材料に外部から電界 E を印加すると、分極 P を生じる。物質の分極 P は、次式で表される。

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{loc}(j) \quad (1-2)$$

但し、 N_j は原子 j の濃度、 p_j は電界 E により物質中に誘起される双極子モーメント、 α_j は原子 j の分極率である。原子位置における局所電界 $E_{loc}(= E + P/3 \varepsilon_0)$ を用いると、分極率は $\alpha = p / E_{loc}$ で定義される。この分極の結果は、比誘電率 k として観測され、真空の誘電率 ε_0 を用いて一般に 1-3 式で表すことができる。

$$k = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (1-3)$$

この式に、1-2 式に $E_{loc} = E + P/3 \varepsilon_0$ の関係式を代入して、1-3 式と比較することにより、分極率 α と誘電率 k を関係づける Clausius-Mosotti の式が導かれる。

$$\frac{k-1}{k+2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j \quad (1-4)$$

この式から、低誘電率化の指針として、密度を小さくする、分極率を小さくすることが挙げられる。低密度化は、絶縁膜をポーラス化することによって実現できるため、今後ポーラス膜が主流になると考えられる。ポーラス化技術は、空孔の微小化及び均一化が課題である[2]。

図 1-6 に、誘電率の代表的な周波数特性を示す[4]。LSI が動作する GHz 以下の周波数領域では、電子分極、イオン分極、配向分極の3つの分極機構が寄与することになる。即ち、①電子雲の平均位置の変位に起因する電子分極、②イオン化している原子、分子の平均位置が電界により変位するイオン分極、そして、③極性を持った分子の永久双極子が電界方向へ配向する配向分極、である。これらの和である全誘電率 k は、例えば、電圧-容量(CV)測定によって求めることができる。

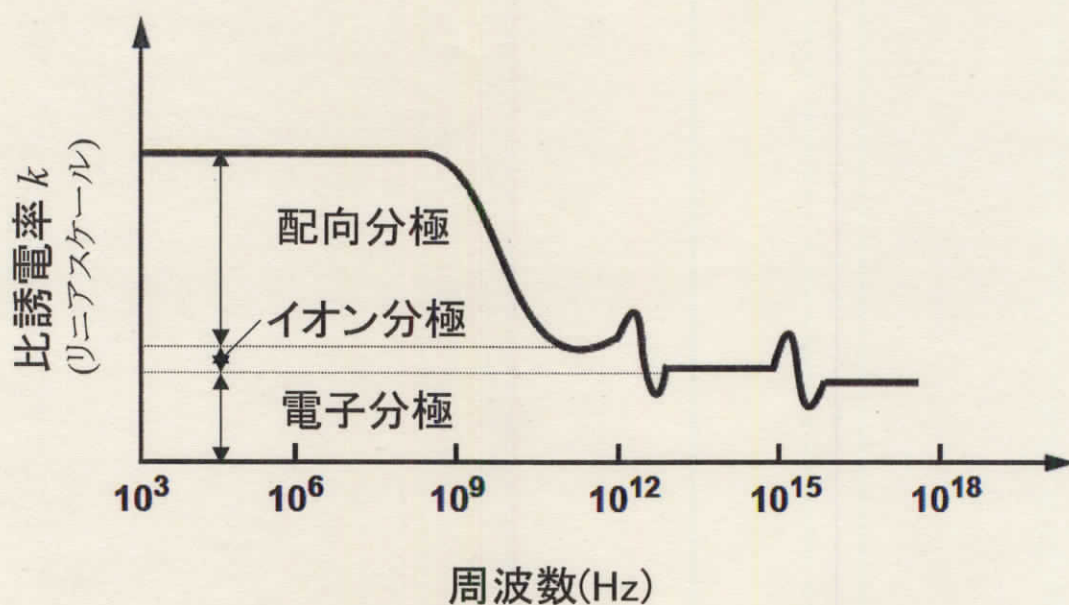


図1-6 比誘電率の周波数特性[8]

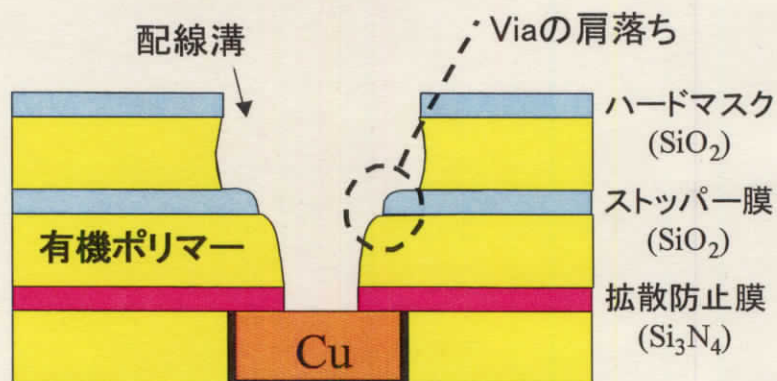


図1-7 有機ポリマー膜を使った配線構造

以上、低誘電率化の指針について述べたが、現状においては、 k 値だけでなく、他の工程との整合性の良さから SiOC 膜が広く取り上げられ、SiOC を採用した LSI の量産が開始された。一方、有機ポリマーについては、試作報告に留まっている[5]。

エッチング技術だけで考えると、SiOC 膜の採用は、従来の SiO_2 エッチング技術の知見を利用できるため、新規材料である有機ポリマーに比べてプロセス条件の決定が容易である。しかし、有機ポリマーには、 k 値が低いということ以外に、以下に示す2つの特長があるため、次期材料として十分に検討されるべきであると考ええる。

①地球環境

従来の多層配線構造の形成工程である SiO_2 及び SiOC のエッチングにおいては、PFC (PerFluoro-Compound) ガスを使用している。しかし、1997 年に開催された地球温暖化防止条約締結国京都会議 (COP3) において、この PFC ガスは地球温暖化効果が大きいと、新たに削減対象物質として指定された。そして、2010 年までに出来る限り排出量を削減することが求められている。このため、排ガス中に含まれる PFC ガスの除害技術、温暖化係数の低い PFC 代替ガスを用いたエッチング技術、PFC を用いずにエッチング可能な絶縁膜への転換、などの検討が行われている[6]。絶縁膜に有機ポリマーを採用することは、PFC ガスを用いないエッチングを実現でき、PFC ガスによる地球温暖化効果を低減する上で非常に有効である。

②加工・性能

これまで、単一材料で絶縁膜を構成する場合、誘電率が高いエッチストッパーを使用せざるを得ないため、実効的な誘電率が上昇してしまう問題があった。しかし、異種材料の低誘電率絶縁膜を積層することにより、層間絶縁膜と配線間絶縁膜を違う材料で構成することができるようになる。この構成では、高いエッチング選択比が得られるならエッチストッパーが不要となり、実効的な誘電率の低減に有利である。ここで、絶縁膜に有機ポリマーを使用することにより、エッチング工程において高い選択比を実現し、また、加工精度の向上が可能になる。

このような利点を持つ新規有機ポリマーに対するエッチングを、実際の製造プロセスで考えた時、SiOC を採用する場合とは異なり従来の SiO_2 エッチング技術が使えないことは明らかである。例えば、有機ポリマーは従来のレジストと同じ種類の材料であるため、レジストに対する選択エッチ

ングを実現することは不可能である。このため、 SiO_2 など有機ポリマーと異種材料の膜をハードマスクとして用いることが必要となる。

また、配線溝の深さを揃えるため、配線溝-ビアの界面に SiO_2 や Si_3N_4 などのエッチストッパー膜も必要になる。しかし、有機ポリマーエッチング時にエッチストッパー膜の「肩落ち」を生じる場合がある。この肩落ちがあると、隣り合う配線間のショート、配線材料の埋め込み不良などの問題が生じることが報告されている[7]。従って、図 1-7 に示す構造の有機ポリマーエッチングにおいては、拡散防止膜またはハードマスクに用いられる Si_3N_4 、 SiC 、 SiO_2 などの材料に対して高い選択比を実現することが重要であり、その反応機構の実験的検証と理解が必要となる。

次項では、主に SiO_2 に対するドライエッチング技術を振り返り、有機ポリマーに対するドライエッチングの研究指針を明らかにする。

1-2 ドライエッチング

1-2-1 ドライエッチング技術（装置と条件）

エッチング装置の一般的な構造は、プラズマを生成する上部電極とウエハを保持する下部電極で構成される[8]。代表的なプラズマ生成方式の構造概念図を図 1-8 に示す。ガスは、上部電極付近から均一に導入される。チャンバー内のガスは、ターボ分子ポンプ(TMP)により排気され、排気速度を制御するバルブ開度によってチャンバー圧力を調整する。高周波(RF)、または、マイクロ波によってプラズマが生成されると、チャンバー壁付近にイオンシースが形成され、数 10 eV のエネルギーでイオンはチャンバー壁、ウエハへ照射される。絶縁材料のウエハ表面(被エッチング膜)へ入射するイオンの運動エネルギーを上昇させるため、ブロッキング容量を通して下部電極に RF を印加する。

ウエハに入射する中性粒子には、Ar など不活性のものとラジカルなど活性種が混在する。イオンと電子は、RF の位相に応じて交互に入射する。入射エネルギーはイオンと電子では大きく異なる。電子の場合、数 10 eV であるのに対して、イオンの場合には数 100 eV から数 keV と一桁以上も高いエネルギーである。

プラズマの種類	誘導結合プラズマ (ICP)	電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ	容量結合プラズマ (2周波平行平板型)	容量結合プラズマ (マグネトロン型)
構造概念図	<p>プラズマ励起源 誘導コイル ウエハ ブロッキング容量 バイアスRF源</p>	<p>$f=2.45\text{GHz}$ 電磁石</p>	<p>電極 f_2 f_1</p>	<p>永久磁石</p>

図1-8 エッチング装置構造概念図

開発現場におけるプロセス条件の決定は、ガスの種類と流量、チャンバー圧力、バイアスパワー(イオンエネルギー)等の各種パラメータを変えたときのエッチレート、加工形状を調べ、要求を満足するプロセス条件を探すことである。

以下に、従来材料のドライエッチング技術についてまとめる[9-10]。表 1-1 は各種被エッチング膜に対する代表的なエッチングガス種である。

シリコン(Si)のエッチングは、Si ウエハに素子分離(STI, Shallow Trench Isolation)のための溝を形成する工程、ポリシリコンからなるゲート電極を加工する工程で行われる。フッ素原子は Si と化学反応を起こし、揮発性の高い SiF_4 を生成すると報告されている。同様に、塩素 Cl、臭素 Br も Si をエッチングする。Si のエッチングガスには、 Cl_2 と HBr が用いられる。装置は、低圧力で高いガス解離度の ICP (Inductively Coupled Plasma) や ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマが広く用いられている。

シリコン酸化膜(SiO_2)は、層間絶縁膜として用いられるので、そのエッチングでは、上下配線を接続するビアホールを形成する。ビアエッチングにおける要求は、 SiO_2/Si 選択比を高くすることである。 SiO_2 エッチングにおいては、ガス解離度が高くない 2 周波平行平板型装置と C_4F_8 と O_2 と Ar の混合ガスの組み合わせが広く用いられている。

シリコン窒化膜(Si_3N_4)は、STI のトレンチエッチング時のマスクとして用いられる。使用する装置は、 SiO_2 エッチング装置と共用されることが多い。エッチングガスには、 CF_4 、 CF_4/O_2 、 CHF_3/O_2 が広く用いられる。

一方、配線材に長い間使われてきたアルミ(Al)のドライエッチングでは、F原子はAlをエッチングしないが、Cl原子とBr原子がエッチャントであることが知られており、 AlCl_3 を生成物とする。その供給ガスとして Cl_2 、 BCl_3 、 HBr が用いられる。

レジストの除去工程においては、トランジスタへのダメージを最小限にするため、基板にバイアスを印加しない高圧力の酸素プラズマやイオンが入射しないようにウエハからプラズマ源を離れた装置(リモートプラズマ)が用いられている。レジスト残りが発生しないようにウエハは 200 °C 程度に加熱される。

表1-1 被エッチング膜に対するエッチングガス種

被エッチング膜	エッチングガス種	主な反応生成物
Si	$\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 、 Cl_2/HBr	SiF_4
SiO_2	$\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$	SiF_4
Si_3N_4	$\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$	SiF_4
Al	Cl_2/HBr	AlCl_3

1-3 ドライエッチングの機構

ここでは、被エッチング表面に入射する活性粒子のフラックスについてまとめた後、従来材料である SiO_2 を例にとりドライエッチング反応について述べる。そして、有機ポリマーのエッチングに関する報告例と課題について述べる。

1-3-1 プラズマからの入射活性粒子とその特徴

ドライエッチングは、反応性ガスにより生成されたプラズマと被エッチング材料との化学反応により揮発性が高い(蒸気圧の高い)エッチング反応生成物を形成し、この反応生成物をエッチング

表面から脱離させ気相へ放出させることで、被エッチング材料を加工することである。ドライエッチングで用いられるガスの多くは安定であり、ガスと接触しただけではほとんどエッチングしない。このため、このガスをプラズマ化してイオンやラジカルの活性種を生成する必要がある。しかし、プラズマの下にウエハを配置する通常のエッチング装置では、ウエハに活性中性粒子、イオン、電子、そして、光が入射してしまう。このうち、エッチング反応には活性中性粒子とイオンが特に重要であり、それぞれの効果と影響について簡単に述べる。

電子の場合、エッチング反応そのものに対する直接的寄与は、電子の質量が小さくウエハ表面に与える運動量は非常に小さいため無視できる。しかし、被エッチング表面の帯電とこれに伴う影響は重要である。絶縁膜材料のブランケット状の平坦なエッチング表面では、イオンと電子が中和するため帯電は起きない。一方、高アスペクト比の微細パターンでは、パターン底に到達できるイオンと電子のフラックスが大きく異なり、正に帯電するようになる(電子シェイディング効果)。この帯電により、イオンの入射が妨げられ入射エネルギーの低下が発生する問題が生じることがある。

中性粒子の場合、試料表面へ入射するエネルギーはガス温度で決まり 0.1 eV 以下であり、また、入射する角度はランダムである。入射フラックスは、ガス分子の密度 n と平均熱運動速度 \bar{v} から $n\bar{v}/4$ として求めることができる。圧力 10Pa、チャンバー温度 400 K の Ar ガスの場合、入射フラックスは $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる。

イオンの場合、重要な変数として、イオン種組成、フラックス、入射エネルギー、入射角がある。電子密度 10^{10} cm^{-3} の中密度プラズマでは、イオンフラックスは $3 \times 10^{15-16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、イオンエネルギーは 100~800 eV が代表的値である。イオンフラックスは、プラズマ密度に依存し、プラズマ生成方式によって決まる。イオンのエネルギー及びイオンの入射角は供給ガス圧力に依存し、低圧ほどウエハに対して垂直に入射するようになる。このように、イオンのフラックスと入射エネルギーはエッチレートや形状などエッチング特性に大きく影響するが、実際には使用するエッチング装置やガス種、圧力などの条件によって試料基板に入射するイオンエネルギー分布が異なるため、装置ごとにブラックボックスとして各種条件を試行錯誤によって決定することがプロセス開発の現場で行われている。従って、イオンフラックス及びイオンエネルギーは最も重要なパラメータであるにもかかわらず、詳細な実験的研究や定量的な議論がされてこなかったのが実情であった。

1-3-2 従来材料に対するエッチング機構

以下に、従来材料のドライエッチング技術についてまとめる。

ドライエッチング反応では、イオンと中性粒子が被エッチング材料表面に入射することから始まる以下に示す3つのステップによってエッチングが進行するという「現象モデル」が一般に用いられる(図 1-8) [11]。即ち、

- ①活性種の入射
- ②エッチング反応(反応生成物の形成)
- ③自発的またはイオン衝撃支援による反応生成物の脱離

これによると、エッチングは①の活性種の供給速度、②の反応速度、そして、③の脱離速度のいずれかで律速されると考えられる。反応促進には、反応に寄与する活性種の選択とその入射フラックスの増大、試料基板の高温化、蒸気圧の高い反応生成物形成に有効なガス種の選択、そして、イオンフラックスとエネルギーの最適化、などが有効と考えられる。

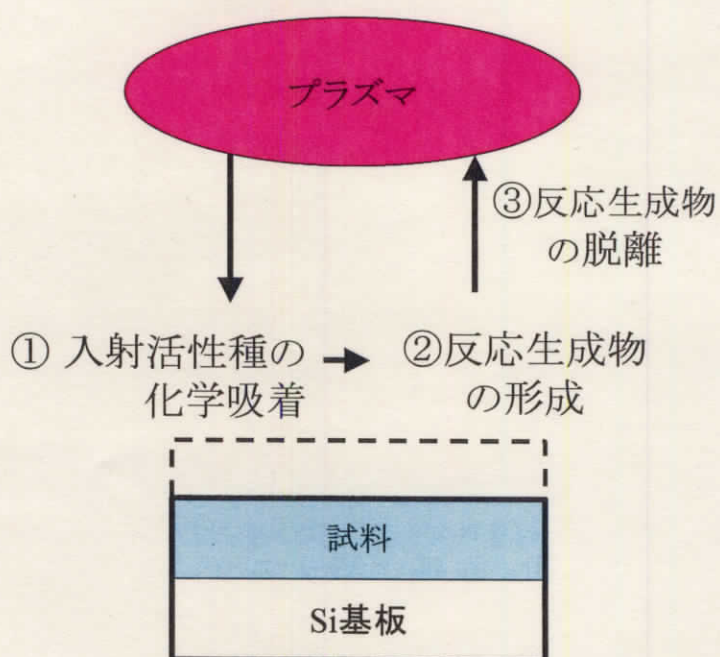


図1-8 ドライエッチング機構

フッロカーボンガス(例えば C_4F_8)による SiO_2 のエッチング機構について述べる。

辰巳らは、量産用平行平板型エッチング装置に各種計測機器を取り付け、プラズマ診断と XPS による表面解析、入射フラックスとエッチレートとの関係を調べた[12]。この報告の中では、図 1-9 に示すように、

- ・ C_4F_8 ガス分圧の増加に対して、エッチレートがピークを有する、
 - ・最大エッチレートに対応する C_4F_8 分圧までは、エッチレートは中性粒子に含まれるフッ素原子数に比例する(領域 I)、
 - ・エッチレートの最大値を示す C_4F_8 分圧を境に、表面ポリマーが厚く形成される(領域 II)、(Si のエッチングの場合、低い C_4F_8 分圧からポリマーは厚く形成される)
 - ・ポリマーが厚いと、イオン衝撃が SiO_2 表面に伝わらなくなり、エッチレートは一定となる(領域 III)、
- という中性ラジカル主体の SiO_2 エッチング反応モデルを示した。

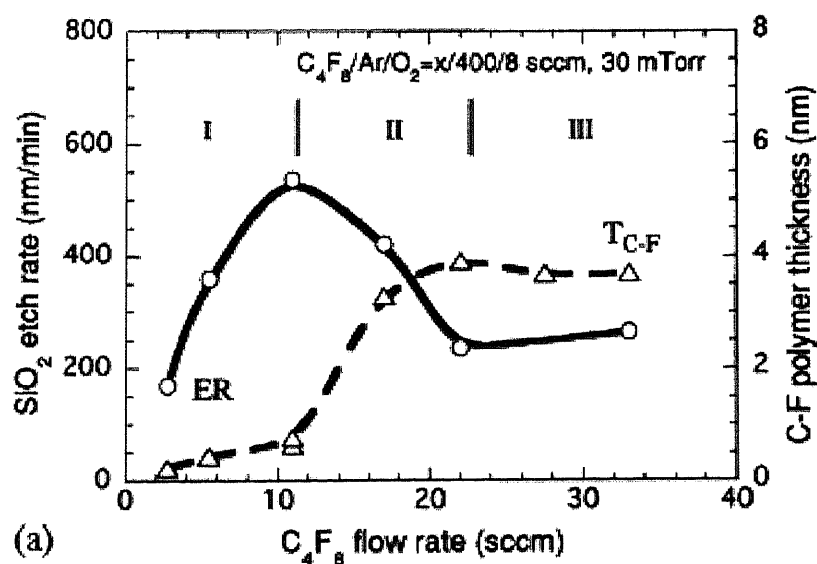


図 1-9 C_4F_8 流量に対するエッチレートと a-C:F ポリマー膜厚の関係[13]

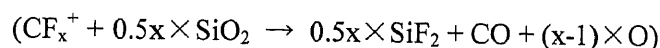
また、唐橋らは、質量分離型イオンビーム照射装置を使い、 SiO_2 に CF_x^+ イオンを照射し、反応生成物に関する詳細な測定を行った[13]。この結果から、

- ・入射イオン種が CF_x^+ ($x=1\sim3$) の場合、イオンの入射エネルギーの増大と共に、 SiO_2 のエッチイールドは増加し、イオンエネルギーによってエッチング反応が促進される。そして、1000 eV 以上のイオンエネルギーではエッチイールドは飽和する、

- ・高いエッチイールドを実現するには、高い入射エネルギーとフッ素原子の存在だけでなく、炭素原子の存在も必要である、

- ・Si または SiO_2 表面にはフッ素を含むアモルファスカーボン a-C:F が堆積される、

- ・生成物は SiF_2 及び CO である。入射エネルギーとイオンフラックスに対して生成物の F/Si 比は一定である、



- ・脱離はイオンエネルギーによって促進されるが、脱離する SiF_2 のエネルギーは 0.1 eV 以下であり、エッチング表面から熱的に脱離している、

というイオン主体の素過程を明らかにした。

以上のように、 SiO_2 のエッチング表面に堆積されるポリマー (a-C:F) 層の膜厚を制御することがエッチング選択比の向上に重要な役割をしている。つまり、 SiO_2 には、酸素が含有されておりこの酸素が表面 a-C:F 層を除去する役割を果たし、その結果、酸素を含まない Si の場合、表面の a-C:F 層は厚く形成される。a-C:F 層の膜厚に依存して、Si または SiO_2 表面に達するイオン衝撃の大きさが異なり、エッチレートの差、つまり、選択比を実現している[6]。Si と SiO_2 で a-C:F の膜厚に差が生じるようにガス流量、解離度などの条件を探ることが、プロセス開発の一部となっている。

1-3-3 有機ポリマーに対するドライエッチング

新材料の有機ポリマーについては、ダマシンプロセスの登場により層間絶縁膜として検討され始め異方性エッチングの要求が発生した。近年、 O_2/He 、 N_2/He 、 H_2/N_2 などの混合ガスを用いたビアホールのエッチングでレートと形状に関する報告[14]、ビアホールの寸法とエッチレートに関する報告[15]、ラジカル比に関する報告[16]、XPS によるエッチング表面の解析に関する報告[17]などがある。しかし、有機ポリマーに対するドライエッチング技術を開発する上で重要となる、

下記項目に関しては解決できていない。

- ・ エッチング反応機構を明確にすること
- ・ ラジカルとイオンのどちらがエッチングを支配しているのか明示すること
- ・ Si 含有材料に対する選択比を向上させること
- ・ ガス種選択の指針を示すこと

1-4 本研究の目的と特徴

以上を踏まえ、本研究の目的を以下に示す内容を得ることにした。

- 1) 新材料である有機ポリマー材料のエッチングに適したイオンエネルギーに関する知見
- 2) 活性種の役割に関する知見
- 3) Si_3N_4 など Si 含有材料に対して高い選択比を実現するための指針
- 4) 有機ポリマーのドライエッチング反応に関する知見

これを実現するため、図 1-10 に示すように、エッチング反応に関して入力(イオン種、イオンエネルギー、入射フラックス)を正確に把握し、この入力を変化させたときの出力結果であるエッチイールド、被エッチング表面、反応生成物、に関する測定や解析を行い、前節で述べた吸着、反応、脱離の3ステップの「現象モデル」の考えに従って検討を進めた。また、高選択比の実現に関しては、イオンエネルギー、活性種、被エッチング材料の観点から最適条件を探索した。

本研究では、上記の目的を達成するために次に示す特徴を有するプラズマビーム照射装置を製作した。

- ・イオンエネルギーを制御し、かつ、その測定が可能なこと
- ・量産用エッチング装置と同様に、実際のプロセスに近い条件のプラズマを使用できること
- ・試料基板に入射するフラックスを制御し、かつ、その測定が可能なこと
- ・反応生成物が試料基板へ再入射する影響を最小限にすること
- ・反応生成物の質量分析が可能なこと
- ・試料基板を大気暴露せずに表面組成を評価できること

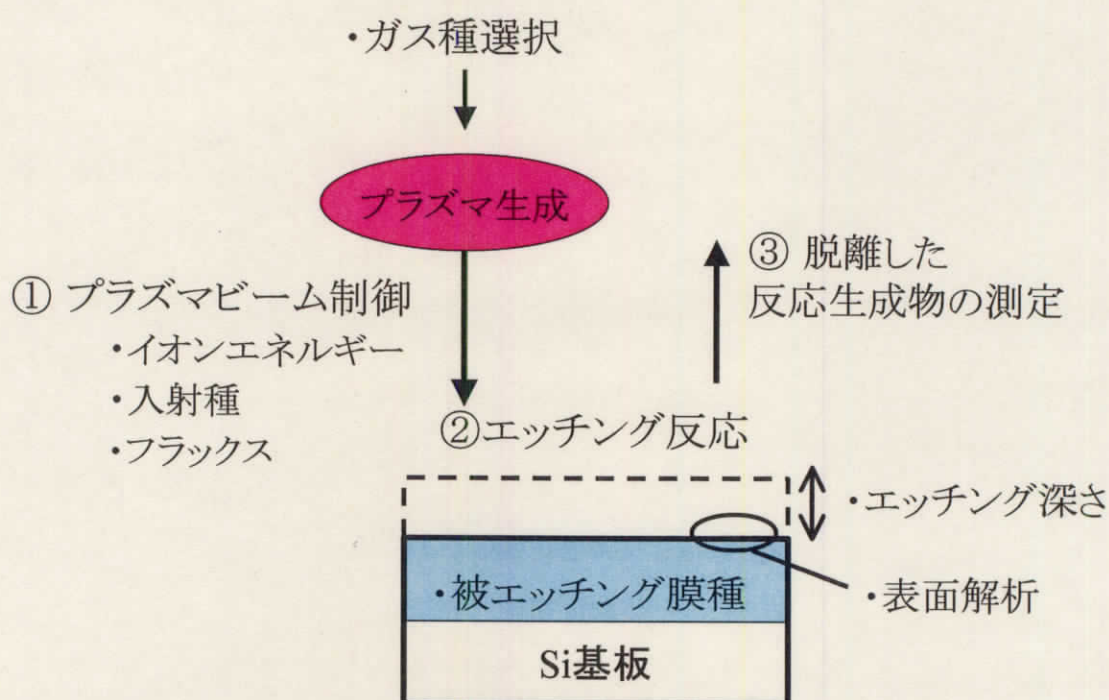


図1-10 ドライエッチング機構説明の方針

1-5 本論文の構成

本論文は、5章から構成される。本序論に続いて、第2章においては、実験に用いたプラズマビーム照射装置の詳細と基本特性について述べる。第3章において、low- k 有機ポリマー材料の分析と、そこにプラズマビームを照射したときのエッチイールドのイオンエネルギー依存性の結果について述べる。第4章においては、有機ポリマーに対する Si_3N_4 などSi含有材料とのエッチング選択比を高くするための知見及びエッチング反応に関する知見について述べる。最後に、第5章において、本論文の結論について述べる。

【参考文献】

- [1] T.Sakurai, IEEE Transactions on Electron Devices, 40(1993)118.
- [2] 技術情報協会、次世代 ULSI 多層配線の新材料・プロセス技術、(2000).
- [3] Y.Shimogaki, S.Lim, Y.Nakano, K.Tada and H.Komiyama, Proceedings of Dry Process Symposium (1997) p.275.
- [4] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons Inc. (1976) 410.
- [5] M.Ikeda, H.Kudo, R.Shinohara, F.Shimpuku, M.Yamada, Y.Furumura, Proceedings of International conference on Interconnect Technology (1998) p.131.
- [6] 技術研究組合超先端電子技術開発機構、「電子デバイス製造プロセスで使用するエッチングガスの代替ガス・システム及び代替プロセスの研究開発」成果報告書(2001).
- [7] K.Kinoshita, M. Tada, T. Usami*, M. Hiroi, T. Tonegawa*, Kazutoshi Shiba*, Takahiro Onodera, Masayoshi Tagami, Shinobu Saitoh, and Yoshihiro Hayashi, TECHNICAL DIGEST 2000 International Electron Devices Meeting, (2000) 635
- [8] A.J.van Roosmalen, J.A.G.Baggerman, S.J.H.Brader, Dry Etching for VLSI, Plenum.
- [9] M.A. Lieberman and A.J.Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John-Wiley & Sons Inc., NY(1995).
- [10] 次世代 ULSI プロセス技術 REALIZE INC.
- [11] Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, Marcel Dekker Inc.
- [12] T.Tatsumi, M.Matsui, M.Okigawa, M.Sekine, J.Vac.Sci. Technol. B18 (2000) 1897.
- [13] K. Karahashi et al., J.Vac.Sci. Technol. A22 (2004) 1166.
- [14] M.Fukasawa, T.Hasegawa, S.Hirano and S.Kadomura, Proceedings of Symposium on Dry Process, (1998) 175.
- [15] M. Fukasawa, T. Tatsumi, T. Hasegawa, S. Hirano, K. Miyata, and S.Kadomura, Proc. Symp. Dry Process 1999, Tokyo, IV-2, (1999) 221.
- [16] H.Nakagawa, Y.Morikawa, E.Tamaoka and T.Hatashi, Proc. Symp.Dry Process (2000) 257.
- [17] LD.Fuard, O.Joubert, L.Vallier, and M.Bonvalot, J.Vac.Sci. Technol. B19 (2001) 447

第2章 プラズマビーム照射装置とその特性

2-1 はじめに

エッチング装置のプラズマ中ではイオン、中性粒子、電子、光が存在し、気相反応に加えてウエハやチャンバー壁との表面反応が複雑に進行している。ガスの種類と流量、ガス圧力、RF パワー、そして、基板温度などエッチング条件を決める上で、活性種と被エッチング膜とのエッチング反応を理解することが重要な指針になる。

この複雑な状況からエッチング反応の素過程を明らかにする手段のひとつがビーム照射実験である。即ち、試料基板へ入射する活性種(イオンと中性粒子)を選択してエッチングを観測する実験である。これにより、各種活性種と被エッチング膜とのエッチング反応を明らかにすることが可能となる。ビーム照射実験では、一般にイオンの入射エネルギーを制御できることが特徴のひとつである。これにより、イオンエネルギーの効果に関する知見を得ることが期待される。更に、試料がプラズマと分離されているため、反応生成物の再入射の影響はなく、その測定が可能であることも特徴である。これまでのビーム照射実験では被エッチング材料を水晶振動子の上に成膜し、エッチレートの測定はエッチングされた材料の質量を振動子の周波数変化により測定する手法[18]が多かった。このため、リアルタイムにエッチレートの変化をモニターできる利点がある一方、成膜手法が制限されるため、実際に使用される材料と膜質が異なるなどの大きな問題が懸念される。

ビーム照射実験装置には、質量分離ビーム型[18-24]とプラズマビーム型[25-28]がある。表 2-1 に、ビーム実験装置の特徴を一般的な量産エッチング装置と比較した結果を示す。

質量分離ビーム型では、単にプラズマビームを直接照射するのと異なり、プラズマ源やイオン源からのビームを質量分析器に通し各々のイオン種を選択する。その結果、イオン種毎のエッチイールドを求めることが可能である。また、イオン源とは別に中性ラジカル源を設け、質量分離したイオンビームと中性ラジカルビームを同時、または、交互に照射することも可能である。しかし、単一イオン種を選択して照射するのに加え、質量分析器等が原因でイオンの輸送効率が低下するため、プラズマビーム型に比べてフラックスが小さいこと、また、エッチングの状況が量産エッチング装置の場合と大きく異なることが懸念される。過去の報告では、対象とする材料のほとんどが Si と SiO_2 であった。Si と SiO_2 の場合は、フロロカーボンガスを用いたエッチングにおいて、反応生成種は SiF_x であることは既に判明し、残された課題はイオン種毎の反応性比較や反応生成種のイオンエネルギー依存性などである。以上のように、問題点も多いが、質量分離ビーム実験の果たして

表 2-1 ビーム照射実験の特徴

		量産 エッチング 装置	質量分離 ビーム 照射装置	プラズマ ビーム 照射装置
イオン	活性種	混合	単一 独立制御	混合 組成比制 御
	フラックス ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	大 10^{16}	小 10^{13-14}	中 10^{14-15}
	入射エネル ギー (eV)	数100～ 2000	任意制御	任意制御
	エネルギー 幅(eV)	数100～ 2000	狭い ～10	狭い 1～10
中性粒子 (ラジカル)	活性種	混合	独立	混合
	フラックス ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	大 10^{17}	小 10^{14-15}	中 10^{15-16}
反応 生成物	再入射	有	無	無
	測定	不可	可能	可能

きた役割は大きい。

これに対して、プラズマビーム型の場合、実際のエッチングと同様に多くの種類の活性種が同時に試料基板へ入射するので、活性種毎の情報が得られない。しかし、実際のエッチングに近い状態においてエッチング特性に対する入射活性種の組成比とイオンエネルギーの影響について調べることができる。プラズマビーム型の活性種はプラズマ源から直接引出し照射されるため、質量分離型に比べ入射フラックスが一桁以上大きい。

プラズマビームを使用した研究に関する報告は少なく、1982 年以後報告が見られなかった。Smithら[28]は、容量結合プラズマからアレイ状のオリフィスを通してプラズマビームを引出し、水晶振動子上に堆積した Si と Al に対して Cl_2 、 CCl_4 、 HCl の各プラズマを照射する実験を行った。プラズマビームによるエッチング特性が、一般のプラズマ照射の場合と一致することを示すに留まっている。堀池ら[27]は、カウフマン型イオン源を用いて、Si 及び SiO_2 のエッチング特性を評価し、反

応生成物の測定に関する報告を行った。しかし、入射ビームの組成解析が行われていないため、エッチング反応に関する定量的議論に至っていない。

今回の実験研究のように、新規材料のエッチング、または、新規ガスの役割を調べる場合、①エッチングに寄与する活性種(中性粒子なのかイオンなのか)、②最適なイオンエネルギー、③反応生成種、に関する知見を抽出する必要がある。そして、これらの知見を量産エッチング装置に適用し、プロセス開発の指針を与えることが可能となる。従って、表 2-1 に示した3種類の照射法の中で、上記指針を与えることを可能にする方法は、照射条件が量産エッチング装置に比較的近いプラズマビーム照射法であると考えた。この考えに基づき、入射フラックスとイオンエネルギーの制御が可能であり、更に、反応生成種の測定が可能であることを特徴とするプラズマビーム照射装置を新たに設計・製作した。

本章では、新たに製作したプラズマビーム照射装置の詳細について説明し、プラズマビームの基本特性について述べる。

2-2 プラズマビーム照射装置の概要

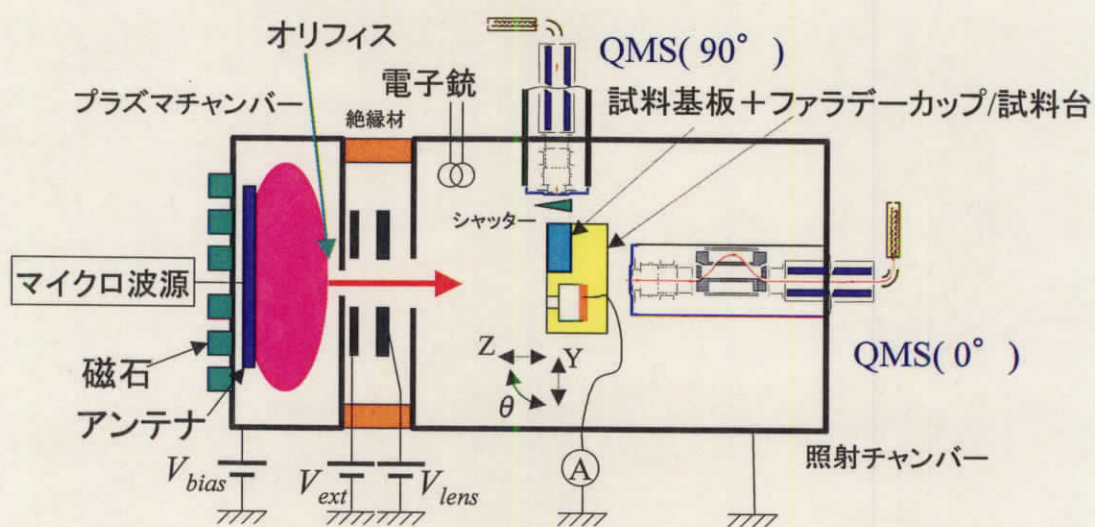
本研究で製作したプラズマビーム照射装置の特徴を以下に示す。

- ・量産用エッチング装置で用いられる ECR プラズマを使用したこと
- ・量産プロセスと同じ方法により成膜した被エッチング試料を使用したこと
- ・イオンエネルギーを制御、測定が可能なこと
- ・試料基板に入射するフラックスを制御、測定可能なこと
- ・反応生成物が、試料基板へ再入射する影響を最小限にすること
- ・反応生成物の測定が可能なこと
- ・液体窒素シュラウドを設けて、反応生成物の測定におけるバックグラウンドを低減できること
- ・試料基板を大気暴露せずにエッチング表面を XPS により評価できること

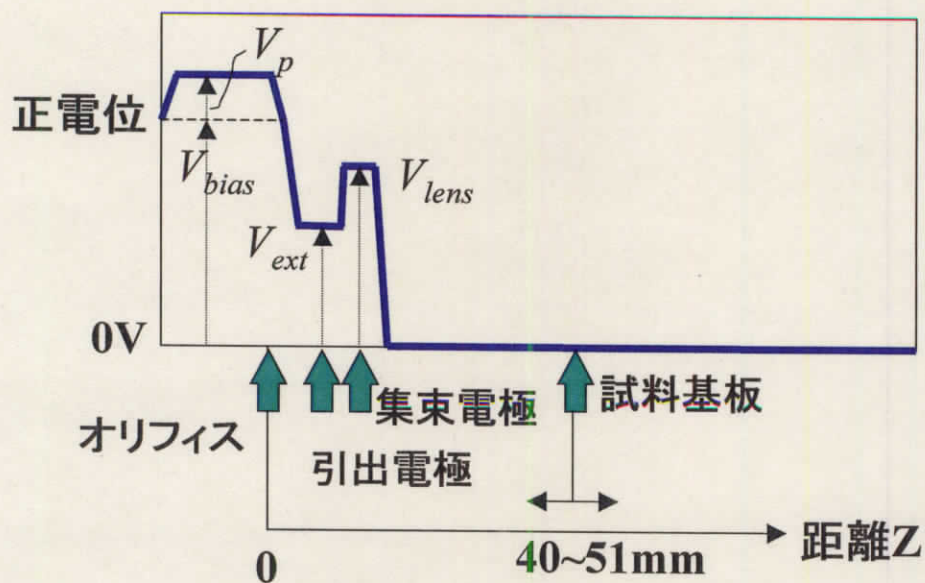
図 2-1(a)に、プラズマビーム照射装置の概略図を示す。この装置は、主にプラズマチャンバー、照射チャンバー、試料基板、ファラデーカップ、電子銃、そして、4重極質量分析計から構成される。図 2-1(b)に、プラズマで生成されたイオンが試料基板に到達する経路上の電位分布を示す。電子は、引出し電極と集束レンズ電極の電位による逆電界のため照射チャンバー、試料基板へ到達できない。このため照射チャンバーへ引き出され試料基板に照射されるビームは、中性粒子

とイオンだけであり、このビームがエッチング反応を起す。ビーム照射時間とその結果エッチングされた膜厚からエッチレート、更にイオンフラックスを考慮することでエッチイールドを算出する(第2章4節参照)。

図2-2に、本装置概観写真を示す。以下に、装置の詳細について述べる。



(a) 装置概略図



(b) 電位分布図

図2-1 プラズマビーム照射装置

A) プラズマチャンバー

プラズマチャンバーは、コンダクタンスバルブを通して公称排気速度 300 l/s (N_2) のターボ分子ポンプ TMP(三菱重工社製 FT300W)で排気される。コンダクタンスバルブの開度とガス流量の調整により、ガス平均滞在時間は数 10 ms から 1 s のオーダーまで可変することができる。プラズマチャンバー内のガス圧力は、キャパシタンスマノメータ(MKS Instruments 社製 Pressure Transducer Type 628)で計測した。マノメータの校正は、ベース圧力 1×10^{-5} Pa のときに 0.00 Pa に設定することにより行った。

プラズマ源には、永久磁石上にスポークアンテナを配置したコンパクト電子サイクロトロン共鳴(ECR, Electron Cyclotron Resonance)タイプ(入江工研社製)を用いた。プラズマは、アンテナ直下に生成される。マイクロ波電源(日本高周波社製 MKN-102-3S2)の励起周波数とパワーは、それぞれ 2.45 GHz、0~1 kW であり、スタブチューナー(Daihen 社製 CMC-10)を経由してアンテナに接続されている。マイクロ波は、矩形導波管から途中で同軸に変換してアンテナへ供給される。

また、プラズマから引き出すイオンの運動エネルギーを制御する目的で、プラズマチャンバー、圧力計、ガス配管、排気ポートはすべてセラミック材を介して電氣的に絶縁されている。これにより、プラズマチャンバーに DC バイアス電源を接続し、この印加する最大 2 kV の電圧 V_{bias} によって試料基板に入射するイオンのエネルギーを高精度かつ容易に制御することを可能にした。

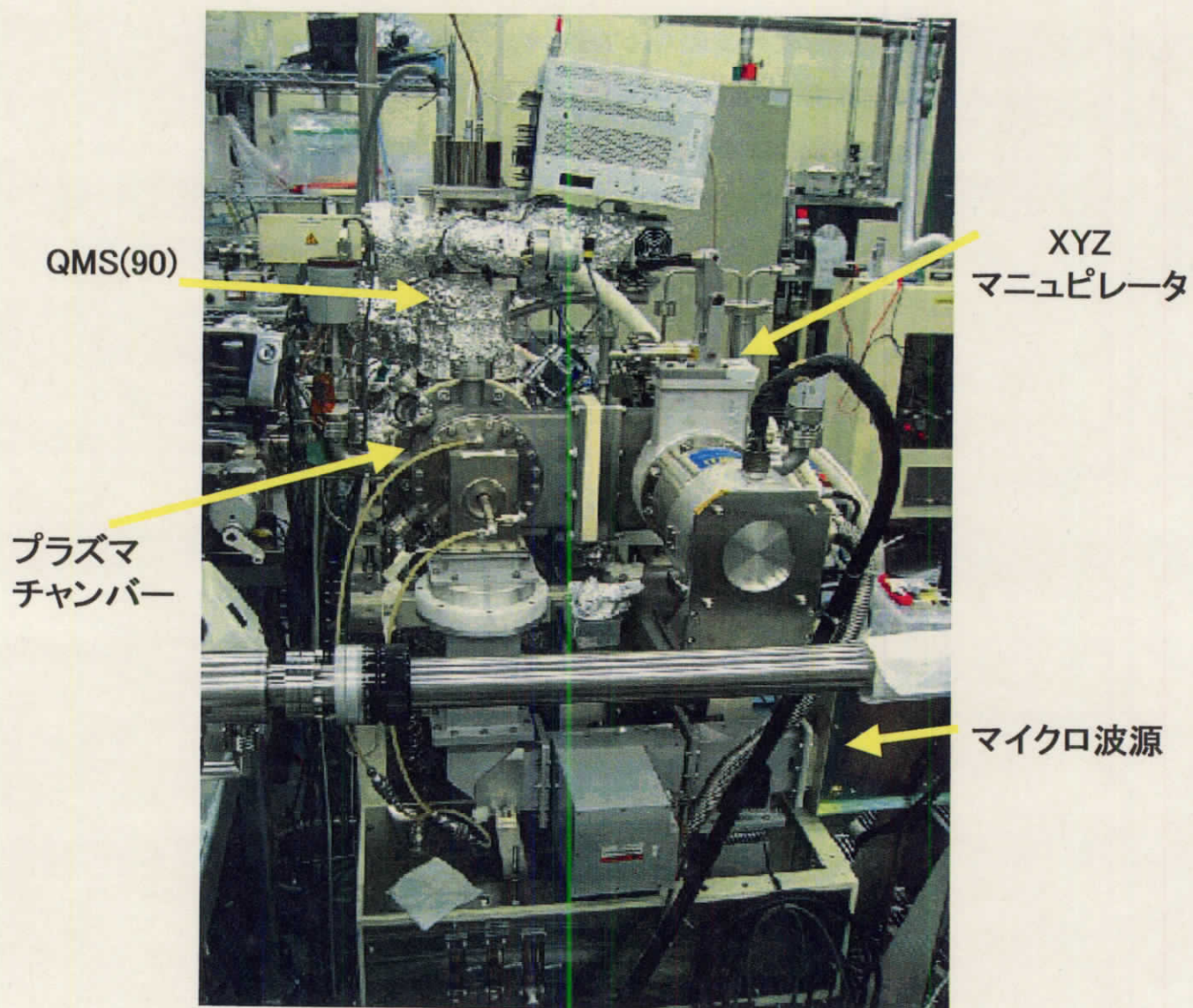


図 2-2 プラズマビーム照射装置の写真

B) 照射チャンバー

照射チャンバーのガス排気は、公称排気速度 4000 l/s (N_2) のクライオポンプ(アルバック社製 CRYO-U8H)と公称排気速度 1000 l/s (N_2) の TMP(島津製作所社製 EI-1003M)を並列に設置して使用した。 H_2 や NH_3 などの可燃ガスは TMP だけで排気することで安全を確保した。照射チャンバー内圧力は、冷陰極マグネトロン真空計(PFEIFFER 社製 PKR251)で測定した。但し、この真空計はガス種による感度が異なり、例えば H_2 の圧力は Ar に比べて 1/3 に表示されるので、真の圧力を必要とする時は注意を要する。ベース圧力は 1.3×10^{-6} Pa である。プラズマチャンバーと照射チャンバー間に設けた直径 1.5 mm のオリフィスにより差動排気を行うことができ、例えば、プラズマチャンバーに 0.93 Pa の Ar ガスを導入してプラズマを点火した場合、照射チャンバー内の圧力は 1×10^{-4} Pa に維持できる。従って、この場合、温度 273 K の Ar ガスの平均自由行程は約 50 m であることを考慮すると、照射チャンバー内の分子間衝突や電子・分子間衝突などの影響は無視することができる。

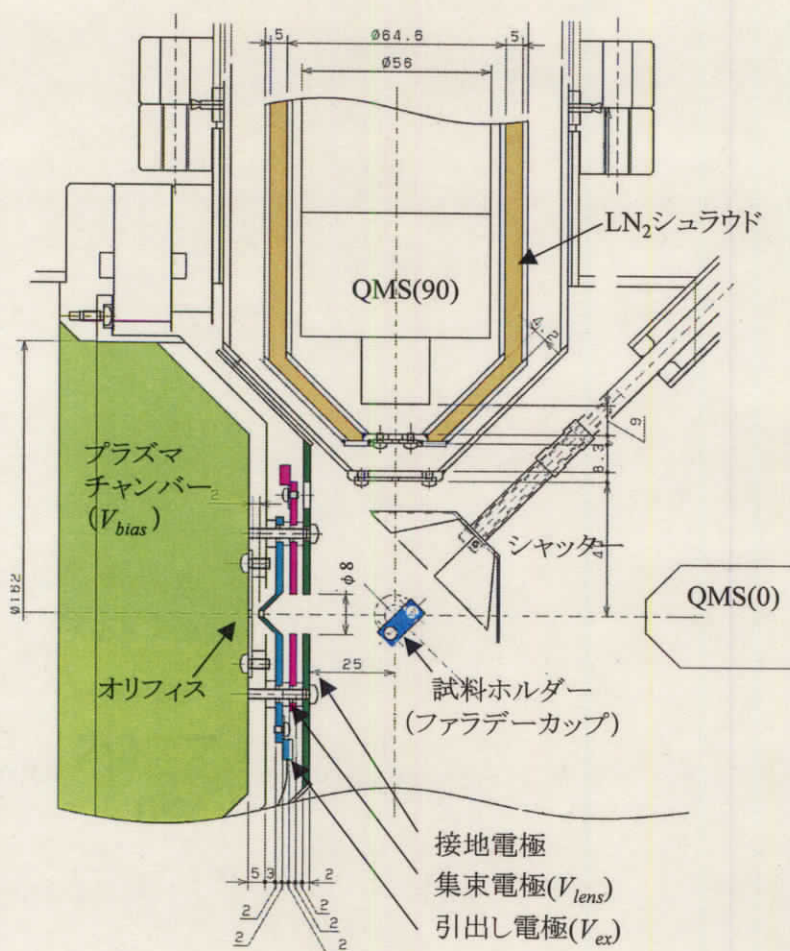
図 2-3(a)にファラデーカップ周辺の概観写真を、図 2-3(b)にその構造図を示す。図 2-3(a)では、ファラデーカップがビーム照射位置に配置されている。ファラデーカップを手前(Y 方向)に引き出すことにより、試料をビーム照射位置に移動させることができる。このため、ファラデーカップで測定したイオンフラックスが、そのまま試料に照射される。そして、試料を X 軸に対して回転させ、QMS(90°)で観測する反応生成物の信号強度が最大になる最適の状態にすることが可能である。回転シャッターは2つの QMS オリフィスの手前を横切るように配置されるので、入射ビームや反応生成物のビームを ON/OFF することができるので、信号成分とバックグランド成分の切り分けが可能となる。プラズマチャンバーのオリフィス付近に、イオン引出し電極とイオンフラックスを制御可能とするイオンビーム集束用の静電レンズ電極を設けた。それぞれの電極に印加する電圧を V_{ex} 、 V_{lens} とする。図 2-1(b)で示すように試料基板に到達するイオンの運動エネルギー E_i は、 V_{bias} を用いて次式で表される。

$$E_i = e(V_{bias} + V_p) \quad (2-1)$$

但し、 V_p はプラズマポテンシャルを表し、ガス種、プラズマ条件に依存する値である。 V_{bias} を変化させることにより、イオンエネルギー E_i の制御が実現できる。また、 V_p はガス種と V_{bias} の値に依存して 10 V 程度変動するので、事前にイオンエネルギーの測定を行うことが必要である。



(a) 試料ホルダーを中心とする図面写真



(b) 試料ホルダーを中心とする図面
図 2-3 プラズマビーム照射装置説明図

C) 試料基板

本実験で用いる有機ポリマーや SiO_2 など被エッチング膜は、p型(100)の 8 インチ単結晶 Si ウエハ(厚さ $780\text{ }\mu\text{m}$) 上に形成した後、 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ の大きさに分割して実験に使用した。分割した試料基板は銅メッシュの導電性両面テープを用いて試料ホルダーに固定した。更に、アルミ箔テープで基板両側から試料表面を覆い、帯電低減の役割をしている。

試料基板はホルダーに固定した後、併設する Al K_α の単色 X 線源(1486.6 eV)を有する X 線光電子分光(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)装置(VG Scientific 社製 ESCALAB250)のロードロック室を経由して照射チャンバー内まで搬送され XYZ マニピュレータに設置される。マニピュレータは、XYZ 軸の移動と Y 方向を軸にした回転が可能である。これにより、オリフィスから試料基板までの距離 Z は、 $40\sim 51\text{ mm}$ の範囲で調整可能である。また、試料基板に入射する角度は、エッチイールド測定の場合には、試料基板表面法線方向($\theta = 0^\circ$)に、また、反応生成物測定の場合には、後述する4重極質量分析計(QMS, Quadrupole Mass Spectroscopy)に対して放出された粒子が入射しやすいように $\theta = 30\sim 70^\circ$ の斜め入射とした。

試料基板ホルダーは、チラーにより一定温度に保たれる。本研究では、すべての実験においてチラー温度を 20°C に設定した。

D) ファラデーカップ

試料基板に入射するイオンフラックス(イオン電流)の測定には、ファラデーカップを使用した。ファラデーカップのオリフィス面は、基板ホルダーと同一平面状にあり、オリフィス径 S は 0.2 mm とした。ファラデーカップ内のコレクター電極は銅製で、そこからの2次電子を抑制するサプレッサー電極をファラデーカップ内に設置した。コレクター電極に入射するイオン電流は、 0.01 pA まで測定可能なアンメータ(KEITHLEY 社製 6514 system electrometer)を用いて測定した。イオンフラックス密度 Γ_i は、ファラデーカップオリフィス径 S を通して測定するイオン電流 I_{fc} から次式により求めた。

$$\Gamma_i = \frac{I_{fc}}{eS} \quad (2-2)$$

図 2-4 は、 $V_{bias} = 300 \text{ V}$ の Ar プラズマからのイオンビームをファラデーカップで測定した電流密度とサプレッサー電圧の関係である。サプレッサー電圧とともにイオン電流密度はわずかに減少し、2 次電子の影響が抑制されることを示している。この結果から、2 次電子の影響は、1.8 %以下と十分小さいことを確認した。

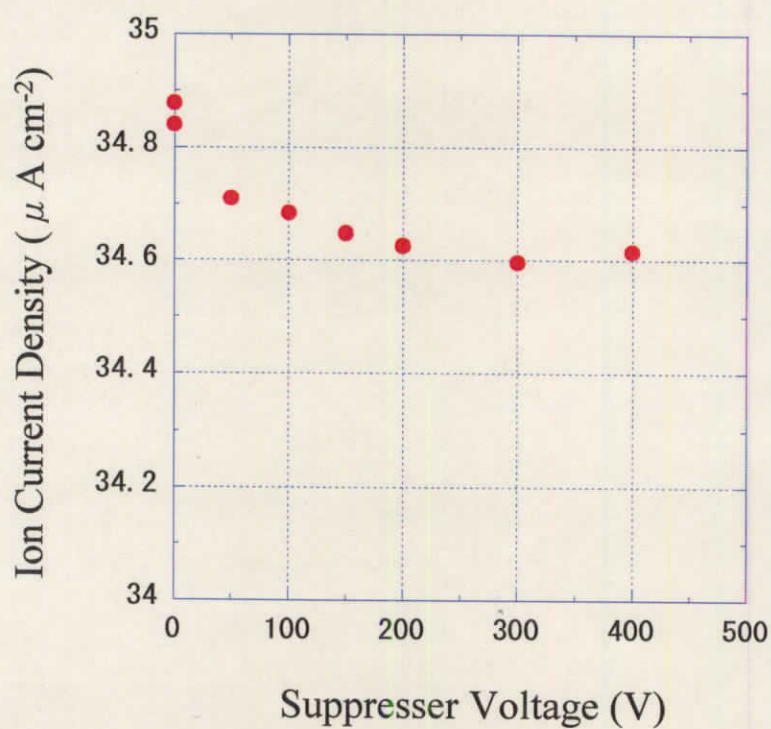


図 2-4 ファラデーカップサプレッサー電圧の効果
(0.93 Pa Ar ガス、 $V_{bias} = 300\text{V}$)

E) 電子銃

既に述べたように本装置の場合プラズマチャンバーは正電位にバイアスされ、プラズマチャンバーで発生する電子は試料基板には到達しないので、試料基板に入射する荷電粒子はプラズマから引き出されたイオンのみとなる。そして、本研究で使用する被エッチング膜はすべて絶縁膜であるため、イオンビーム入射により絶縁膜試料表面が帯電してしまう。試料表面が帯電するのを防止するため、タングステンフィラメントの電子銃(電子エネルギー約 30 eV)を設置した。電子銃の効果を確認するため、試料表面に設けた電極にプラズマビームを照射した時に流れる電流を測定した。その結果、イオン入射による正の電流が、電子銃フィラメントのバイアス電圧の増加とともに減少し負電流になることから試料表面の帯電を防止できることを確認できた。

F) 4重極質量分析計 QMS(0°)

照射チャンバーには、入射ビーム解析のための4重極質量分析計(QMS, Quadrupole Mass Spectroscopy)(Balzers 社製、PPM422:以下 QMS(0°)と記す)をビーム入射方向に対向する位置に設置した。この QMS(0°)は、通常の入射中性粒子の組成分析、残留ガス分析だけでなく、入射するイオンビームの組成分析、エネルギー分析を行うことが可能である。図 2-5 は、QMS(0°)の構成概略図である。分析管は、イオン源、半円筒ミラー型エネルギーアナライザー(CMA, semi-Cylindrical Mirror Analyzer)、4重極質量分析部(直径 6.9 mm、長さ 125 mm のロッド)と、偏向部、チャンネルトロン、2次電子増倍管(SEM, Secondary Electron Multiplier)から構成されている。QMS(0°)のチューブハウジング内を差動排気するため TMP(Balzers 社製、TMU065)が使用される。この CMA のエネルギー分解能は約 0.1 eV であるため、本実験には十分な分解能である。

分析管は QMS-M と QMS-E の2台のコントローラーで制御され、QMS-M は標準の質量分析計として機能し、RF ジェネレーター、イオン源電圧、増倍管、イオンカウンター、その他を制御する。エネルギー分析には QMS-E を使用し、CMA、質量分析部、SEM など分析計全体に印加するバイアス電圧 V_e を制御する。

以下に、分析管に入射するイオンと中性粒子の測定方法について述べる。

・イオンビームの測定

図 2-6(a)に、分析管内に印加する電圧の関係を示す。Extraction hood は接地し、ENTRY、ITRO、イオン源の電極の各電極で、Ion Transfer Optics が構成される。プラズマからのイオンビーム測定時は、イオン源は使用しないのでフィラメントは OFF にした。分析管に入射したイオンビームは、Ion Transfer Optics を通過し CMA に輸送される。CMA を通過できるのは、MIRROR と CENTER の電位差により決まる特定の運動エネルギーのイオンだけである。CMA を通過したイオンは、FOC2 電極により集束され、Field Axis 電極によって運動エネルギーが 3 eV になるように調整されて質量分析部に入射する。この質量分析部では、特定の m/e のイオンだけが通過でき、DFL 電極により 90 度偏向され、SEM に到達する。

イオンビームのエネルギースペクトルを測定する場合、これら全ての電極に印加される電圧は、バイアス電圧 V_0 に対して固定され、 V_0 のみがスキャンされる。これにより、QMS 全体を通過するイオンの透過率、CMA のエネルギー分解能、そして、質量分解能が、イオンのエネルギーに依存しない測定が可能となる。

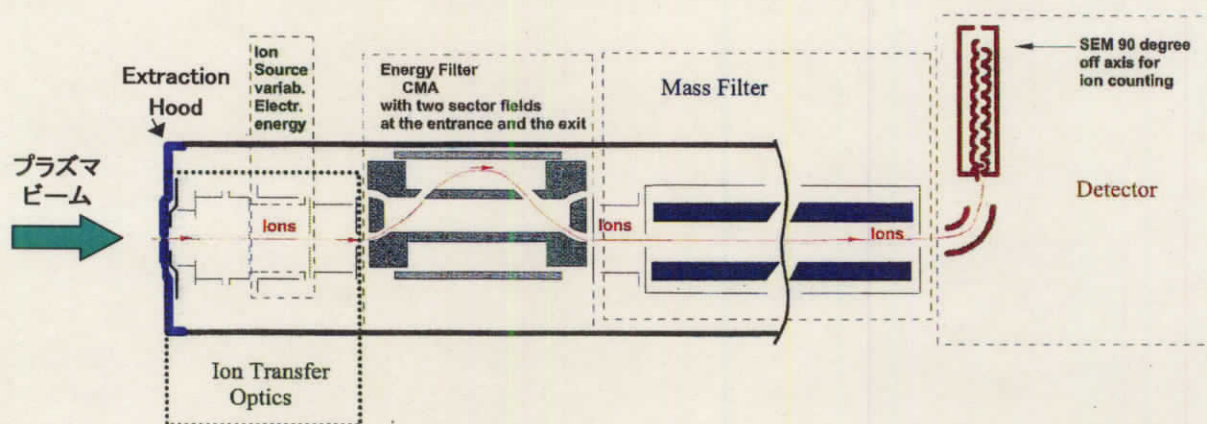
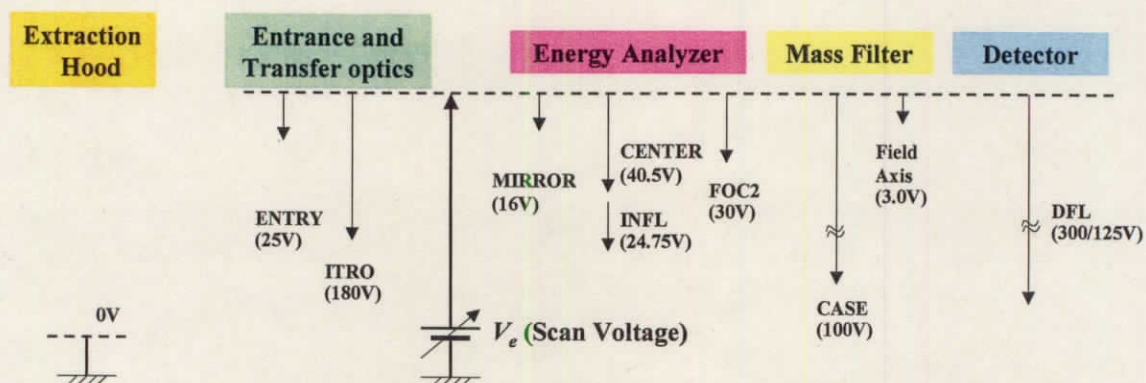
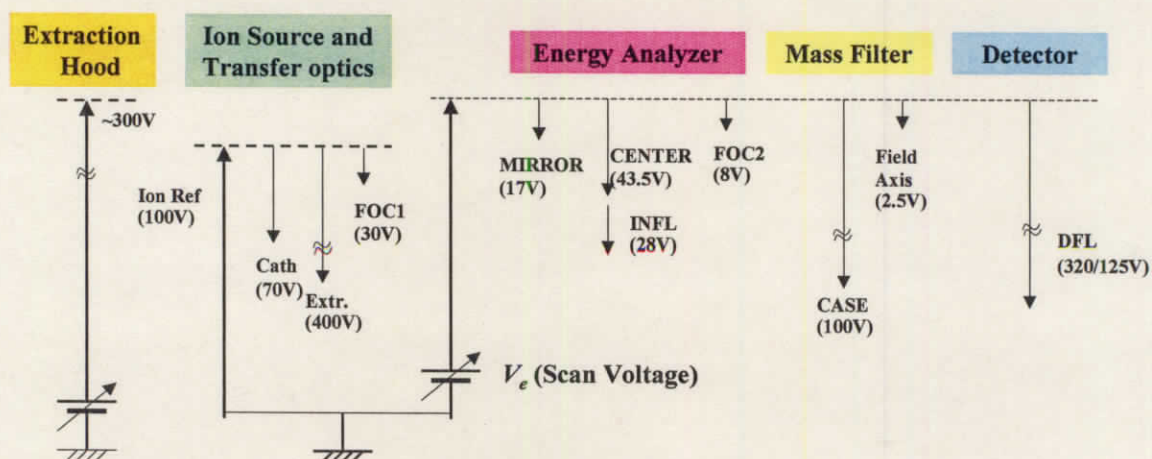


図 2-5 4 重極質量分析計 QMS(0°) の構成図



(a) イオン測定時



(b) 中性粒子測定時

図 2-6 QMS(0°)による測定時の印加電圧の関係

・中性粒子の測定

図 2-6(b)に、分析管内に印加する電圧の関係を示す。中性粒子の測定では、イオン源のフィラメントを ON に設定する。分析管に入射した中性粒子は、イオン源における電子衝撃によりイオン化される。電子の衝撃エネルギーは Cath 電位で設定する。生成されたイオンは、Extr 電圧と FOC1 電圧により CMA に輸送され、以後イオンの測定と同様である。

中性粒子の測定時、分析管にイオンビームが入射すると、信号として測定されてしまう。これを防止するため、エントリーフードにイオンの入射を阻止のための正バイアス電圧を印加する設定とした。

一般の質量分析計では \sqrt{m} に反比例して感度が落ちると言う事が報告されている。図 2-7 に、QMS(0°)における4重極質量分析部内のイオン通過率の質量依存性を示す。この図から分かるように、イオンの質量電荷比(m/e)が 200 以下では、4 重極質量分析部のイオン通過率はイオン質量依存がなく約 35 %と一定であるので、本実験で対象とする m/e の範囲では感度補正の必要はないと判断した。また、SEM のイオン質量依存性は代表的な H_2^+ と Ar^+ の間で約 30%あるが、今回は特に補正を行わなかった。

G) 4 重極質量分析計 QMS(90°)

エッチング表面から脱離する反応生成物を測定する目的で、4 重極質量分析計(Balzers 社製、QS420: 以下 QMS(90°)と記す)をプラズマビーム入射に対して 90° の軸上に設置した(図 2-1(a))。照射チャンバー内圧力が十分低いため、反応生成物は残留ガスと衝突せずに QMS(90°)に入射するので、直接観測することができるのが本装置の特徴である。分析管内の残留ガスの影響を低減するため、分析管全体を液体窒素シュラウドで覆い、TMP (ALCATEL 社製 ATP80)で差動排気した。QMS(90°)内のベース圧力は、 3×10^{-8} Pa である。

QMS(90°)を用いた反応生成物の測定では、エッチング表面からの分子とイオンの信号を分離するため、オリフィス直前に設置したイオンセパレーターを動作させた。また、エッチング表面からの分子と残留分子の信号を分離するために、試料基板と QMS(90°)間で回転するシャッターを用いてバックグラウンドの切り分けを行った。

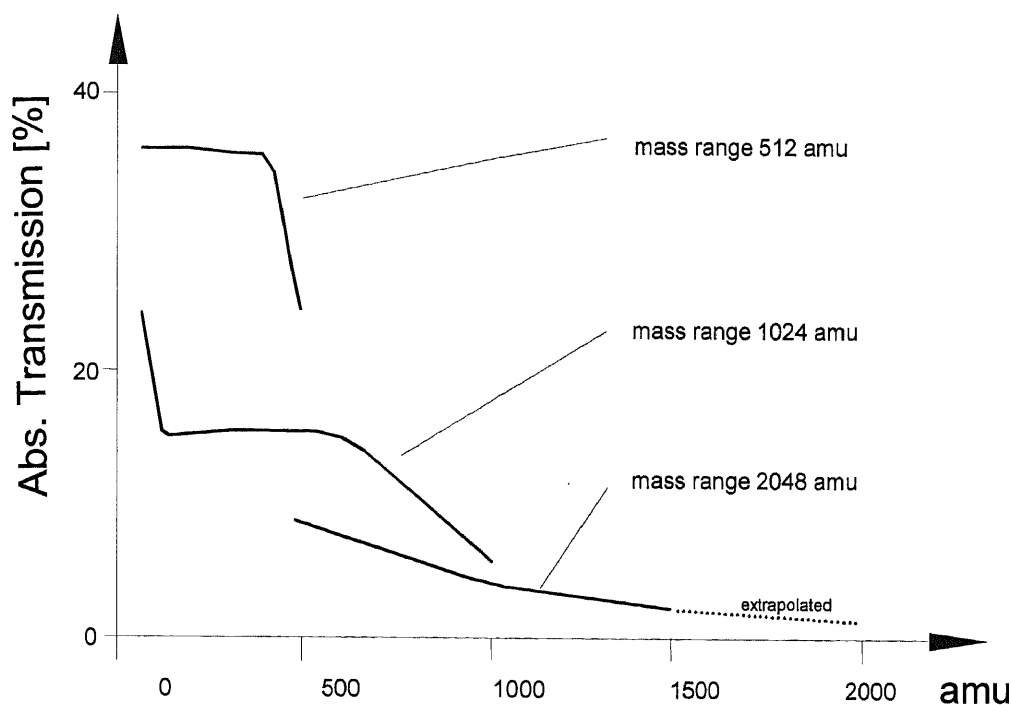


図 2-7 4 重極質量分析部の通過率のイオン質量依存

2-3 フラックス測定

2-3-1 中性粒子ビーム

量産用エッチング装置の圧力は通常 0.13～6.6 Pa の範囲にあり、特に ECR プラズマや ICP の場合には 0.13～1.3 Pa と低い圧力領域が使用される。このため、本実験のプラズマチャンバー圧力も代表的な 0.93 Pa とした。

Ar ガス圧力 0.93 Pa に設定したプラズマチャンバーの中性粒子フラックスは、ガス分子密度 $2.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、チャンバー温度 400 K、そして、分子量 $M=40$ の値を使って、 $0.25 \times n \bar{v} = 1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。オリフィスを通過後、中性粒子はビームとして照射チャンバー内を拡がりながら直進する。即ち、フラックスは、オリフィスからの距離 Z の 2 乗に反比例して減少すると考えられる。

試料基板位置($Z = 45 \text{ mm}$)での中性粒子ビームフラックスは、差圧型キャパシタンスマノメータ(MKS 社製)を差圧ダクトに設置し、校正を行った。すなわち、差圧ダクトの一方を、ガス流が直接入射しない位置に、そして、もう一方をビームに対向させて配置した。そして、プラズマチャンバーにガスを導入する前に差圧計の値を 0.0000 Pa に設定した。Ar ガス流量を変えることによりプラズマチャンバー圧力を変化させたときの差圧計及びプラズマチャンバー圧力の値を図 2-8 に示す。この図から、プラズマチャンバー圧力と、差圧計圧力は、比例関係にあることが確認できた。従って、試料基板位置における中性粒子ビームのフラックスは、プラズマチャンバー内フラックスに対して 7.1×10^{-4} のファクターを持つことが分かった。つまり、 0.93 Pa の Ar プラズマの場合、試料基板に入射する Ar ガスビームのフラックスは、 $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ と算出された。

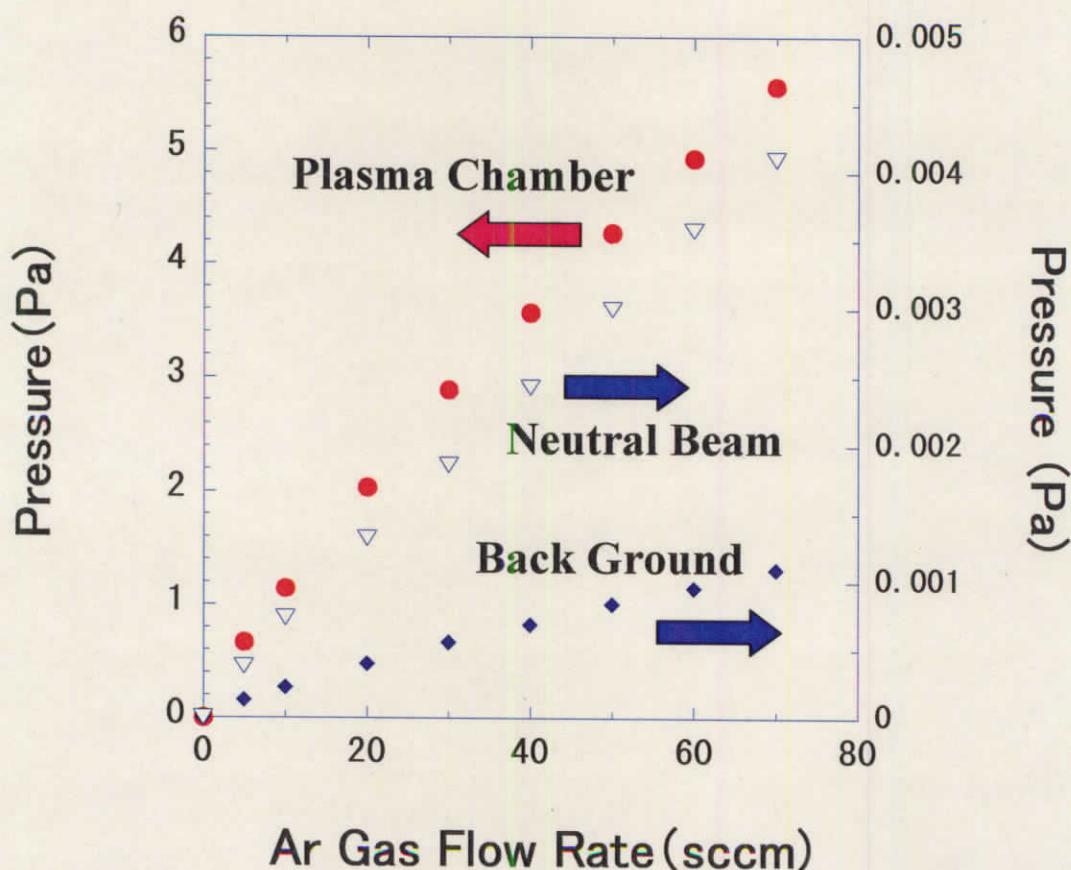
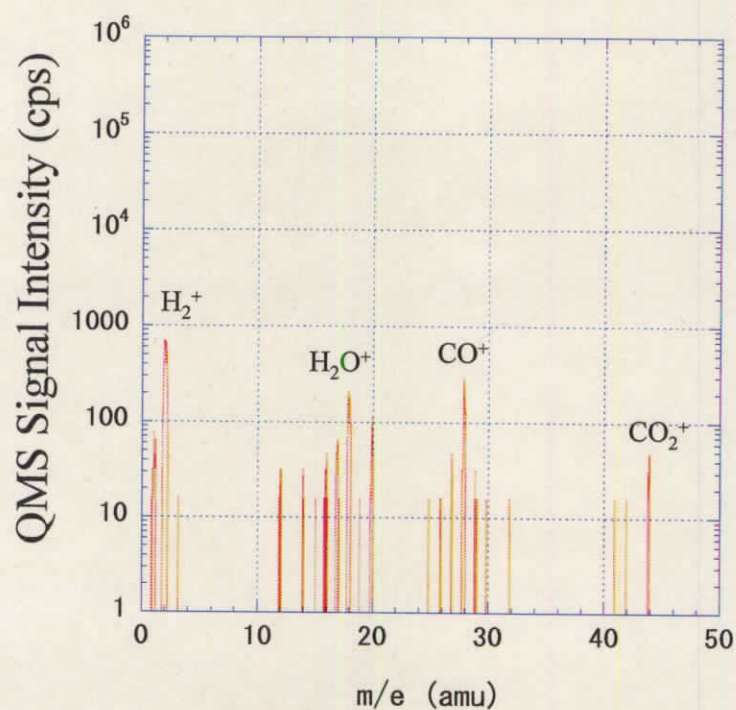


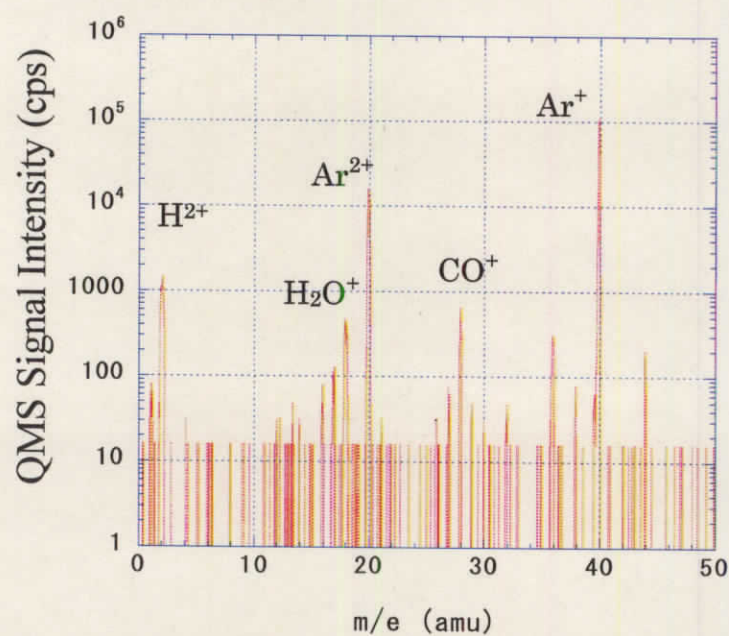
図 2-8 基板位置における中性粒子ビーム圧力とプラズマチャンバー圧力の関係 (プラズマ OFF 時)

試料基板に入射する中性粒子ビームフラックスを変える方法には、プラズマチャンバー圧力を変えること、プラズマオリフィスから試料基板までの距離 Z を変えることの2つがある。プラズマチャンバー圧力を変えると、入射フラックスの組成が変化する可能性がある。このため、本研究の中性粒子ビームフラックスの効果を調べる実験では、プラズマチャンバー圧力を一定に保ち、距離 Z だけを変えることにした。

プラズマビーム照射装置の基本特性を確認するため、中性粒子ビームを QMS(0°)で解析した。始めに、ベース圧力での残留ガス分析を行い、その質量スペクトルを図 2-9(a)に示す。図 2-9(b)は、Ar プラズマから引き出した中性粒子ビームの測定結果である。 $m/e = 40$ の Ar と比較して水素は 1 %、CO、水は 1 % 以下と残留ガスの影響が小さく、純度が高いビームが得られることを確認した。



(a) 残留ガス分析



(b) Ar プラズマからの中性粒子ビーム分析

図 2-9 QMS(0°)による測定結果

2-3-2 イオンビーム

プラズマチャンバーの壁にはイオンシースが形成されるため、イオンはプラズマポテンシャルの電位差により加速され、壁に対してほぼ垂直に入射する。オリフィスを通じたイオンは、中性粒子の場合と異なり、オリフィス面に対してほぼ垂直方向の速度を持つ。そして、引出し電極により加速されたイオンビームは、図 2-3(b)に示したように、集束レンズ電極により試料位置での照射領域が決定される。本実験で用いるレンズは静電型であるため、レンズを通過するイオンの軌跡には質量依存を生じない特徴がある。従って、異なる質量の混ざったプラズマビームの照射実験では、どの照射位置においてもイオン組成は一定となる。

図 2-10 は、 V_{bias} を 500 V に固定し、引出し電圧 V_{ex} とレンズ電圧 V_{lens} を、それぞれ、(a) 0 V と 600 V、(b) 100 V と 600 V、(c) 100 V と 300 V に設定したときの Ar プラズマから引き出したイオンビームの電流密度分布である。直径約 10 mm の平坦なプロファイルから、 V_{lens} の上昇と共に中心部のイオン電流が増加することが分かる。このように、 V_{lens} の値を調整することによって、イオン電流密度の制御が可能であることを確認できた。

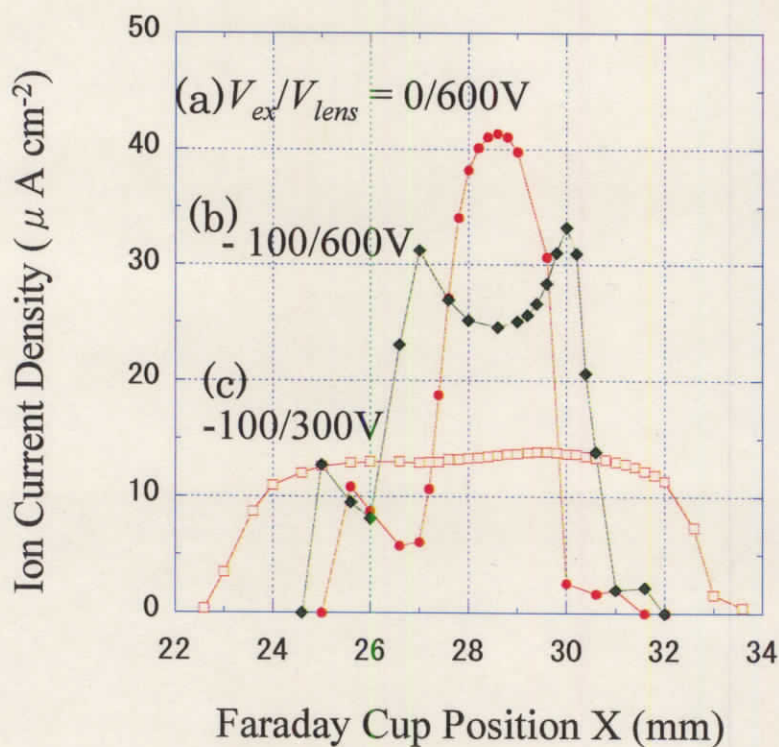


図 2-10 イオンビームプロファイルと引出し電極 V_{ex} 、集束レンズ V_{lens} の関係(0.93 Pa-Ar, $V_{bias} = 500$ V)

上記イオン電流プロファイルの引き出し電極と集束電極の電圧依存性を確認するため、イオン光学シミュレーションプログラム SIMION 3D Version 7.0 (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory)を用いてイオン軌道の計算を行った。このプログラムに図 2-3(b)に示した電極及び試料基板($Z = 45 \text{ mm}$)の構造と位置を入力し、イオンはプラズマオリフィスから、その法線方向にイオンシース電位差に相当する 30 eV の運動エネルギーで放出される設定とした。シミュレーション上の各設定電圧は、図 2-10 に示した実際の電圧値とした。図 2-11 にイオン軌道の計算結果を示す。

図から、プラズマオリフィスを出たイオンビームは、引出し電極内に焦点を持ち、集束電極にて集束されることが分かる。図 2-10 の(a)と(b)でプロファイルの裾野に見られる電流の増加は、図 2-11 の(a)と(b)において、 V_{lens} の値が V_{ex} よりも高いことが原因でビーム外周部の一部が過剰に偏向された結果であると思われる。また、図 2-10(b)のビーム中心部に見られる凹形プロファイルも、図 2-11(b)の中心部で僅かながらイオン軌道密度が低いことと一致し、これもビーム外周部の過剰な偏向に起因すると考えられる。これらの結果から、イオンビームプロファイルは、 V_{lens} 電圧及び V_{ex} 電圧により制御できることを実験及びシミュレーションにより確認することができた。

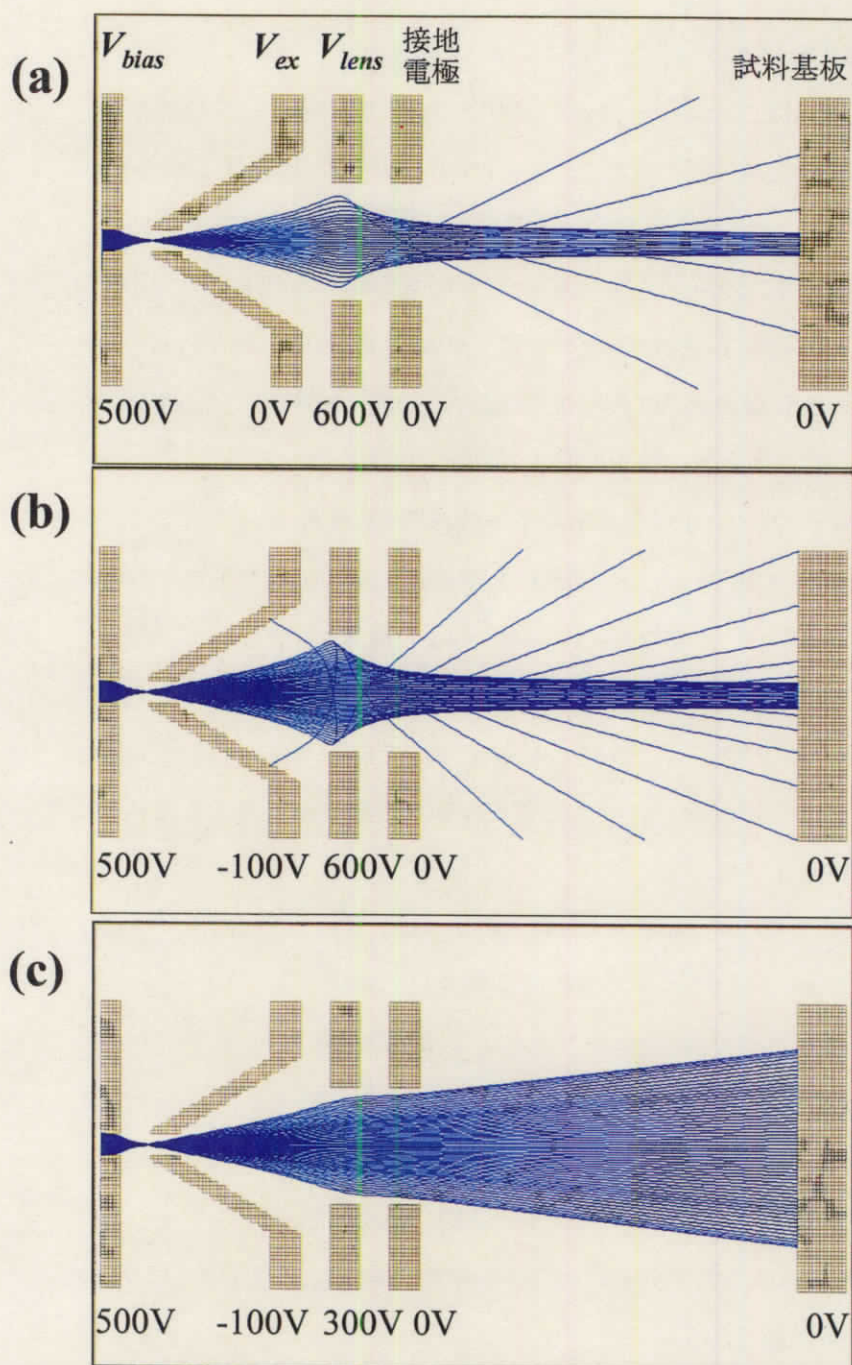


図 2-11 イオン軌道計算結果 $V_{bias} = 500\text{ V}$ 一定、引き出し電圧、レンズ電圧を変えた時の集束効果)

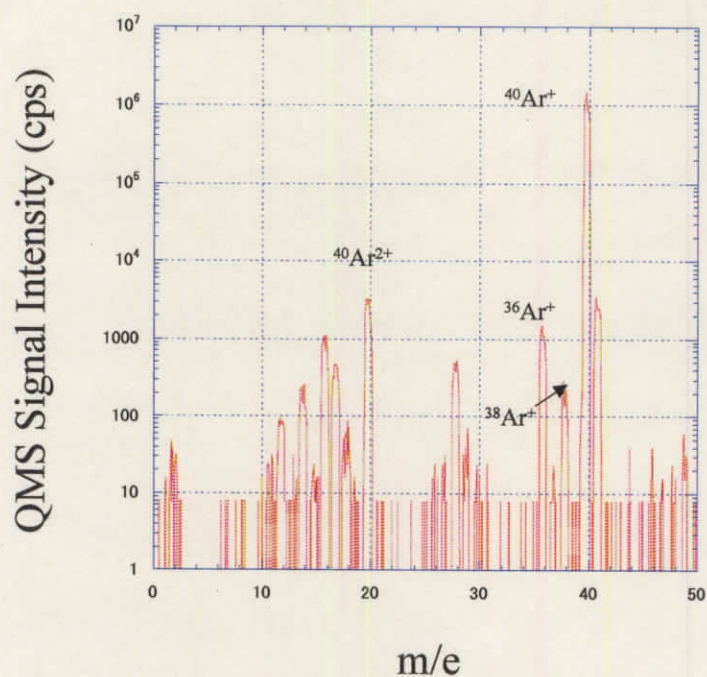
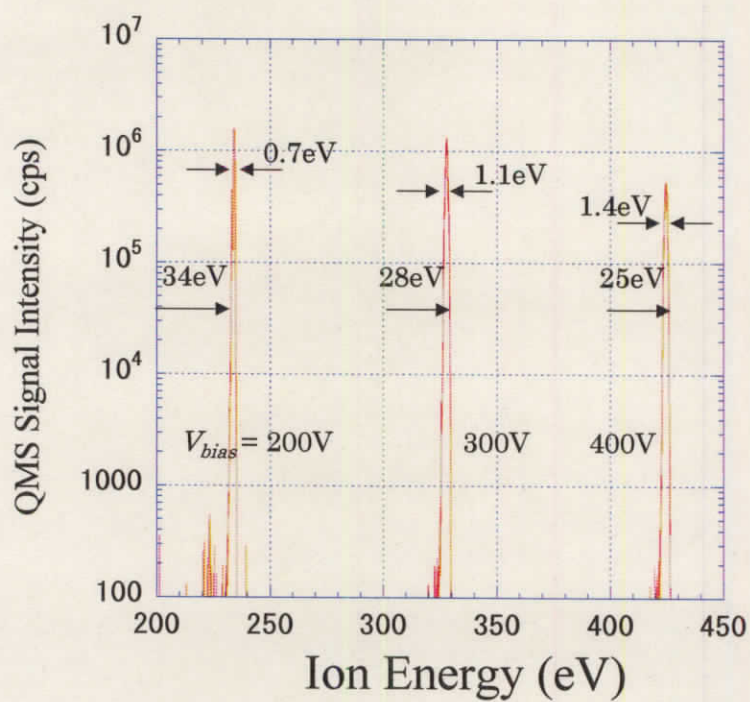
次に、イオンビームのフラックスの値について述べる。

イオンフラックスは、ファラデーカップ(オリフィス径 0.2 mm)を試料照射位置に設置して測定したイオン電流から2-2式に基づき求めた。ファラデーカップで測定した典型的なイオン電流密度 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は、イオンフラックスでは $1.9 \times 10^{14} \text{ ions cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる。試料基板には、 $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ の中性粒子が入射することから、中性粒子/イオンのフラックス比は約 7 の照射条件となる。この値は、市販のエッチング装置の中性粒子/イオンのフラックス比 $10^1 \sim 10^2$ をほぼ再現しており、前述した質量分離型ビーム装置の場合と異なり、実際のエッチング装置に近い条件であると言える。

入射イオンのフラックス組成とエネルギーは、試料基板後方に設置した QMS(0°)により測定した。図 2-12(a)に、0.93 Pa、 $V_{bias} = 300 \text{ V}$ の条件において、Ar プラズマから引き出したイオンビームの質量スペクトルを示す。この図には、 $m/e = 40$ の最大ピーク以外に $m/e = 36$ と 38 のピークも観測された。これらは、その同位体の存在比($^{40}\text{Ar} : ^{38}\text{Ar} : ^{36}\text{Ar} = 1581 : 1 : 5.3$)とほぼ一致していることから、それぞれ $^{40}\text{Ar}^+$ の同位体 $^{36}\text{Ar}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^+$ のピークである。また、各イオン種の比感度係数を無視し、ピーク高さだけで Ar^+ イオンビームに含まれる不純物イオン量を算出すると、約 0.1 % と十分低いことが確認できた。

V_{bias} を 200 V、300 V、400 V と変えた時のイオンビームのエネルギー分布を QMS(0°)により 200~450 eV のイオンエネルギー範囲を測定した結果を図 2-12(b)に示す。この図から、イオンエネルギー分布の半値幅が 2 eV 以下であり、 V_{bias} に連動してイオンエネルギー分布のピークが移動することが確認できた。ここで、 V_{bias} の値とイオンエネルギー分布のピーク位置電圧には約 30 V の差異が見られるが、これは 2-1 式で示したプラズマポテンシャル V_p である。

以上から、本装置で生成するイオンビームは、組成純度が高く、2 eV 以下の狭いエネルギー幅を有し、試料基板に入射するイオンのエネルギーは V_{bias} の値によって容易に、かつ、高精度に制御できることが確認できた。

(a) イオン質量スペクトル($V_{bias} = 300$ V)

(b) バイアス電圧によるイオンエネルギー制御

図 2-12 Ar プラズマからのイオンビームの解析

2-4 エッチイールド計算方法

エッチレートは、単にエッチング深さとエッチング時間の比であるため、入射イオンフラックスが考慮されない。本研究では、イオンフラックスを正確に測定できるので、エッチイールド(EY, Etch Yield)を用いてエッチングの評価を行った。

エッチイールドは、入射イオン1個に対して被エッチング材料表面から取り除かれる構成原子・分子数で表すことにする。すなわち、エッチイールドは、「単位面積あたり、照射時間内にエッチングされた体積に含まれる原子・分子数」を「単位面積あたり、照射時間内に入射するイオン数」で除算する次式により求めた。

$$EY = \frac{eN_a\rho V}{MI_{fc}t} \quad (2-3)$$

但し、 N_a はアボガドロ数、 ρ は密度、 V は照射時間内にエッチングされる被エッチング材料の体積、 M は原子・分子量、 I_{fc} はファラデーカップで測定したイオン電流密度、そして、 t は照射時間である。従って、単位時間あたりのエッチング深さ(エッチレート)、イオン電流密度の測定値、被エッチング材料の密度、原子・分子量から 2-3 式によりエッチイールドを求めることができる。

SiO_2 の場合、エッチイールドの単位は SiO_2 数/ion となる。有機ポリマーの場合、後述するように組成比に基づく単位構造を用いる C_xH_y 数/ion よりも、反応の起こりやすさを比較できるように、C 原子数/ion を採用した。

2-5 エッチング深さ測定

エッチング深さは、ビーム照射前後の試料膜厚の差から求めた。膜厚測定には、光干渉式膜厚測定装置(大日本スクリーン MFG 社製 ラムダエース)を用いた。測定スポットの大きさは $10\mu\text{m}$ 、測定精度は $\pm 2\text{ \AA}$ である。膜厚の校正は、触針式段差計(アルバック社製 DEKTAK3ST 表面形状測定装置)により行った。この装置の垂直解像度は 1 \AA である。

2-6 まとめ

本章では、新規に製作したプラズマビーム照射装置について説明し、その基本特性を評価した結果について述べた。本装置の性能としては、試料基板に入射するイオンフラックスと中性粒子フラックスを独立に制御・測定できること、その比が実際の量産エッチング装置に近いこと、プラズマ源からの不純物量は中性粒子ビームの場合約 1 %、イオンビームの場合約 0.1 %と十分に高純度であること、イオンビームのエネルギー幅が 2 eV 以下と狭いこと、イオンエネルギーの制御が数 10 eV ~ 1 keV の範囲でバイアス電圧により高精度、かつ、容易に実施できることなど、が確認できた。そして、中性粒子及びイオンのビームフラックスの算出方法について述べた。イオンビームプロファイルは、静電レンズにより、可変できることも示した。更に、本研究で用いるエッチイールドの定義と算出方法について述べた。

【参考文献】

- [18] M.F.Doemling, J.Vac. Sci.Technol. A18 (2000) 232.
- [19] H.F.Winter and J.W. Coburn, Surface Science Reports 14(1992) 161.
- [20] S. Tachi, K.Miyake and T.Tokuyama: Jap. Journal Appl. Phys., 20, L411 (1981).
- [21] S.Tachi and S.Okudaira, J.Vac.Sci.Technol. B4 (1986)459.
- [22] T.Shibano, N.Fujiwara, M.Hirayama,H.Nagata and K.Demizu, Appl. Phys. Lett. 63 (1993)P 2336.
- [23] Shin'ichi Tachi, Kiyoshi Miyake and Takashi Tokuyama, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 20 (1981) pp.L411.
- [24] Yung-Yi Tu, T. J. Chuang, Harold F. Winters, Phys. Rev. B 23, 823-835 (1981).
- [25] K.Kurihara, Y.Yamaoka and M. Sekine: Jpn. J. Appl. Phys., 43, 351 (2004).
- [26] L.M.E.Harper, J.J.Cuomo, P.A.Leary and G.M.Summa, J.Electrochem.Soc. 128(1981)1077.
- [27] Horiike: Jpn. J. Appl. Phys., 18, 2309 (1979).
- [28] J.M.E.Harper, J.J.Cuomo, P.A.Leary, G.M.Summa, H.R.Kaufman, and F.J.Bresnock, J.Electrochem.Soc. vol.128(1981)1077.
- [29] D. Smith and P. Saviano, J.Vac.Sci.Technol. 21 (1982) 768.

第3章 有機ポリマーに対するプラズマビーム照射実験

3-1 はじめに

本章では、第2章で述べた単色エネルギーのプラズマビームを代表的な低誘電率有機ポリマーであるGX-3TMに照射し、そのエッチング特性の評価を行った結果を示し、考察を行った。

始めに、GX-3TMについて特性評価の後、エッチングに用いるガスとして N₂/H₂ の混合ガス、NH₃ガス、N₂ガス、H₂ガス、そして Ar ガスの場合について、入射ビームの解析を行った。特に、ガス種やN₂/H₂の混合比と入射フラックスの関係について述べる。次に、これらガスを使ったプラズマビームをGX-3TMに照射した時のエッチイールドの評価結果について述べる。

3-2 低誘電率有機ポリマーGX-3TMの特性

層間絶縁膜の重要な指標には、誘電率、ガラス転移温度、硬度、弾性率、そして、密着性などがある。FLARE (Honeywell Electronic Materials 社製)とSiLK (Dow Chemical 社製) には、それを層間絶縁膜として用いた LSI の試作についての開発報告[30]があり、代表的な低誘電率有機ポリマー材料になっている。FLARE はポリアリルエーテルであり、図 3-1 に化学構造式を示す。このため、本研究では、FLARE を改良した FLARE GX-1、FLARE GX-2 に続く材料であるGX-3TM(Honeywell Electronic Materials 社製)を被エッチング材料に選択した。この改良によって、低誘電率化とガラス転移温度の向上を続けている(図 3-2 参照)[31]。更に低誘電率化を達成するためポーラス化(GX-3PTM)も進められ、 $k=1.9$ を実現している。

表 3-1 に GX-3TM の特性を示す。バルクの比誘電率(k 値)は 2.65 であり、これは SiO₂ の場合の 4.0 と比較して 33% も低い。GX-3 の屈折率は波長 633 nm において 1.62 である。しかし、現時点において密度と化学構造は公開されていないため、重量法による密度測定と XPS による表面解析を行った。GX-3 の化学構造式は公開されていないが、組成比については、C : H = 1 : 0.8 と示された[32]。

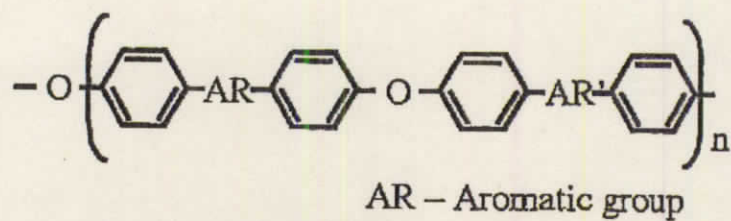


図 3-1 FLARE の構造式

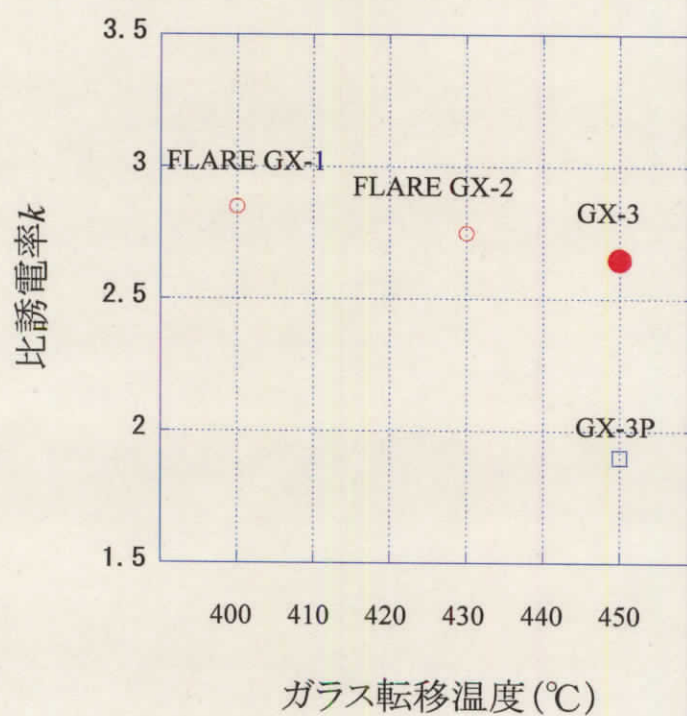


図 3-2 GX-3、FLARE の誘電率とガラス転移温度

表 3-1 絶縁膜材料の特性比較

	GX-3	SiO ₂ (PE-TEOS)
比誘電率	2.65	3.9 - 4.5
ガラス転移温度	>450°C	>450°C
弾性率	8.76 Gpa	54 Gpa
硬度	0.83 Gpa	8.3 Gpa
屈折率(@633nm)	1.62	1.45

3-2-1 密度測定

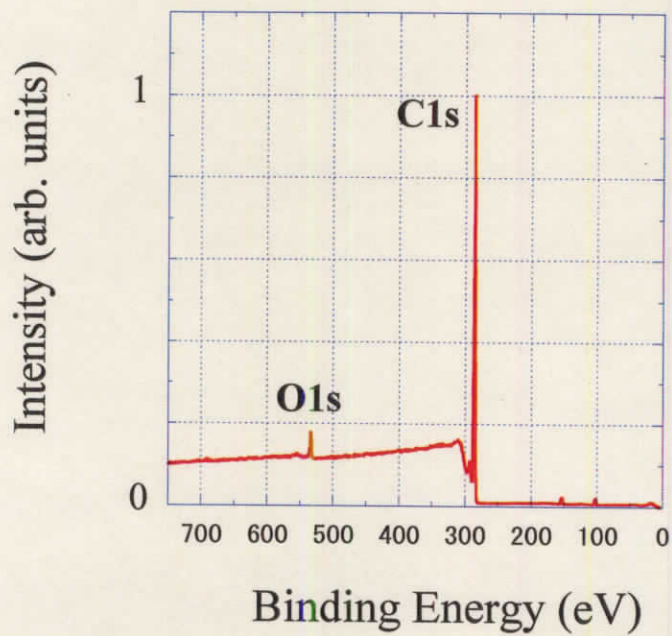
2-3 式を用いてエッチイールドを算出するのに必要となる GX-3TM の密度(ρ)を測定した。GX-3TMを厚さ 1.0 μm に塗布した 8 インチウエハの重量と、GX-3TM膜を O₂ プラズマを用いたアッシングによりすべて除去した後のウエハ重量との差から求めた。その結果、8 回の重量測定の平均値として $\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$ を得た。

3-2-2 表面解析・化学結合解析

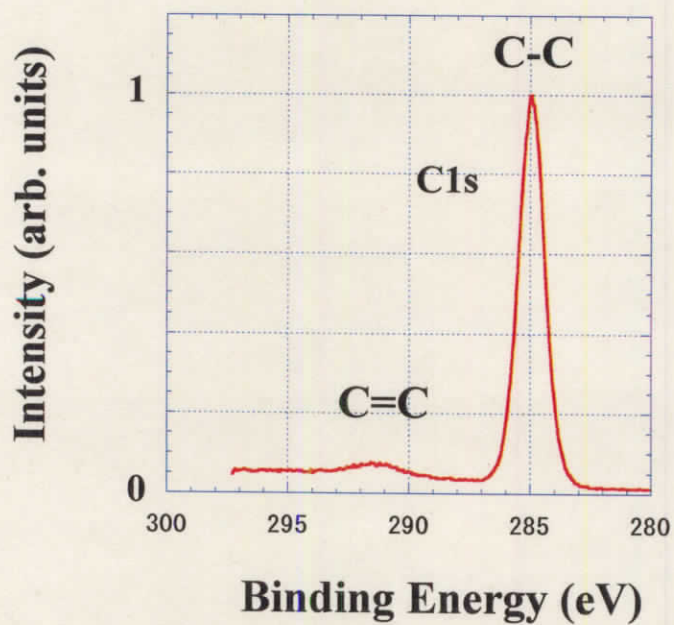
GX-3 についての基礎データを取得するため、XPS による表面解析及びフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectrometer)による化学結合解析の結果について述べる。

図 3-3(a)に、Si 基板上に GX-3TMを塗布した試料を XPS でワイドスキャン測定した結果を示す。GX-3 主成分である C1s のピークと GX-3 表面に吸着した水分と思われる O1s が観察された。図 3-2(b)に、C1s ピークのナロースキャン測定のスเปクトルを示す。285 eV に C1s のピークが観察され、鎖状 C-C の存在を、また、291.5 eV にはベンゼン環に起因する C=C のピークが観察され、ベンゼン環の存在が推察される。これらの解析結果から、GX-3TM はベンゼン環を含む炭化水素

材料であることが分かり、GX-3TMの組成比が炭素(C)1に対して水素(H)0.8である[32]という情報と矛盾しないことを確認できた。



(a) ワイドスキンスペクトル



(b) ナロースキンスペクトル

図 3-3 XPS による GX-3 の表面解析

次に、物質の化学結合状態を調べる手段として知られる FT-IR を使って GX-3TM 吸収スペクトルを測定した。FT-IR には、試料に赤外光を透過させて測定する方法と反射したものを測定する方法の 2 種類がある。図 3-4 に、Si 基板上に GX-3TM を塗布した試料を反射光学系のある FT-IR 装置[33]で測定したスペクトルを示す。縦軸は反射率を示し、GX-3 膜からの吸収は上向きに示される。この図から、 2960 cm^{-1} と 2870 cm^{-1} のピークによりメチル基の存在が、また、 3060 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} のピークから芳香族の C=C 結合の存在が確認できた。

以上の結果から、GX-3 膜はベンゼン環とメチル基を含有する炭化水素膜であることが分かった。

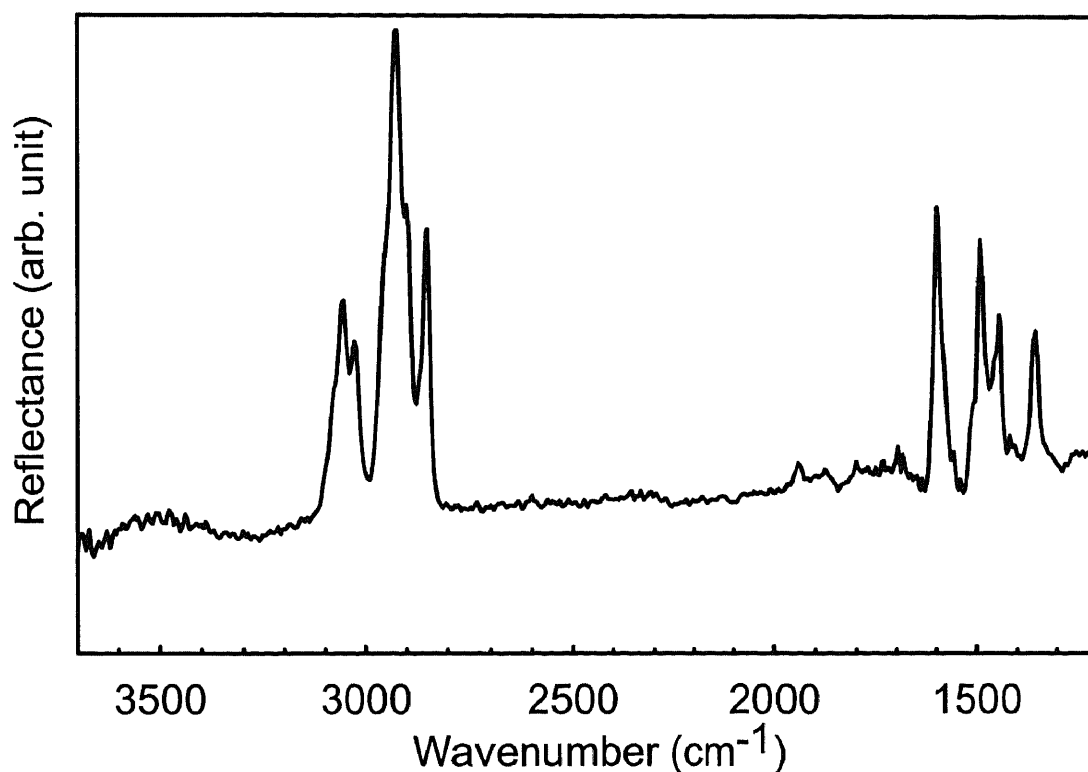


図 3-4 FT-IR による GX-3 の解析

3-3 プラズマビーム成分の解析

表 3-2 に、本実験のプラズマ照射条件を示す。プラズマチャンバーガス圧力とマイクロ波パワーは、それぞれ 0.93 Pa と 400 W に固定した。エッチングには、 N_2 ガス、 H_2 ガス、 N_2/H_2 混合ガス、 NH_3 ガス、そして、Ar ガスを使用し、プラズマチャンバーには 0 ~ +1000 V のバイアス電圧を印加した。

直径 0.2 mm のファラデーカップ径を通して測定したイオン電流はガス種によって異なるが典型的値は 50 nA である。このイオン電流値をフラックス密度に換算すると、 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。イオン電流の最大値は、 H_2 プラズマの場合の 240 nA であった。

表 3-2 プラズマビーム照射条件

プラズマチャンバー ガス圧力	0.93 Pa
ガス種	N_2 , H_2 , N_2/H_2 , NH_3 , Ar
マイクロ波パワー	400 W
バイアス電圧	0 ~ +1000 V (最大 2kV)
照射室圧力	$(2.6 \sim 5.3) \times 10^{-4} \text{ Pa}$

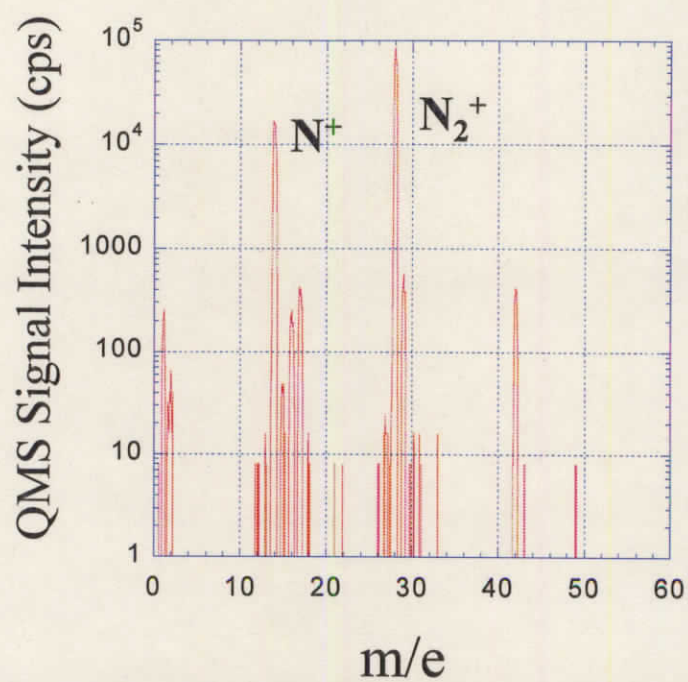
表 3-3 に、 N_2 ガス、 H_2 ガス、Ar ガスを用いた場合のプラズマオリフィスからの距離 $Z = 45 \text{ mm}$ の試料基板に照射される中性粒子ビームのフラックスを示す。ガス圧力 0.93 Pa、ガス温度 400 K、分子量 M の条件から、プラズマチャンバーにおけるガス分子 (プラズマ OFF) のフラックスを計算し、このフラックスが、第 2 章 3 節で述べたように距離 $Z = 45 \text{ mm}$ の試料基板では、 7.1×10^4 倍に減少することを考慮して、基板位置における中性粒子ビームフラックスの見積もりを行った。また、ビームと同じ成分のガスによるフラックスをその時の照射チャンバー内圧力から、そして、不純物としての残留ガスによるバックグランドフラックスを算出した。

表 3-3 基板位置($Z=45$ mm)における中性粒子フラックス

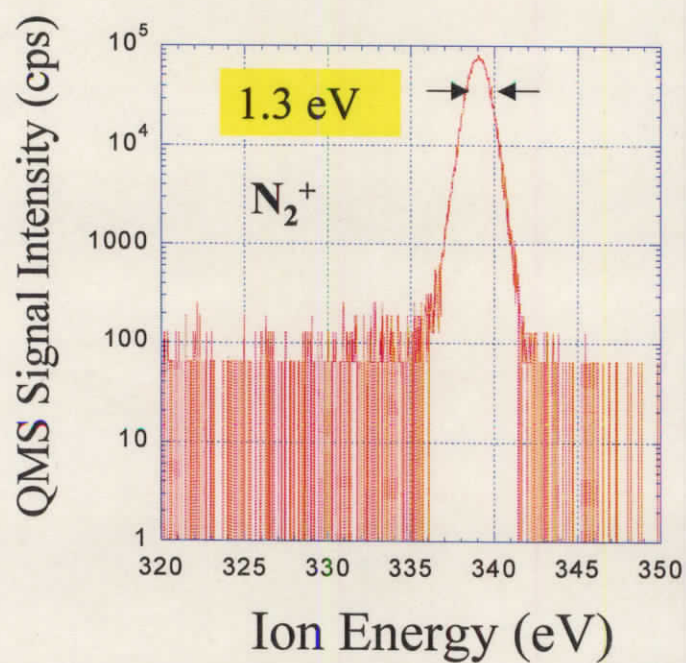
ガス種	中性粒子 ビーム ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	中性粒子 ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	残留ガス ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
N_2	1.6×10^{15}	8.0×10^{14}	$< 3.3 \times 10^{13}$
H_2	6.2×10^{15}	1.4×10^{16}	
Ar	1.4×10^{15}	4.7×10^{14}	

次に、 N_2 プラズマから基板に入射するイオンビームを QMS(0°)で解析した。図 3-5(a)は、 $V_{\text{bias}} = 300$ V に設定し入射エネルギー 339 eV の時の質量スペクトルである。 $m/e = 28, 14, 42$ に主なピークが観察され、それぞれ、 N_2^+ ($m/e = 28$)、 N^+ 及び N_2^{2+} ($m/e = 14$)、 N_3^+ ($m/e = 42$) である。 $m/e = 14$ に関しては、電子エネルギーが 50 eV 時の電離断面積 $\sigma(\text{N}^+ + \text{N}_2^{2+}) = 3.40 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ [34] と $\sigma(\text{N}_2^{2+}) = 1.15 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [35] の比較から、 N_2^{2+} は無視できると判断した。

図 3-5(b)は、 $m/e = 28$ の N_2^+ イオンについて、入射エネルギー分布を測定した結果である。バイアス電圧 $V_{\text{bias}} = 300$ V に対して 339 eV にエネルギースペクトルのピークが観測され、そのエネルギー半値幅は 1.3 eV である。これから、プラズマポテンシャルが 39 eV であることが分かった。



(a) イオン質量スペクトル(分析エネルギー $eV_e = 339$ eV)



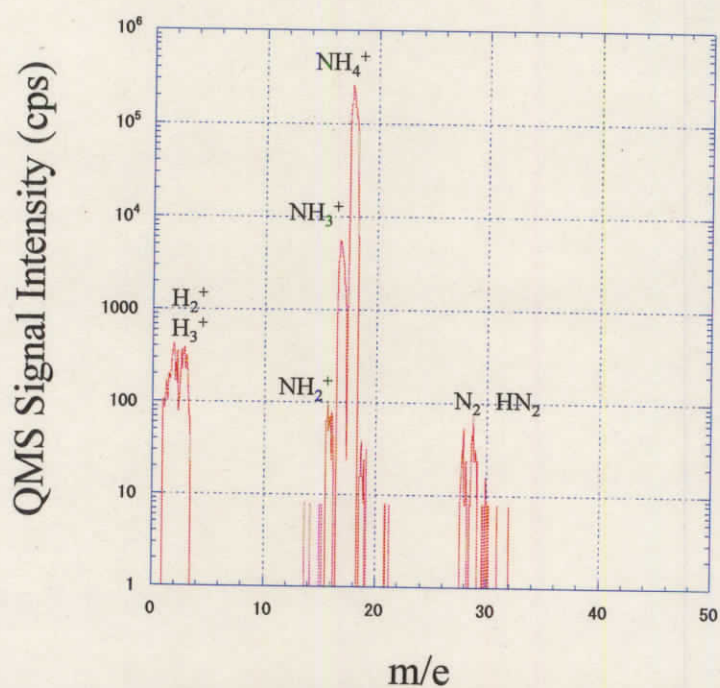
(b) イオンエネルギースペクトル

図 3-5 N_2 プラズマのイオンビーム解析($V_{bias} = 300$ V)

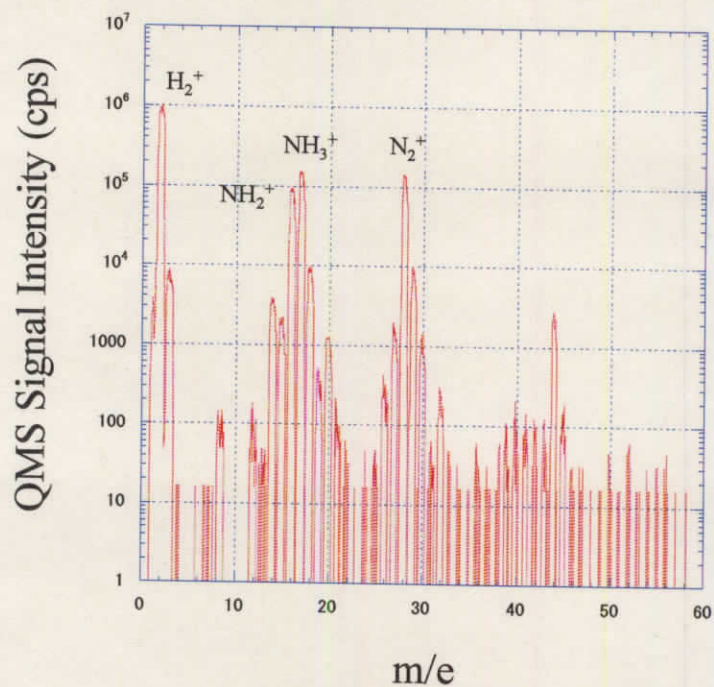
次に、 N_2/H_2 混合ガス及び NH_3 ガスを用いた場合のプラズマビーム解析の結果を示す。

中性粒子には、ガス温度の中性粒子と、加速されたイオンと照射チャンバー内で電荷交換した高速中性粒子がある。後者の影響を取り除くため、QMS オリフィスに V_{bias} 以上の高い電圧を印加し、高速中性粒子の影響を避けた。

図 3-6 は N_2/H_2 混合ガスでガス流量が $\text{N}_2/\text{H}_2=3/11$ sccm の時、図 3-7 は NH_3 ガスの時のイオンと中性粒子の質量スペクトルの測定結果である。図 3-7(b)に示す NH_3 プラズマからの中性粒子ビームの質量スペクトルについては、 NH_3 ガスのクラッキングパターン ($m/e = 17$ を 1 として、 $m/e = 16$ が 0.8、 $m/e = 15$ が 0.075) のデータ[36]とほぼ一致することから、本測定データが妥当であることを示している。図 3-6 と図 3-7 では、 NH_3 ガスと N_2/H_2 混合ガスの水素原子比率が、それぞれ、75 % と 79 % と近く、また、イオン組成はほぼ同じであるのに対して、中性粒子の質量スペクトルは大きく異なることが分かる。

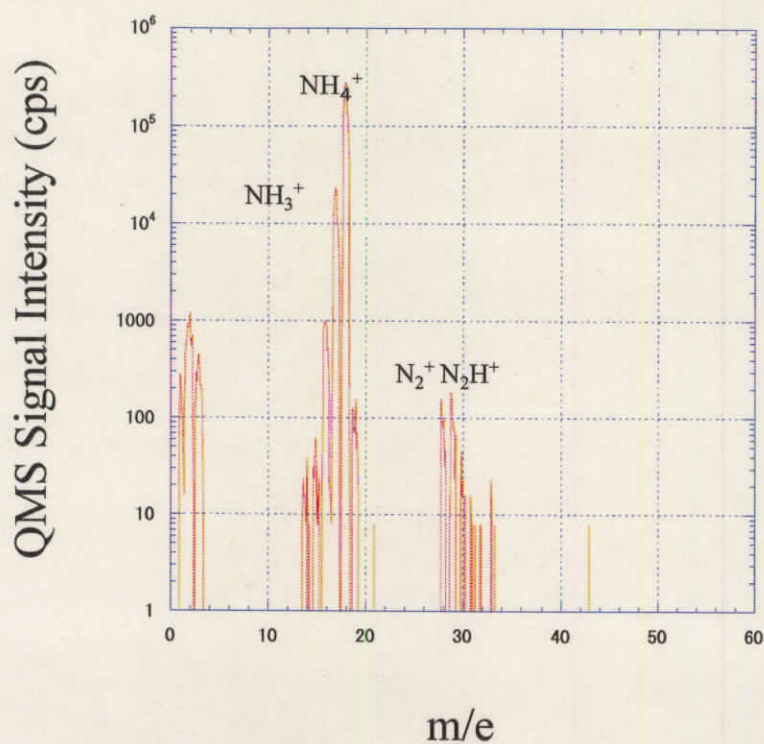
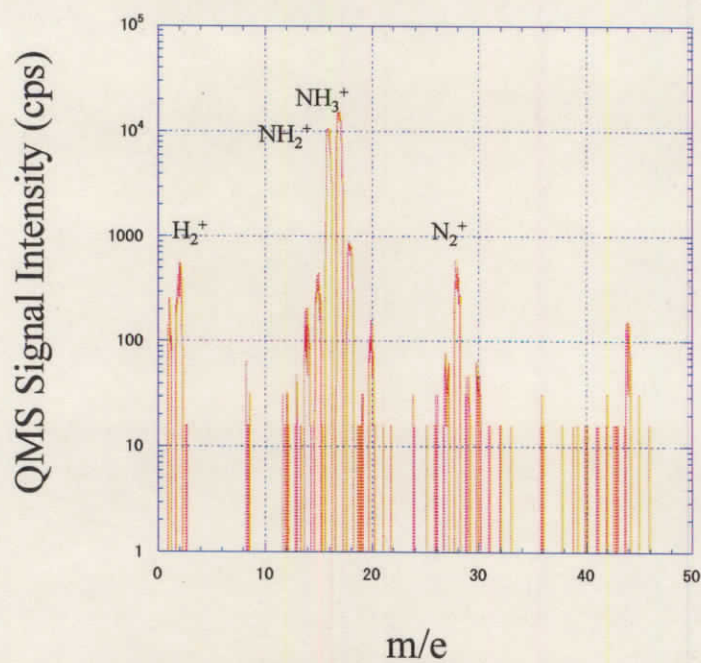


(a) イオン質量スペクトル(分析エネルギー $eV_e = 329 \text{ eV}$)



(b) 中性粒子質量スペクトル

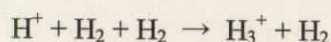
図 3-6 N_2/H_2 混合ガスプラズマのビーム成分解析
($\text{N}_2/\text{H}_2 = 3/11 \text{ sccm}$)

(a) イオン質量スペクトル(分析エネルギー $eV_e = 336 \text{ eV}$)

(b) 中性粒子質量スペクトル

図 3-7 NH_3 プラズマのビーム成分解析

図 3-8 は、 N_2/H_2 混合ガスの全ガス流量を 24 sccm に一定に保ったまま、その流量比 $H_2/(N_2+H_2)$ に対するイオンビーム組成比を示したものである。この時のバイアス電圧は $V_{bias} = 300$ V である。イオン組成比は、各種イオン種毎にイオンエネルギー分布を測定し、これを積分することにより求めた。この図から、 N_2/H_2 混合ガスの場合、 H_2 の混合比を増加させると N_2^+ 及び N^+ が急激に低下する一方で、 NH_4^+ と NH_3^+ が代わって増加した。そして H_2 の割合が 90 % 付近に増加するに伴い H_3^+ が急激に増加し、 H_2 単独ガスの場合には、 H_3^+ がほとんど 100 % を占めることが分かった。 H_3^+ イオンの生成機構に関しては、



という原子イオン-分子間の三体衝突による電荷転移反応であることが知られている。

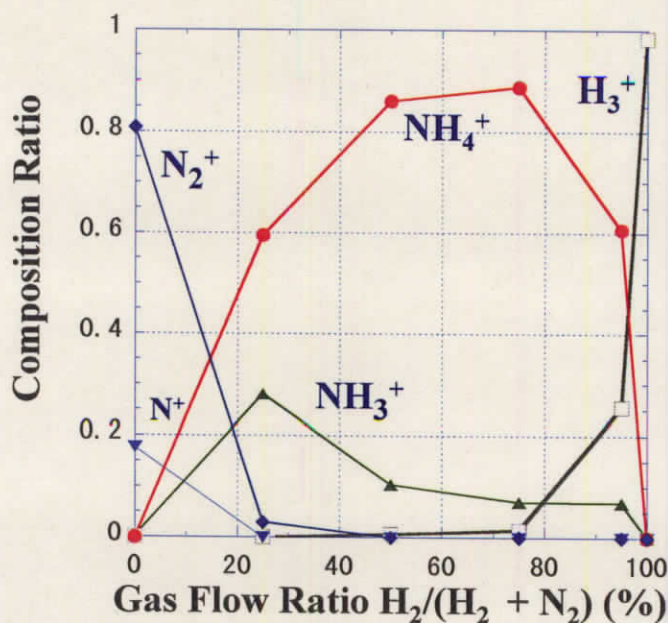


図 3-8 N_2/H_2 混合ガスプラズマの
 H_2 ガス流量比に対するイオンビーム組成変化
($V_{bias} = 300$ V)

3-4 有機ポリマー膜エッチング

プラズマビームには、加速されたイオン成分の他にプラズマチャンバーから流れ出るガスとしての中性粒子成分や荷電交換によって生じた高速中性粒子の成分がある。各々の効果を明確にするために各種条件でプラズマビームを GX-3™ に照射し、エッチイールドのイオンエネルギー依存性等を調べた。

3-4-1 中性粒子ビーム照射

始めに、プラズマチャンバーから放出される中性粒子だけに限定して試料表面へ照射して、エッチング深さを調べた。実験では、イオンが照射チャンバーへ入射することを防ぐためにバイアス電圧 $V_{bias} = 0$ V、引出し電圧 $V_{ex} = 100$ V に設定した。ファラデーカップを用いた測定でイオン電流は観測されず、中性粒子ビームだけの照射が実現できた。

図 3-9 は、NH₃ プラズマと N₂ プラズマから放出される中性粒子ビームだけに限定して GX-3™ へ照射したときの照射時間とエッチング深さの関係である。この図から、NH₃ プラズマにおいて、エッチング深さは照射時間に比例して増加することが分かった。更に、N₂ プラズマのエッチレートは、NH₃ プラズマの約 1/9 と低いことを示している。この差異は、本章 3 節で述べた中性粒子ビームの組成の違いに起因すると考えられる。

図 3-9 で示した NH₃ プラズマからの中性粒子ビームによりエッチングした表面には、 2.1×10^{15} cm⁻² s⁻¹ の中性粒子ビームと 200 min の照射時間から、合計で 2.5×10^{19} 個 cm⁻² の中性粒子が入射したことになる。これら中性粒子は全て、プラズマ中で活性化され、エッチングに寄与するものと仮定する。一方、エッチングされ除去された GX-3 中の炭素原子数は、エッチング深さ、密度、原子量から 1.1×10^{16} cm⁻² となる。入射した全中性粒子数に対する除去された炭素原子数の比を中性粒子によるエッチイールド EY_n と定義すると、NH₃ プラズマの場合 $EY_n = 4.4 \times 10^{-4}$ (CH_{0.8}/neutral)、N₂ プラズマの場合 $EY_n = 6.0 \times 10^{-5}$ (CH_{0.8}/neutral) となった。

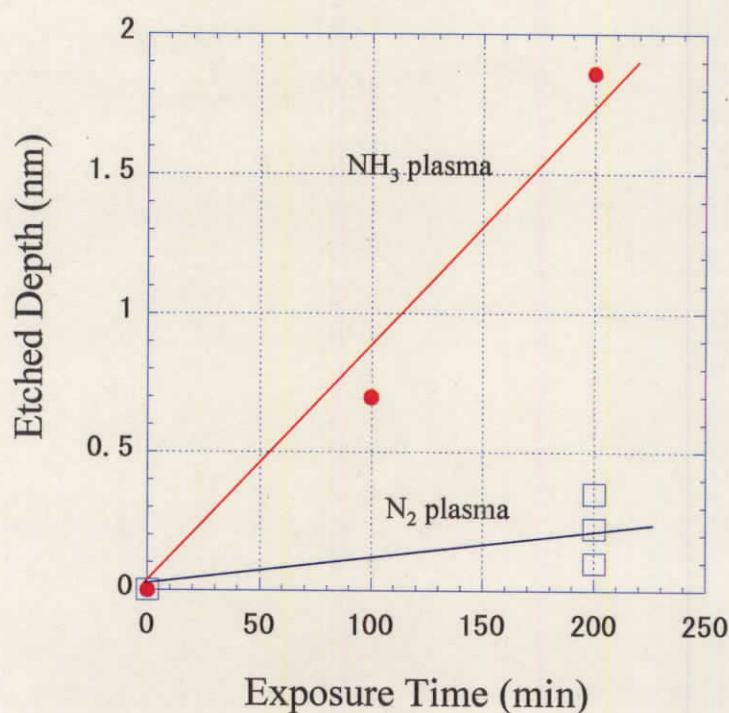


図 3-9 中性粒子ビームだけを照射した時の
照射時間とエッチング深さの関係
(NH₃ プラズマと N₂ プラズマ)

3-4-2 中性粒子フラックスの相乗効果

前節で中性粒子ビームだけの照射では、エッチレートは遅いことが分かったが、ここではイオン衝撃下における中性粒子ビームフラックスの効果の有無について検討を行った。このために、イオンビームフラックスと中性粒子ビームフラックスの比率を変えた時のエッチイールドの変化を測定した。プラズマの圧力を変えて中性粒子ビームフラックスを変える手法は、ガス解離度が変わり入射フラックス組成も変化してしまう問題が生じる。入射フラックス(組成とイオンエネルギー)が同じ状態でイオンビームフラックスと中性粒子ビームフラックスの比率を変える実験方法には、以下の2つがある。

- ① 中性粒子ビームフラックスを一定にして異なるイオンビームフラックス条件でエッチング
- ② イオンビームフラックスを一定にして異なる中性粒子ビームフラックス条件でエッチング

①の方法は、プラズマ条件とプラズマ源オリフィスから試料基板までの距離 Z を一定にした状態で、集束レンズを利用してイオンフラックスだけが異なる条件でエッチングを行う。②の方法は、距離 Z を変えても集束レンズを利用してイオンフラックスは常に一定になるよう調節して、エッチングを行う。

図 3-10 は、②の方法でイオンフラックスを一定にしながら試料基板位置のみを変化させたときのエッチイールドの変化を示したものである。中性粒子の相乗効果が存在すれば、試料基板をプラズマに近づけると共にエッチイールドは増大することになる。不活性である Ar ガスの場合、エッチイールドは、距離 Z に依らず一定になった。これは、Ar プラズマにはラジカルが存在しないので、予想と一致する結果である。同様に、 H_2 の場合と N_2 の場合もエッチイールドは距離 Z に依らず一定になり、中性粒子の効果は認められなかった。 N_2/H_2 ガスの混合の場合、試料位置をプラズマに近づけて中性粒子フラックスを増加させるとエッチイールドは増加する傾向が観察された。中性粒子フラックスを 1.6 倍に増加させてもエッチイールドの増分が小さいことから中性粒子の効果は認められるが、結論としてその影響は小さいと判断できる。

一方、図 3-11 は、上述①の手法で試料位置(即ち、中性粒子フラックス)を一定にして、イオンフラックスだけを変化させたときのイオン電流である。 $V_{lens}=600\text{ V}$ の条件におけるファラデーカップ位置 $X=2\text{ mm}$ のイオンフラックスは、 $V_{lens}=769\text{ V}$ の条件における $X=0$ の場合と比較すると約 $1/12$ であり、中性粒子/イオンのフラックス比では 12 倍高い。また、図 3-12 はこの時の GX-3TM のエッチング深さの XY 分布図を示したものである。この2つの測定からエッチイールドを求めた。その結果、 $V_{lens}=600\text{ V}$ の $X=2\text{ mm}$ におけるエッチイールドは、 $V_{lens}=769\text{ V}$ の $X=0$ の場合と比較すると 1.3 倍高い値を示した。つまり、中性粒子/イオン比が 12 倍増加したことに対するエッチイールドの増加率は 1.3 倍でしかないことが分かった。この結果は、図 3-10 で示した試料基板位置を変化させた実験の結果と矛盾しない。

以上の結果から、 N_2 プラズマ、 H_2 プラズマの場合はエッチイールドに対する中性粒子の相乗効果は確認できなかった。一方、 N_2/H_2 の混合プラズマの場合は、中性粒子の相乗効果は明確に確認できた。しかし、相乗効果の大きさは小さく、エッチングを支配しているのはイオンであることが分かった。

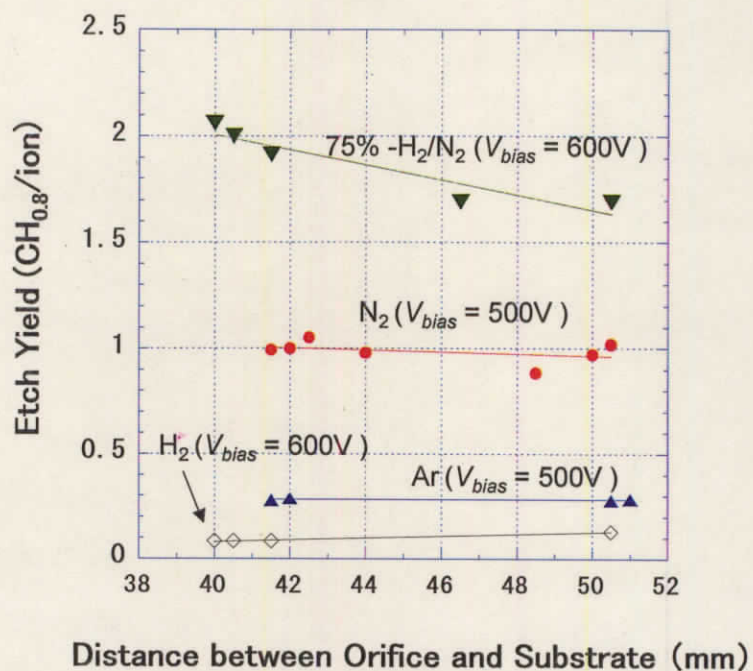


図 3-10 プラズマビーム照射エッチングにおける
中性粒子の影響

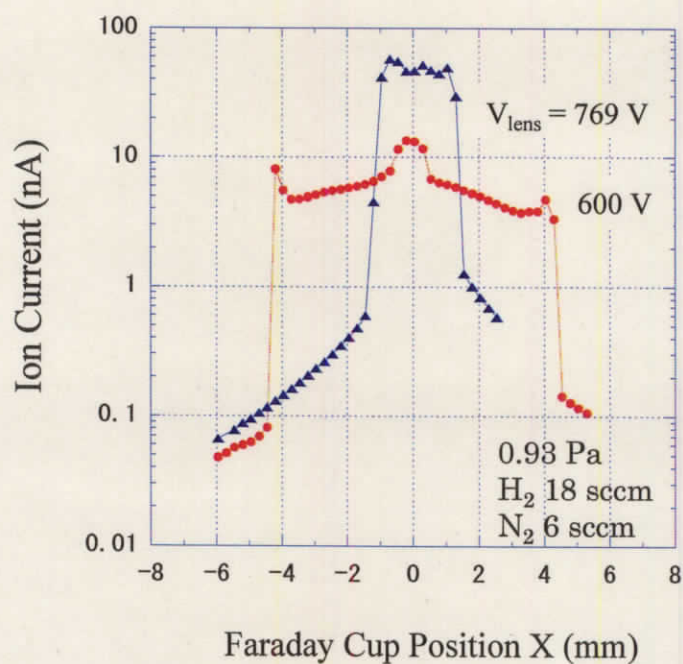
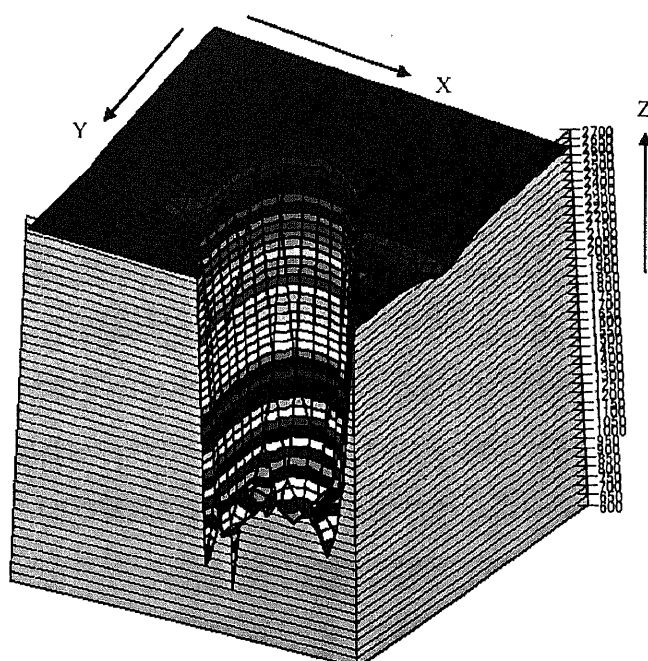
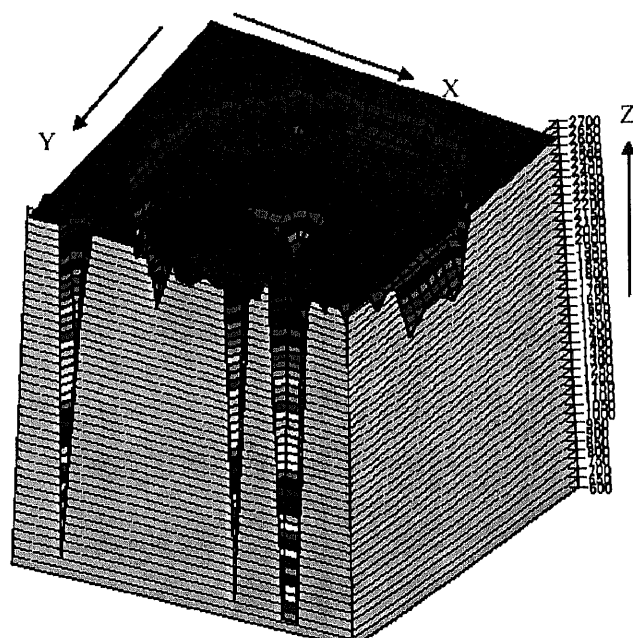


図 3-11 異なる V_{lens} に対するイオン電流分布の変化



(a) $V_{\text{lens}} = 769 \text{ V}$



(b) $V_{\text{lens}} = 769 \text{ V}$

図 3-12 GX-3 のエッチング深さ分布
(N_2/H_2 混合プラズマ)

3-4-3 プラズマビーム照射

ここでは、各種プラズマから引き出したプラズマビームを GX-3TM 膜に照射したときのエッチイールドのイオンエネルギー依存性についての検討を述べる。

図 3-13 は、H₂ プラズマから引き出したプラズマビーム ($V_{bias} = 800$ V、イオンフラックス $3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) を GX-3TM 膜に照射したときのエッチング深さと照射時間の関係である。図に示すように、照射時間に比例してエッチング深さが増加している。この結果から、本実験のイオンドーズの範囲では、エッチイールドはこれに依存せず一定の値になり、エッチング反応は安定に進行していることが確認できた。

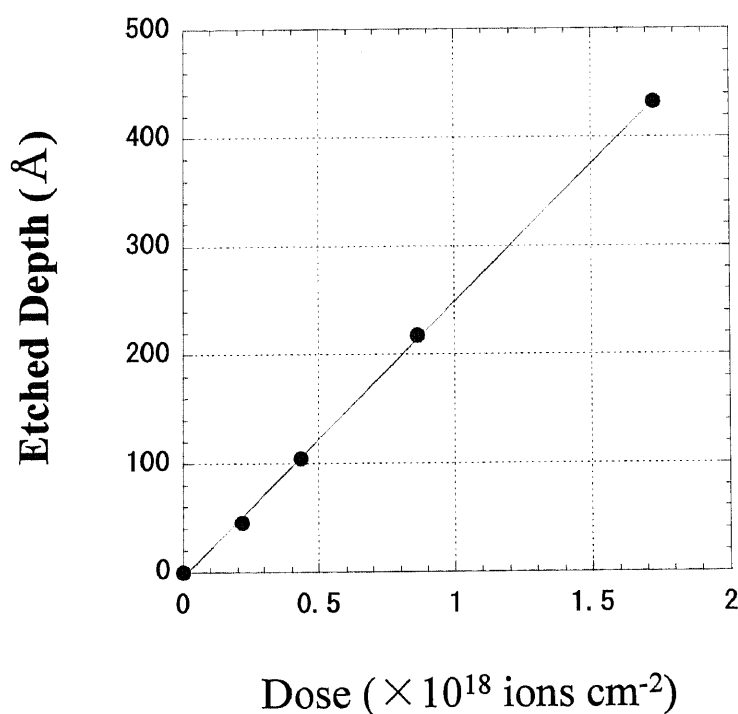


図 3-13 H₂ プラズマのエッチ深さとドーズの関係
(0.93 Pa, $V_{bias} = 800$ V, Ion Flux = $3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

表 3-2 に示す条件において V_{bias} を変えてプラズマビームを GX-3TM 膜に照射したときのエッチイールドを測定した結果を図 3-14 に示す。このときのエッチング深さは 30~200 nm の範囲である。ガスは、 N_2 、 H_2 、 N_2/H_2 の混合、 NH_3 、Ar である。

N_2 、 N_2/H_2 の混合、 NH_3 の3種類のガスの場合、エッチイールドのイオンエネルギー依存性は、同様の傾向を示した。すなわち、130~140 eV 付近にエッチングの閾値エネルギーを持つこと、閾値エネルギー以上で急激にエッチイールドが増加すること、300~600 eV 以上のエネルギーでエッチイールドが飽和することを示している。この特徴は、フッロカーボンガスを用いて SiO_2 や Si をエッチングする場合と大きく異なる。また、 N_2/H_2 の混合ガスと NH_3 ガスの飽和エッチイールドの値はほぼ一致するが、 N_2 の飽和エッチイールドに比べ 1.5~1.8 倍高いことが分かった。更に、 N_2 ガス、 N_2/H_2 混合ガス、 NH_3 ガスの3種類の場合、1 keV までのすべてのイオンエネルギーにおいて、Ar ガスより高いエッチイールドを示しており、強い化学的効果の存在を示唆している。特に、 N_2/H_2 混合ガス、 NH_3 ガスの場合、窒素と水素が混在することが相乗効果として、エッチイールドを増大させているものと考えられる。

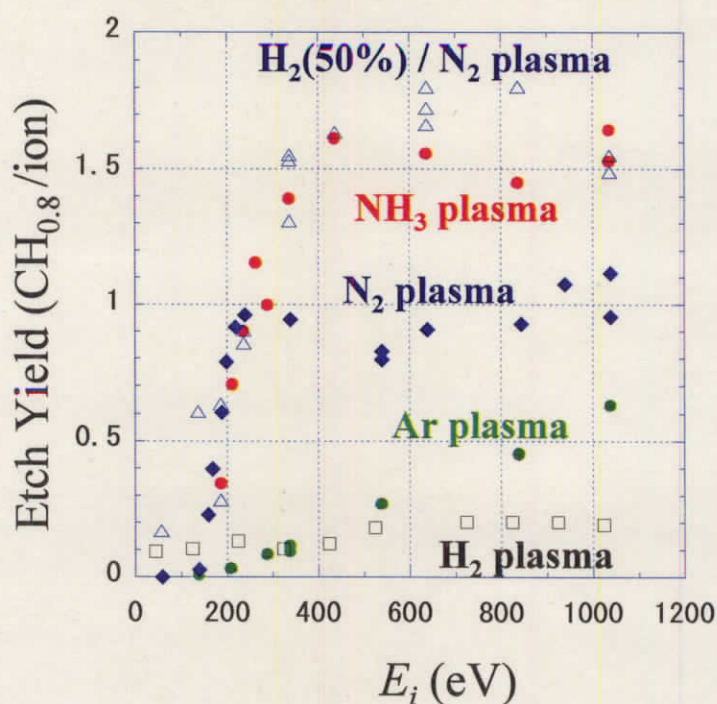


図 3-14 各種プラズマビーム照射によるエッチイールドのイオンエネルギー依存

H₂ プラズマの場合のエッチイールドは、他のプラズマに比べてエネルギー依存性が小さく、300 eV 以下では Ar の場合と比較して高い値を示している。この結果も、化学的エッチングの存在を示唆している。

図 3-14 で示したエッチイールドのイオンエネルギー依存性に関して、物理スパッタのそれと比較検討を行う。物理スパッタは、衝突連鎖により入射するイオンから基板原子に運動量が移行し、その運動量により基板原子の脱離が起こる現象である[37]。スパッタイールド(SY, Sputter Yield)は、イオン質量、運動エネルギー、入射方位、ターゲットの質量や結晶方位などに依存する。

Matsunami ら[38]は、単原子材料のターゲット表面に対して法線入射角 0° でイオンが入射する場合のスパッタイールドを 50 eV~1 MeV のイオンエネルギー範囲における経験式として次式を導いた。

$$SY(E_i) = 0.42 \times \frac{(\alpha Q K s_n(\varepsilon)) \times (1 - \sqrt{E_{th}/E_i})^{2.8}}{U_s (1 + 0.35 \times U_s s_e(\varepsilon))} \quad (3-1)$$

但し、 α と Q は経験値、 E_{th} はスパッタが起こる閾値エネルギー、 U_s は昇華エネルギー、 s_n は Lindhard の弾性核阻止能換算断面積、 s_e は非弾性核阻止能換算断面積、 S_n は阻止能断面積、 ε は換算エネルギーであり、それぞれ以下の関係式で表される。

$$\alpha / Q = 0.08 + 0.164 \times (M_2/M_1)^{0.4} + 0.0145 \times (M_2/M_1)^{1.29} \quad (3-2)$$

$$E_{th} / U_s = 1.9 + 3.8 \times (M_2/M_1)^{-1} + 0.134 \times (M_2/M_1)^{1.24} \quad (3-3)$$

$$s_n(\varepsilon) = \frac{3.441 \times \sqrt{\varepsilon} \ln(\varepsilon + 2.718)}{1 + 6.355 \sqrt{\varepsilon} + \varepsilon(-1.708 + 6.882 \sqrt{\varepsilon})} \quad (3-4)$$

$$s_e(\varepsilon) = 0.079 \times \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \times \sqrt{\varepsilon} \quad (3-5)$$

$$\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \times \frac{M_2}{M_1 + M_2} \times E_i(\text{eV}) \quad (3-6)$$

$$K = S_n / s_n = 8.478 \times \frac{Z_1 Z_2}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (3-7)$$

図3-15に、各種不活性ガスイオンを炭素材料($Z_2=6$, $M_2=12$)に照射したときのスパッタイールドSYのエネルギー依存性を3-1式により計算した結果を示す。スパッタイールドのエネルギー依存性は、図3-15に示すように低エネルギー領域ではエネルギーの増加と共にスパッタイールドは増加し、10~100 keV付近において最大値を取り、それ以上の高エネルギー領域になると減少傾向を示す。このようなイオンエネルギー依存性は、他のイオン種、ターゲット材料に対しても同様である。これは、低エネルギー領域ではエネルギー増加に伴い衝突連鎖が拡大するためスパッタイールドが増加する一方、高エネルギーの場合では表面からより深い領域で衝突連鎖を生じ、衝突された原子が表面へ到達する確率が小さくなり、その結果としてスパッタイールドは減少するためである。

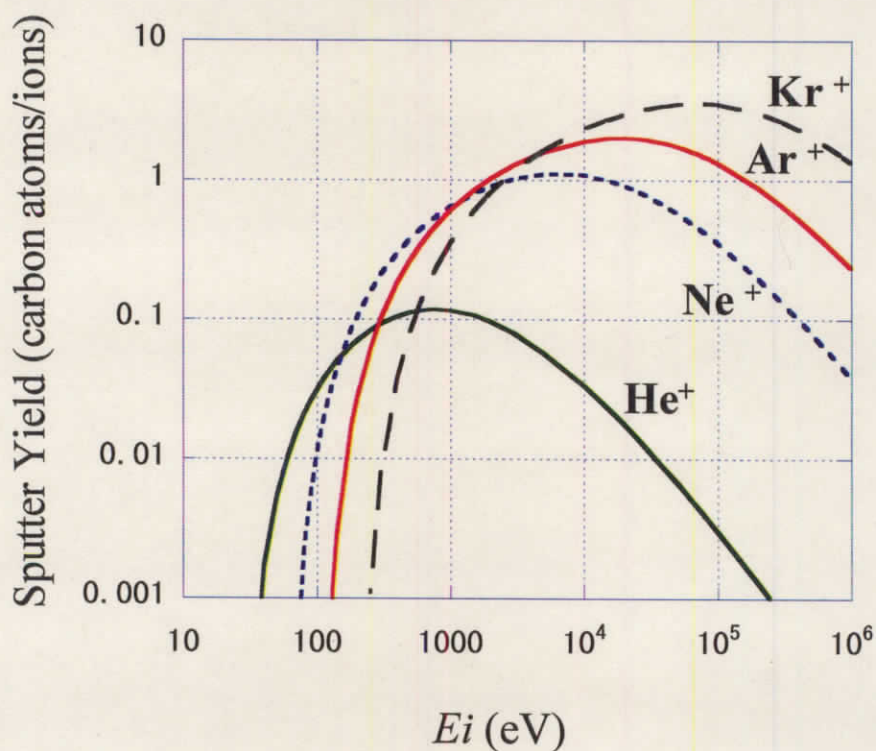


図3-15 各種イオンを炭素材料($Z_2=6$, $M_2=12$)に照射した場合のスパッタイールド(計算値)とイオンエネルギーの関係。

イオンの質量に対しては、イオン質量が大きいほどスパッタイールド曲線は右上方向にシフト、即ち、閾値エネルギー及び最大スパッタイールドの値は上昇することが分かる。閾値エネルギー E_{th} は、3-3 式が示すように M_2/M_1 だけでなくターゲット材料特性である U_s によっても決定される。 Ar^+ イオンを炭素材料に照射したときの E_{th} は 108 eV となるが、Si 材料がターゲットの場合の E_{th} 54.6 eV に比べ約 2 倍高い値である。これは、昇華エネルギーが炭素材料の 7.37 eV に対して、Si 材料の場合は 4.63 eV と低いことによる。

図 3-15 で示した Ar^+ イオンについて計算したスパッタイールド曲線は、図 3-14 で示したエッチイールドの実験値と非常によく一致した。しかし、Ar 以外のガスに関しては、計算による曲線とずれが見られ、 Ar^+ 以外のイオンと有機ポリマーとの化学反応がエッチングに大きく影響していると考えられる。従って、Ar 以外のプラズマビームによるエッチイールドのイオンエネルギー依存性を議論するには別の手法が必要である。

物理スパッタだけでなくあらゆる種類のイオン衝撃によるエッチングに基づくエッチイールド EY とイオンエネルギー E_i の関係については、Steinbruchel[39]による以下の関係式がある。

$$EY(E_i) = A \times (\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{th}^*}) \quad (3-8)$$

ここで、 A は被エッチング材料とイオン種によって決まる定数、 E_{th}^* はエッチングの閾値エネルギーである。この式は、弾性核阻止能換算断面積の式 ($s_n \propto \sqrt{E_i}$) とエネルギー依存性 ($1 - \sqrt{E_{th}^*/E_i}$) の積から導かれたものである。

図 3-14 の結果についての考察を行うため、3-8 式に従い横軸を $\sqrt{E_i}$ としたものを図 3-16 に示す。閾値エネルギー以後の直線部を 3-8 式でフィッティングし、係数 A と E_{th} を算出した結果を表 3-4 に示す。但し、飽和を示す窒素を含むガスの場合、閾値エネルギー以後飽和開始エネルギーまでの直線部を用いた。水素ガスの場合、直線の X 軸切片が負になったため、 E_{th} の算出は行わなかった。

この表から、エッチイールドの立ち上がり勾配を示す A に関しては、水素が最も低い結果であった。窒素を含むガスの場合、水素ガスの 40 倍以上も高い値であった。閾値エネルギーに関しては、窒素を含むガスの場合約 130 eV であるのに対して、Ar ガスの場合 190 eV と高い値を示した。これらの値は、唐橋ら[40]が SiO_2 のエッチングで測定して求めた 20~50 eV の値に比べて、4~9

倍も高い。3-3 式で示した閾値エネルギーの関係式により算出した 108 eV とも大きく異なるが、これは閾値エネルギーの定義が異なるためと考えられる。また、有機ポリマーと SiO_2 との閾値エネルギーが異なるのは、昇華エネルギー U_s が材料により違うことに起因すると推定される。

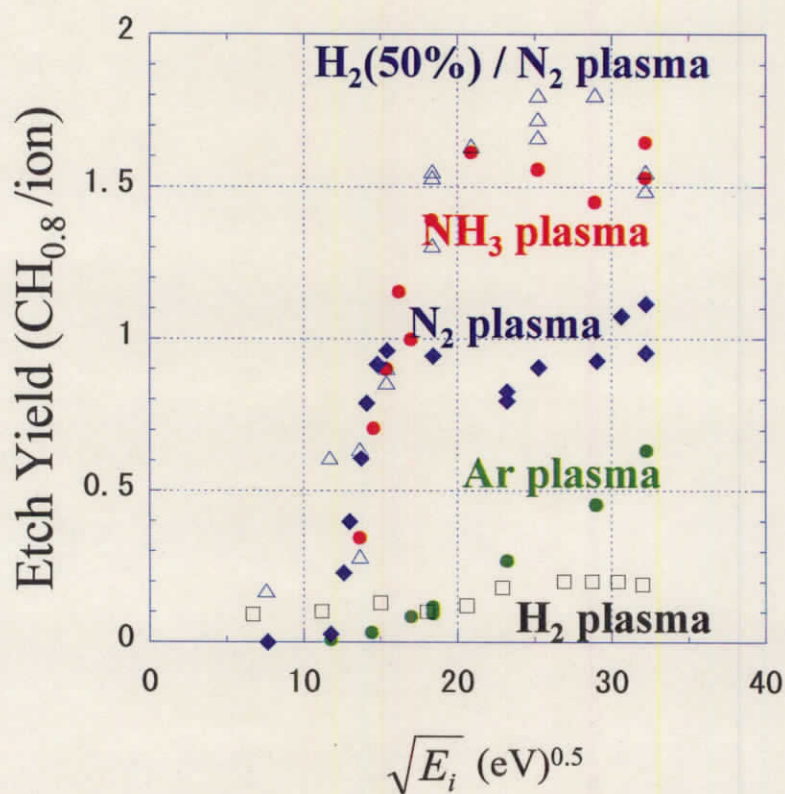


図 3-15 GX-3 のプラズマビーム照射エッチングによる
エッチイールドのイオンエネルギーの 0.5 乗依存

表 3-4 各種ガスの場合についての 3-8 式のパラメータ

	A	$E_{th} \text{ (eV)}$
N_2	0.275	135
H_2	0.005	-
N_2/H_2	0.212	129
NH_3	0.202	129
Ar	0.031	187

図 3-17 は、 V_{bias} が 600 V の時のエッチイールドとガス流量比 $H_2/(N_2+H_2)$ 比の関係である。流量比が 75 % 付近で最大のエッチイールドを示した。また、流量比が 100 % に近づくと、エッチイールドは急激に低下した。また、図 3-8 と比較して分かるように、エッチイールドの値と NH_4^+ の占める割合とに相関があることから、 NH_4^+ イオンが有機ポリマーの重要な活性種になっていると考えられる。

図 3-18 は、永井らの実験結果[41]であり、ICP エッチング装置を用いた有機ポリマー FLARE のエッチレートを供給する H 原子数に対してプロットしたものである。特に、△印は N_2/H_2 プラズマの場合の結果であり、本実験の結果である図 3-17 と傾向が良く一致している。但し、永井らの実験では、横軸の変化に対して、プラズマ密度が変化してしまっているため、このエッチレートの変動がイオン組成変化によるものかプラズマ密度の変化によるものかについては分離することができない。

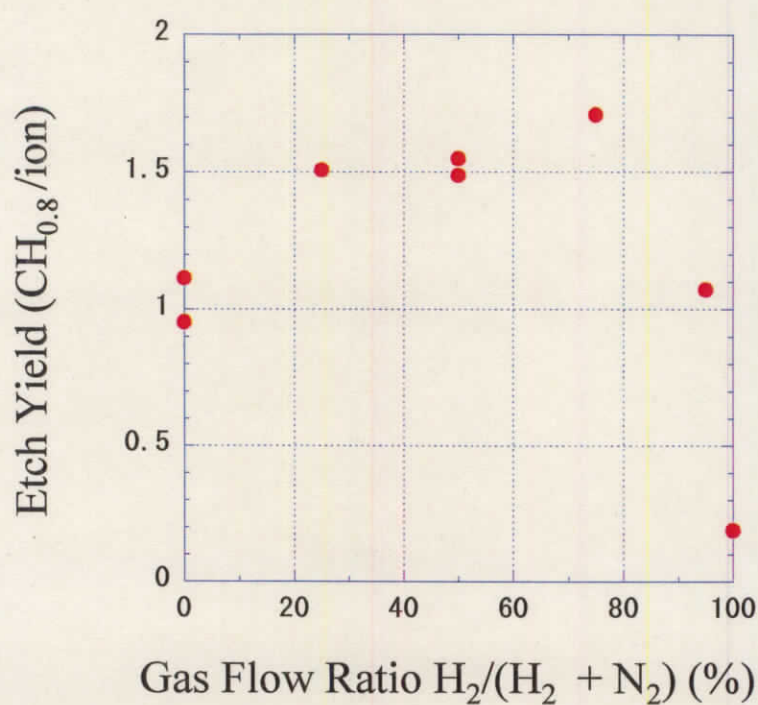


図 3-15 H_2/N_2 混合ガスプラズマの H_2 流量比に対するエッチイールド($V_{bias} = 600$ V)

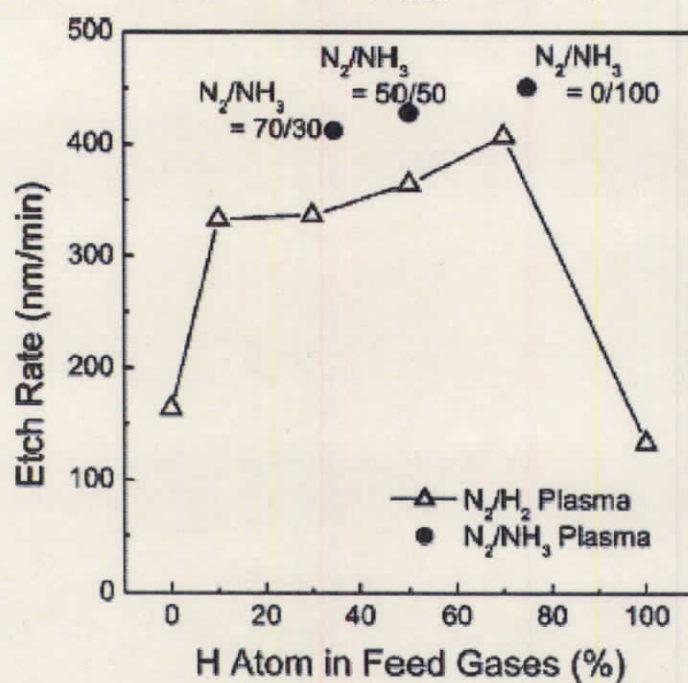


図 3-16 エッチレートと水素原子比率の関係[41]

また、プラズマビーム照射(イオンビームと中性粒子ビームの同時照射)によるエッチイールドの典型的な値は、 $EY = 0.5 \sim 1.5 (\text{CH}_0.8/\text{ion})$ の程度である。これに対して、3-4-1 で述べた中性粒子ビーム照射によるエッチイールドは、 NH_3 プラズマの場合、 $EY_n = 4.4 \times 10^{-4} (\text{CH}_0.8/\text{neutral})$ 、 N_2 プラズマの場合、 $EY_n = 6.0 \times 10^{-5} (\text{CH}_0.8/\text{neutral})$ であった。従って、これらのエッチイールドの比較を行うと、プラズマビーム照射の場合は、中性粒子だけ照射する場合に比べて、 NH_3 プラズマの場合で 3.3×10^3 倍、 N_2 プラズマの場合で 1.6×10^4 倍と高いエッチイールドを示した。これらのことは、イオンの存在がエッチングを促進することを明示している。

以上の結果から、

- ・中性種よりもイオン種がエッチングに支配的な役割をしていること、
 - ・イオン種の中では、 NH_4^+ イオンが重要であること、
- が分かった。

3-5 まとめ

本章では、始めに、 N_2/H_2 の混合ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス、 H_2 ガス、そして Ar ガスの場合について、プラズマビームの解析を行った。 N_2/H_2 の混合ガスと NH_3 ガスのイオン組成はそれぞれの単独ガスとは大きく異なり、 NH_4^+ イオンが支配的になることなどが分かった。

NH_3 及び N_2 のプラズマから中性粒子ビームのみに限定した照射では、有機ポリマーGX-3TM のエッチイールドは、それぞれ、 4.4×10^{-4} 、 6.0×10^{-5} と非常に低く、イオンの存在がエッチングの促進に必須であることを示した。

N_2/H_2 の混合ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガスのプラズマビーム照射によるエッチングにおいて、エッチイールドのイオンエネルギー依存性は、従来の Si や SiO_2 の場合とは大きく異なり、

- ・ 130~140 eV 付近にエッチングの閾値エネルギーを持つこと、
 - ・ それ以上のエネルギーで急激にエッチイールドが増加すること、
 - ・ エッチイールドが飽和(N_2 ガスの場合約 300 eV、 N_2/H_2 混合ガスの場合約 600 eV) すること、
- の特徴を初めて示した。また、 N_2/H_2 混合ガスと NH_3 ガスの飽和エッチイールドの値は、ほぼ一致し、 N_2 の飽和エッチイールドに比べ 1.5~1.8 倍高いことも分かった。Ar プラズマのエッチイールドとの比較から、窒素を含むプラズマの場合、エッチングを促進する化学的効果の存在を示唆しており、更に、水素と窒素の相乗効果を確認した。

【参考文献】

- [30] M.Fukasawa, T.Tatsumi, T.Hasegawa, S.Hirano, K.Miyata, S.Kadomura, Proc. 21st Symposium on Dry Process (1999) 221.
- [31] Honeywell, SEMICON JAPAN, December,2001.
- [32] Private communication.
- [33] K. Ishikawa, Y. Yamaoka, S. Yamasaki, T. Yasuda, J. Isoya, A. Egami, K. Kurihara, and M. Nakamura:, Proc. 24th International Symposium on Dry Process 2002 (Nov.24, 2002).
- [34] T.D.Mark, J.Chem.Phys. 63(1975) 373.
- [35] H.C.Straub, P.Renault, G.Lindsay, K.A.Smith and R.F.Stebbins, Phys.Rev.A, 54(1996) 2146.
- [36] 真空ハンドブック、オーム社(1992)
- [37] P.Sigmund, Phys Rev 184(2) (Aug 1969)) 184.
- [38] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K.Morita, R. Shimizu and H. Tawara, Energy Dependence of the Ion -induced Sputtering Yields of Monoatomic solids, Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 31, p.1.(1984).
- [39] Christoph Steinbrüchel, Applied Physics Letters Vol 55(19) pp. 1960-1962. November 6, 1989
- [40] K. Karahashi et al., J.Vac.Sci. Technol. A22 (2004) 1166.
- [41] H.Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori and T. Goto, J. Appl. Phys. **91** (2002) 2615.

第4章 高選択比エッチング及びエッチング反応に関する考察

4-1 はじめに

有機ポリマー膜を LSI へ適用するためには、第1章で説明したように、ハードマスクやエッチストップパーとの組み合わせが必須と考えられる。従って、有機ポリマーエッチングでは、SiC、SiO₂、Si₃N₄ などの Si 含有材料に対して高い選択比を実現することが要求される。本章では、選択比の向上に関する指針を得るために、SiC、SiO₂、Si₃N₄ 膜に対してプラズマビーム照射を行い、エッチイールドのイオンエネルギー依存性について調べ、有機ポリマーの場合と比較検討を行った。次に、エッチング反応の理解に不可欠である反応生成物の特定及び電子スピン共鳴法によるエッチング表面の解析を試みた。これにより、エッチング反応に関する考察を行う。

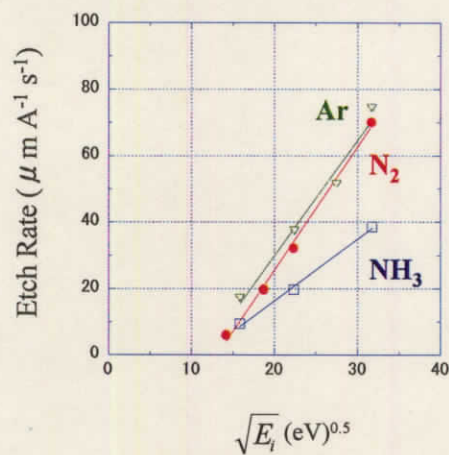
4-2 高選択比エッチング

選択比の向上に関する指針を得るために、ハードマスクやエッチストップパーに用いられる SiC、SiO₂、Si₃N₄ 膜に対してプラズマ照射を行った。

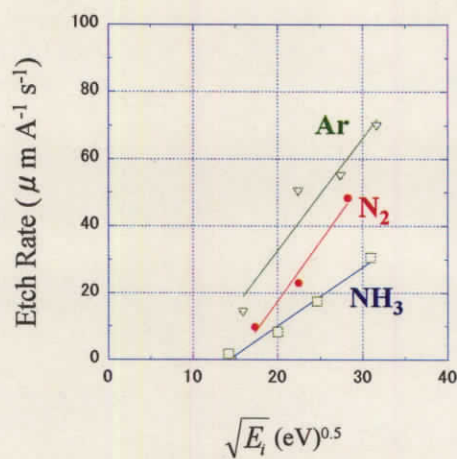
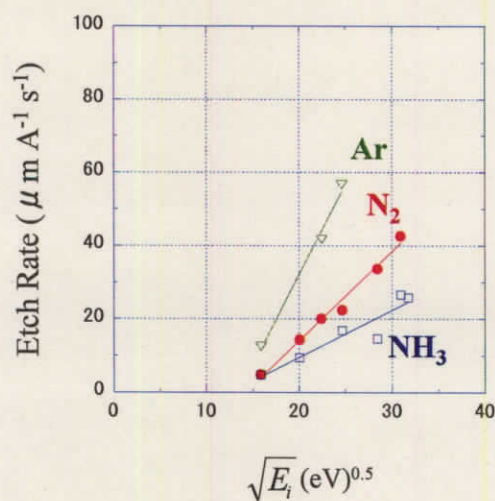
図 4-1 は、各種エッチングストップパー材料である SiC、SiO₂、Si₃N₄ 膜に対して、プラズマビームを照射したときのイオンエネルギーの 0.5 乗、即ち、 $\sqrt{E_i}$ とエッチレートとの関係である。ここでの評価は、肩落ちに関するものであるため、エッチイールドよりも深さの比較が可能なエッチング深さをビーム照射時間とイオン電流で規格化したエッチレート(単位: $\mu\text{m A}^{-1} \text{s}^{-1}$)に対して $\sqrt{E_i}$ でプロットしたものである。図 4-1(a)~(c)から、エッチレートには以下の特徴を示すことが分かった。

- (1) $\sqrt{E_i}$ に対して単調増加すること
- (2) Ar プラズマが最も高く、次に、N₂ プラズマ、NH₃ プラズマの順になること
- (3) SiC の場合が最も大きく、次に、SiO₂、Si₃N₄ の順になること

(1)の結果は、3-1 式のように $\sqrt{E_i}$ に対して直線でフィッティングできるため、基本的には入射イオンの運動量の移行による物理スパッタが主過程であると考えられる。



(a) SiC

(b) SiO₂(c) Si₃N₄図 4-1 各種ストッパー膜のエッチレートと $\sqrt{E_i}$ の関係

更に、(2)の結果は、イオン質量との相関を、(3)の結果は膜密度との相関を、それぞれ示している。

表 4-1 に、これら 3 つの膜 SiC 、 SiO_2 、 Si_3N_4 の密度を示す。これら密度とエッチレートとの関係を図 4-2 に示す。エッチレートは、密度の増加に対して単調に減少傾向にあり、ストッパーには Si_3N_4 膜が有利であることを示している。但し、第 1 章で述べたように、密度が高いと k 値も高くなるため、

表 4-1 各種ストッパー膜の密度

材料	密度 (g/cm^3)
Si_3N_4	3.0~3.4
SiO_2	2.2
SiC	1.7

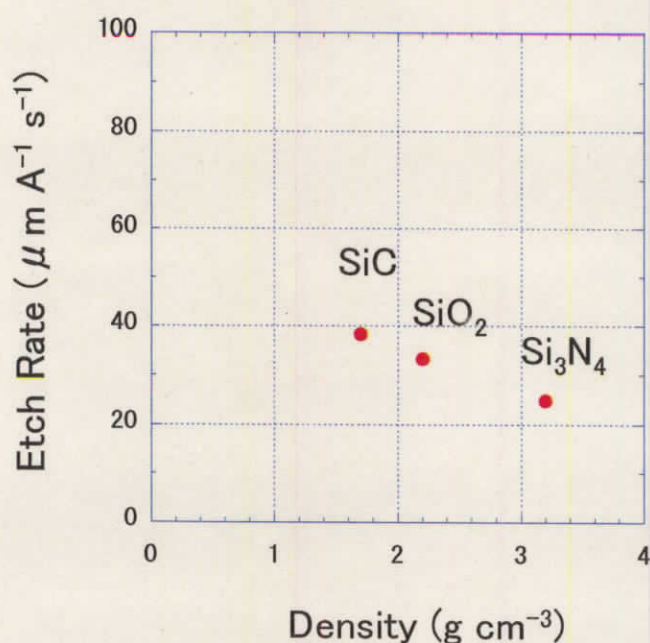


図 4-2 エッチレートと密度の関係
(0.93 Pa, NH_3 ガス, $V_{\text{bias}} = 1000 \text{ V}$)

選択比の値を考慮して配線構造全体の k 値が最小になる材料と膜厚を最適化することが必要である。

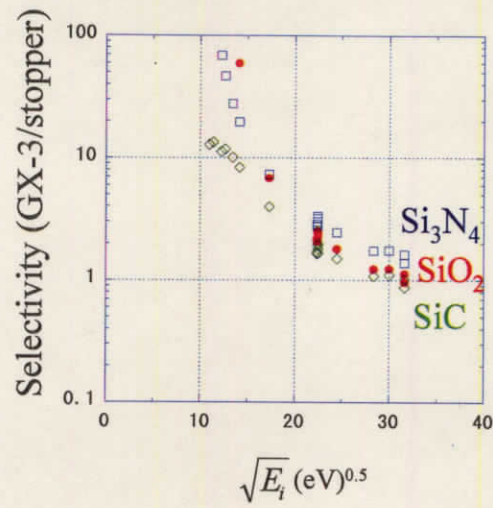
図 4-3 に、図 3-16 と図 4-1 から得られた (GX-3/ストッパー材料) 選択比の $\sqrt{E_i}$ 依存性をガス種ごとに示す。図 4-3(a) 及び (b) から、 N_2 プラズマ、 NH_3 プラズマのどちらの場合も、イオンエネルギーの低下と共に選択比は急激に増大することを示している。ストッパー材料に関しては、図 4-3(a) の場合 300 eV 以上、図 4-3(b) の場合 600 eV 以上の高いイオンエネルギー領域では、 Si_3N_4 が最も選択比が高く、次に SiO_2 、最も低いのが SiC であった。しかし、上記エネルギー以下の領域では、 SiO_2 の選択比が Si_3N_4 より高くなった。これは、図 4-1 における N_2 と NH_3 ガスのデータが上記エネルギーで交差するためである。また、図 4-3(b) の Si_3N_4 と SiO_2 の場合、300 eV 付近より低エネルギー領域で選択比が減少傾向を示した。これは、ストッパー材料のエッチング閾値エネルギーが、GX-3 のエッチイールドの飽和を示すエネルギーよりも低いためである。選択比だけを考えると、できるだけ低いエネルギーが望ましいが、一方で、GX-3 のエッチイールドも低下してしまう。これらの結果から、選択比とストッパー材料の必要膜厚を考慮して、配線構造全体の k 値が最小になる材料を選択することが肝要であることが分かる。

図 4-3(c) に、Ar プラズマの場合の選択比を示す。3つのストッパー材料全てにおいて、250 eV ~ 1.0 keV の範囲の選択比は約 0.5 と一定であり、イオンエネルギー依存性は見られなかった。従って、 SiC 、 SiO_2 、 Si_3N_4 膜、そして、GX-3 膜に対して、 N_2 ガス、または、 NH_3 ガスのプラズマビームを照射した場合、その反応は物理的スパッタが支配的であると言える。

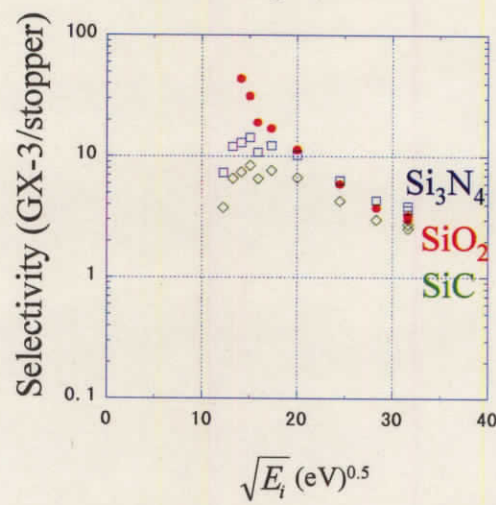
以上の結果を、エッチイールドと選択比のガス種依存性を表 4-2 にまとめた。

NH_3 ガスの場合、GX-3 と反応性が高い NH_4^+ イオンを生成し、高いエッチイールドを示した。しかし、ストッパー材料のエッチイールドに関しては、 N_2 ガスの場合よりも低く、その結果、3つのガスの中で最も高い選択比が得ることができる。従って、有機ポリマーとの反応性が高く質量の軽い NH_4^+ イオンを生成する NH_3 ガスを、密度の高い材料 Si_3N_4 を、それぞれ用いることが選択比の向上に関しては非常に有効であることを明らかにした。

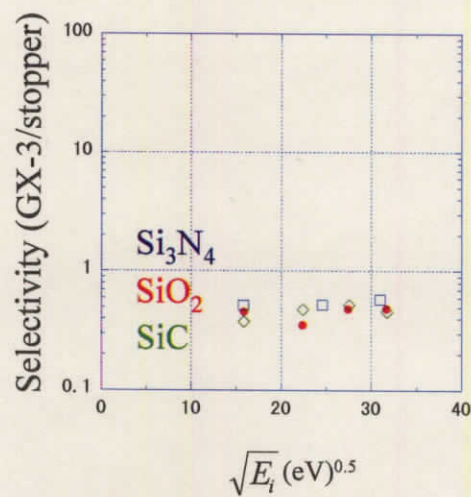
そして、Ar ガスの場合、GX-3 のエッチイールドは、最も低く、ストッパー材料のエッチイールドに関しては、逆に、最も高い値を示すため、Ar ガスが最も低い選択比となった。この結果は、Ar ガスでは、GX-3 とストッパー材料のエッチングが共に物理スパッタという同じメカニズム起因であるためである。



(a) N₂ plasma



(b) NH₃ plasma



(c) Ar plasma

図 4-3 各種ストッパー材料に対する GX-3 のエッチング選択比のイオンエネルギー依存性

表 4-2 エッチイールドと選択比のガス種依存性

Gas	Dominant Ion Species (m/e)	Etch Yield		Selectivity (GX-3/Stopper)
		GX-3	Stopper	
NH₃	NH _x ⁺ (17,18)	High	Low	High
N₂	N ₂ ⁺ (28)	Middle	Middle	Middle
Ar	Ar ⁺ (40)	Low	High	Low

4-3 GX-3 と異なる組成・構造をもつ有機ポリマーのエッチング特性


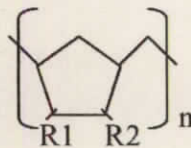
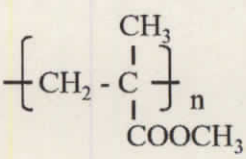
第3章で示したエッチイールドのイオンエネルギー特性は、他の有機ポリマー膜でも同様なのかどうか、について調べた。GX-3TM に対して類似点と相違点を持つ2つの有機ポリマー Zeonor plastics (日本ゼオン社製) [42] と代表的電子線レジストである PMMA (polymethyl methacrylate) [43] に対するプラズマビームエッチングを試みた。これら有機ポリマーの化学式、構造式を比較したものを表 4-3 に示す。GX-3TM だけがベンゼン環を持つこと、Zeonor plastics はシクロペンテンを基本構造にもち、その二重結合炭素にそれぞれ何らかのアルキル基が結合しているモノマーであること、また、PMMA は酸素を含有するポリマーであること、が特徴として挙げられる。他の2種と比べると、酸素原子を含んでいることと、環状構造を一切持たない直鎖構造である点が GX-3 と異なっている。

NH_3 プラズマのビーム照射した時の、Zeonor plastics と PMMA のエッチイールドのイオンエネルギー特性を、GX-3TM のそれと比較したものを図 4-4 に示す。この図から、Zeonor plastics と PMMA のポリマーのエッチイールドが GX-3 と同様のイオンエネルギー依存性を示す一方、Zeonor plastics の閾値エネルギーの値は GX-3 の値より低いこと、PMMA の飽和エッチイールドの値は他の有機ポリマーよりも約 2 倍高いことが異なる。

Zeonor の飽和エッチイールドが、GX-3TM と同じなのは、共に組成が炭化水素であるためで、このエネルギー領域では、膜の結合には影響されないと考えられる。しかし、エネルギーが下がると、GX-3TM よりもエッチイールドの下がり方が小さい。このことは、より結合力の高いベンゼン環がエッチング反応を抑制する役割を示唆している。

PMMA の飽和エッチイールドは、Zeonor plastics と GX-3TM の約 2 倍の値になる。この理由として、PMMA が酸素原子を含む組成であるためと推測している。つまり、エッチングのエネルギー閾値に関しては、ベンゼン環の存在がそれを高くする効果を、また、飽和エッチイールドに関しては、膜中の酸素の存在がエッチング反応を促進する効果を、それぞれ有すると考えられる。

表 4-3 各種ポリマー膜構造と組成

膜名	GX-3 Honeywell Electronic Materials	Cycro Olefin Polymer (Zeonor Plastics) Zeon Corp.	PMMA
化学式	$\text{C H}_{0.8}$ (with Benzene Ring)	$\text{C H}_{1.8}$ (w/o Benzene Ring)	$\text{C H}_{1.6} \text{O}_{0.4}$ (w/o Benzene Ring)
構造式	<p>?</p> <p>(未公開)</p> 	 <p>R: Alkyl group</p>	

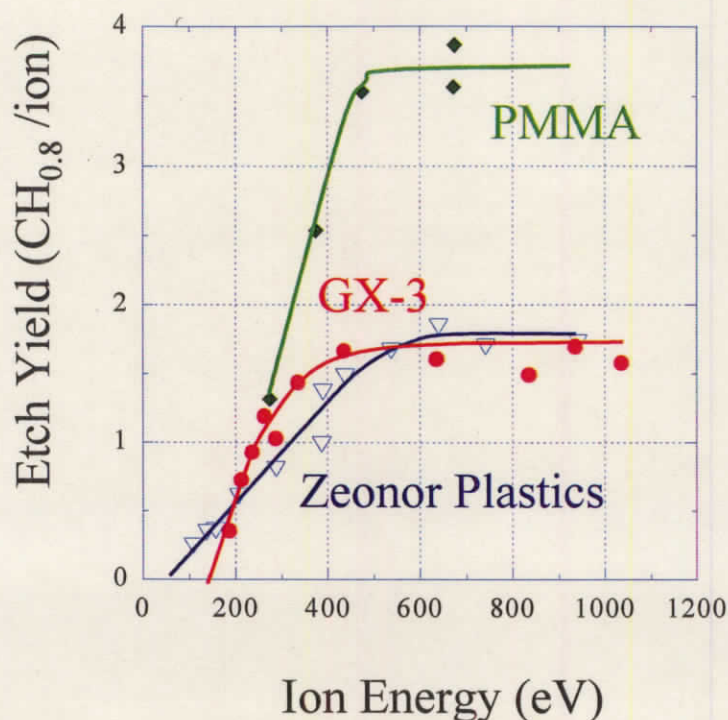
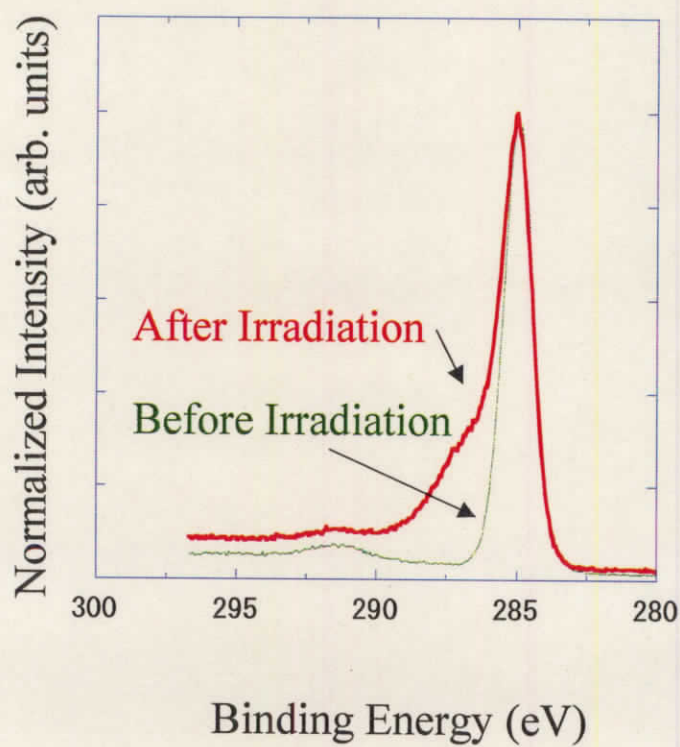


図 4-4 エッチイールドのイオンエネルギー特性
(Zeonor Plastics、PMMA、GX-3 の比較)

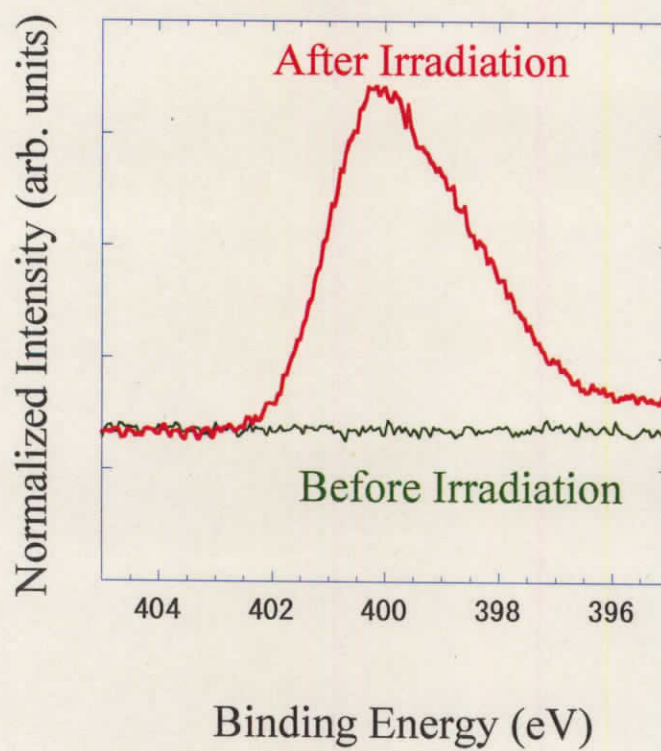
4-4 XPS による表面分析

N₂ プラズマビーム照射後の GX-3 表面を XPS により解析した。プラズマビームを照射した後の試料は、第 2 章で述べたように XPS 装置の搬送系を通して移送が行われるため、XPS による *quasi-in situ* 計測が可能である。プラズマビーム照射条件は、図 3-9 の場合と同じように、0.93 Pa の N₂ プラズマから引き出した中性粒子ビームだけを 200 分間照射した。

プラズマビーム照射前後の GX-3 表面について測定した XPS スペクトルの C1s と N1s のピークを図 4-5 に示す。図 4-5(a) から、ビーム照射後には、C1s ピークの高エネルギー側に裾を引いているのが分かる。これは、他の元素との結合を示していて、CN 結合の可能性が高い[44-45]。また、図 4-5(b) から、プラズマビーム照射後に N1s のピークが観測され、窒素原子の存在を示している。この 2 つの情報から、プラズマビーム照射後の GX-3 表面には、窒素原子が炭素原子と結合して存在しているものと考えられる。これらの結果は、石川らの N₂/H₂ プラズマでエッチングした後の GX-3 表面の XPS 分析結果と一致した[46]。



(a) C1s



(b) N1s

図 4-5 プラズマビーム照射前後における GX-3 表面の XPS 分析

4-5 反応生成物の測定

エッチング反応の理解に不可欠であるガス状の反応生成物の測定を試みた。不安定な反応生成物を測定するためには、エッチング表面から放出された粒子を直接 QMS で測定する必要がある。QMS(90°)には試料表面から直接放出される中性粒子とイオン及びチャンバー内の残留ガスの3成分が入射する。従って、残留ガスと試料から放出されるイオンの影響を取り除くために、QMS(90°)オリフィス前にそれぞれ回転式シャッターとイオンセパレーターを設置した。また、反応生成物の信号は小さいと予測したので、QMS(90°)分析管を液体窒素で冷却し、分析管内残留ガスをトラップして、バックグラウンドを低減させた。QMS(90°)の設定条件を表 4-4 に示す。中性粒子をイオン化する QMS イオン源の電子エネルギー(Cath)は 50 eV に設定した。従って、放出された反応生成物は QMS では正イオンとして検出される。本実験において、プラズマビームが試料基板法線に対して $\theta = 30 \sim 50^\circ$ の角度で入射するようにして、反応生成物の測定を行った[49]。

プラズマチャンバー圧力 0.93 Pa、 $V_{bias} = 500$ V 時の N_2 プラズマビームを GX-3TM に照射中、QMS(90°)で反応生成物を測定した結果を図 4-6 に示す。質量電荷比 $m/e = 26$ 、27、52 の信号強度が、シャッター開時に増加することから、これらは基板から直接入射しているものを測定していることがわかる。GX-3TM 膜が炭素と水素から構成されていることと、入射ビームが N_2 プラズマから引き出されていることにより、 $m/e = 26$ は CN^+ (シアノ基)、 $m/e = 27$ は HCN^+ (シアン化水素)、そして、 $m/e = 52$ は $C_2N_2^+$ (ジシアン)と同定できた。

また、図 4-7 は、各々 4 種類の放電ガスを使用し GX-3TM だけから得られた粒子を m/e でプロットしたものである。図 4-7(a)と(b)から、窒素を含む N_2 ガス、 N_2/H_2 混合ガスの場合には、HCN、CN、 C_2N_2 が観測されることが分かった。

H_2 の場合には、図 4-7(c)の示す通り $m/e = 15$ 、16、28 のスペクトルが観測され、それぞれ、 CH_3 、 CH_4 、 C_2H_4 であると考えられる。Ar の場合には、図 4-7(d)の示す通り $m/e = 12$ 、13、14、15、16 のスペクトルが観測され、これらは GX-3TM 膜表面から物理スパッタされた C、CH、 CH_2 、 CH_3 、 CH_4 であると考えられる。

表 4-4 QMS (90°) の各種電流電圧の設定値

Filament Current	1 A
Ion Ref	100 V
Cath	50 V
Field Axis	9.25 V
DFL	246 V

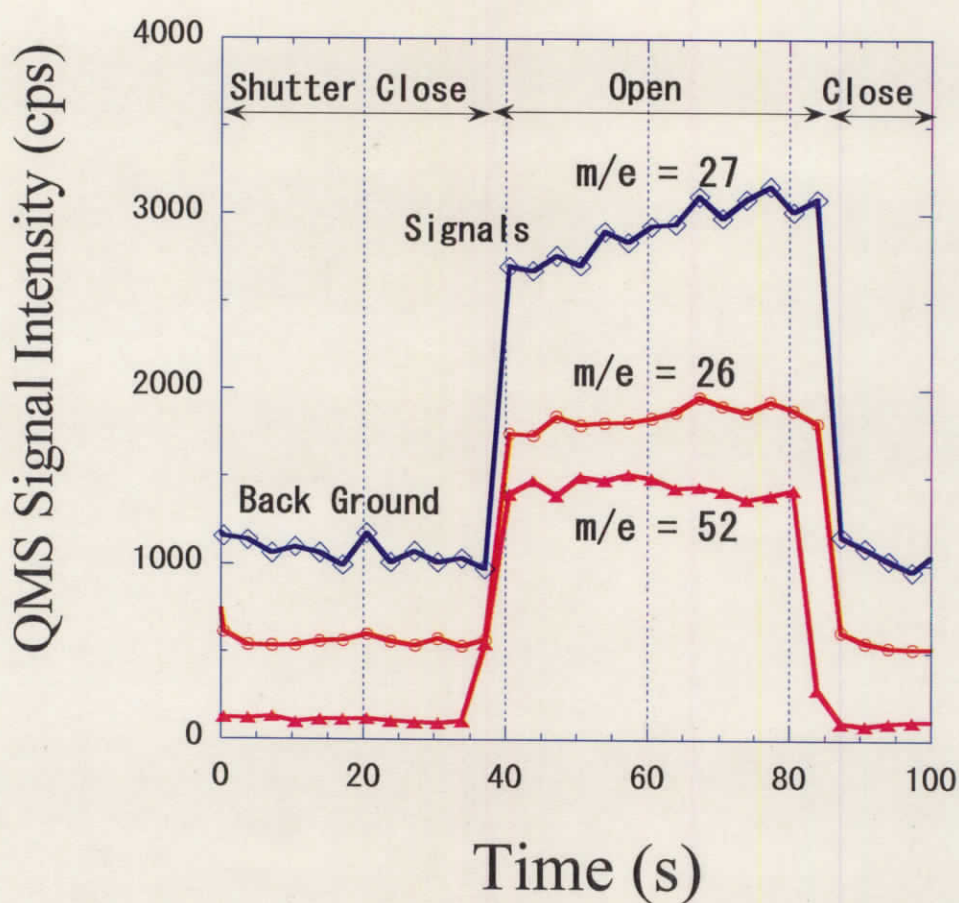


図 4-6 N_2 プラズマビーム照射時に
GX-3TM 膜表面から放出される反応生成種信号の時間変化

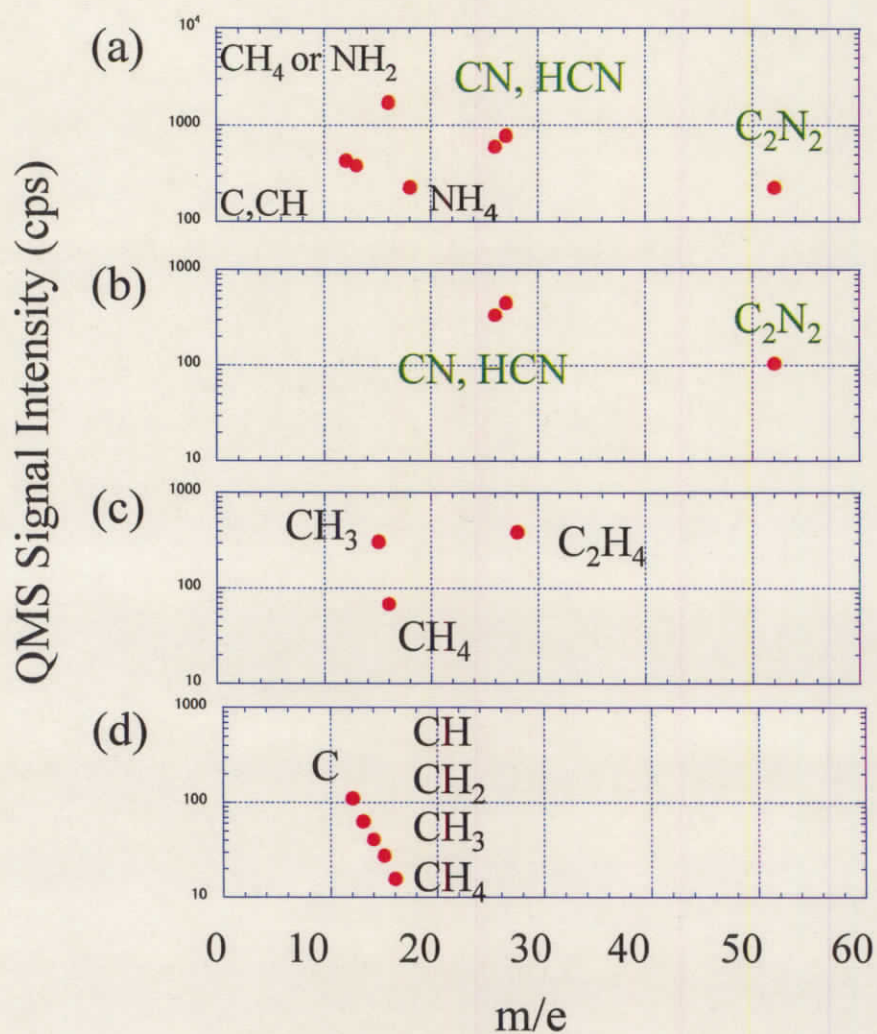
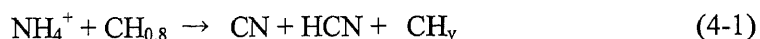


図 4-7 各種プラズマビーム照射時に GX-3TM 膜表面から放出される反応生成物の質量スペクトル($V_{bias} = 800$ V)
 (a)50%-N₂/H₂ ガス、(b)N₂ ガス、(c)H₂ ガス、(d)Ar ガス

以下、各プラズマ条件の有機ポリマーGX-3TM (CH_{0.8})のエッチング化学反応反応式について考察する。

A) N₂/H₂ プラズマの場合

主なイオン種はNH₄⁺イオンであり、イオン1個につき窒素原子1個が含まれる。既に図3-7の測定結果で分かるように、飽和領域のエッチイールドの値は1.6程度である。しかし、イオン種に含まれるすべての窒素原子がCNやHCNとして反応してもエッチイールドは1を超えることはないはずである。このことは、N₂/H₂ プラズマの場合には、中性粒子の寄与があることを示している。これは、中性ビームフラックスを変えた3-4-2章の実験の結果と一致する。反応式(係数は無視する)は次のようになる。



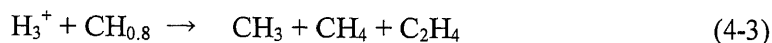
B) N₂ プラズマの場合

主なイオン種はN₂⁺イオンであり、イオン1個につき窒素原子2個が含まれる。もし、イオンに含まれるすべての窒素原子がCNやHCNとして反応・脱離するとエッチイールドは2になるはずである。しかし、図3-14に示したように飽和領域のエッチイールドの値は1.0程度であるため、入射する窒素原子の半分は反応し生成物として脱離するが、残り半分は表面に留まる、または、真空中に放出されると推測した。反応式は次のようになる。



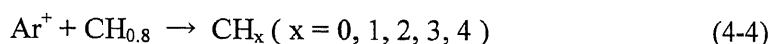
C) H₂ プラズマの場合

主なイオン種はH₃⁺イオンであり、イオン1個につき水素原子3個が含まれるが、窒素原子は含まれない。エッチングとしては、炭化水素分子C_xH_yとして表面から脱離され则认为られる。この分子の脱離が、純粋に物理的スパッタによるものか化学的反応も伴ったものか、あるいはその両方の寄与によるものかについては不明である。しかし、図3-14のイオンエネルギー依存性はH₂プラズマの場合、化学反応が関与していることを明らかにした。この場合の反応式は次のようになると考えられる。



D) Ar プラズマの場合

Ar プラズマの場合、エッチング機構は物理スパッタに限定されるため、スパッタによる放出種は、被エッチング材料と同じ組成になるはずである。反応式は次のようになると考えられる。



以上のように、反応生成物 HCN、CN、 C_2N_2 のように C: N = 1 : 1 の比率で脱離されるという知見に基づき、物理的スパッタだけでエッチイールドが決まっているとすれば、入射するイオン 1 個あたりの窒素原子数が多く、かつ、質量が大きいことから、 NH_4^+ イオンに比べて N_2^+ イオンの方がエッチイールドは高くなると予想した。しかし、実験結果はこの予想とは異なっていた。つまり、有機ポリマーのエッチング反応を、1-3-2 章で説明した「現象モデル」にあてはめると、ステップ1のエッチング活性種の供給速度とステップ3の生成物の脱離速度はどちらも律速ではなく、ステップ2の表面反応速度が律速原因として残ることになる。

4-6 電子スピン共鳴法によるエッチング表面の解析

次に、ステップ2の表面反応が律速する原因を探るため、GX-3™ 膜表面の炭素原子の未結合手(C-DB、Carbon Dangling Bonds)に着目しエッチング表面を電子スピン共鳴法 (ESR, Electron Spin Resonance) [47]で解析した。

物質を強い磁界中に置くとその中にある不対電子が特定の周波数のマイクロ波を吸収するが、ESR 法ではこのエネルギー共鳴吸収を調べることにより、不対電子の情報を得ることができる。ESR 測定により得られる情報に g 値がある。 g 値は、不対電子を持つ分子が一定の強さの磁界 (H_0) のもとでマイクロ波 (周波数 ν) を吸収する時の見かけの指標で、4-5 式から決定される値である。

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (4-5)$$

但し、 h はプランク定数、 β はボーア磁子でその値は $9.2741 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ である。 g 値が大きいほど大きな共鳴エネルギーを吸収することになり、分子を特徴づける値となる。比較の指標となるのは拘束を受けていない自由電子で、その g 値は 2.00232 である。この値からの開きが大きいほど、不対電子に対する拘束力が大きいことを示す。

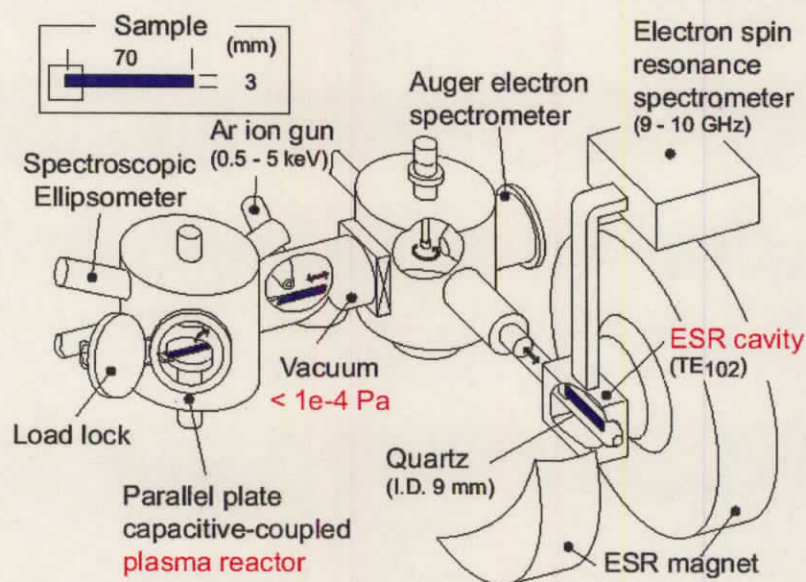


図 4-8 ESR 実験装置の概略図

図 4-8 に本実験装置の概略図を示す[46]。ESR 装置は、磁界を発生させる電磁石とマイクロ波共振器、信号増幅器から構成される。プラズマ源は平行平板型で、ESR チャンバーと 10^{-4} Pa 以下の真空中で接続されているため、*in situ* 計測が可能である。ESR スペクトルは、X バンドのマイクロ波パワー 2 mW、変調磁界 0.2 mT、変調周波数 100 kHz の条件で取得した。

50 %-N₂/H₂ の混合ガス、圧力 10 Pa、RF 25 W を印加して、40 秒間エッチングした後に取得した ESR スペクトルを図 4-9 に示す。この図から、*g* 値 2.0030 の ESR 信号が観測されることが分かり、GX-3 の C-DB の信号であると同定される。この結果は、エッチングプロセス中において C-DB が GX-3 表面に生成されることを示している。

図 4-10 は、GX-3TM 表面に生成された C-DB 数について比較した結果である。この図は、C-DB 数が H₂、H₂/N₂、N₂ の順に減少していることを示している。つまり、N₂ ガスと比較して、水素含む H₂ ガスと H₂/N₂ 混合ガスのプラズマを用いた方が、エッチング表面に C-DB が多く生成されることが分かった。

以上の結果から、次の推測を導いた。

C-DB 生成数が少ない N₂ プラズマの場合、GX-3 表面にプラズマビームに含まれる窒素原子と結合できる C-DB が不足してしまうために、CN 層の形成の効率が低い。一方、水素を含むプラズマの場合、エッチング表面に C-DB が多く生成される(図 4-11(a))。プラズマビームに含まれる窒素原子はこの C-DB と高効率に結合して GX-3 表面に CN 層を形成する(図 4-11(b))。そして、イオン衝撃により、揮発性の高い分子として CN、HCN、C₂N₂ が表面から脱離し真空中に飛んでいく(図 4-11(c))。このような揮発性の高い炭素化合物を生成することで、有機ポリマーのエッチングが進行するものと考えられる。水素プラズマの場合には、生成物はメタンなど炭化水素分子(C_xH_y)である。エッチイールドが低いことの原因として、イオン衝撃が小さいこと、表面 CH 層が形成されない、ことが考えられる。

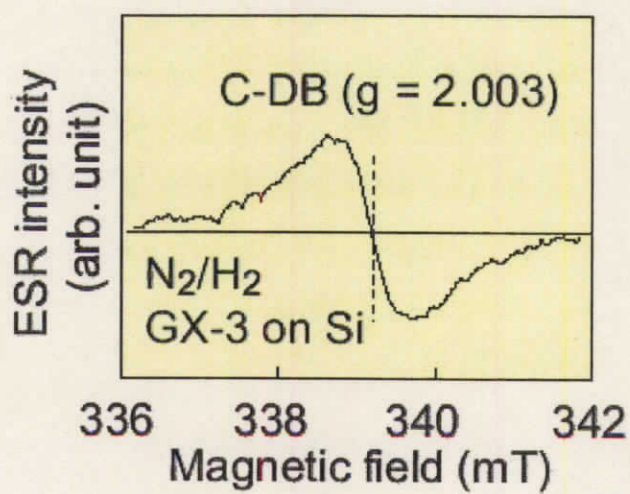


図 4-9 ESR スペクトル

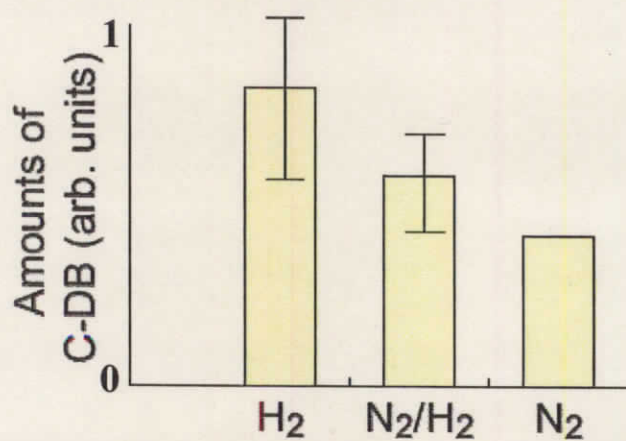
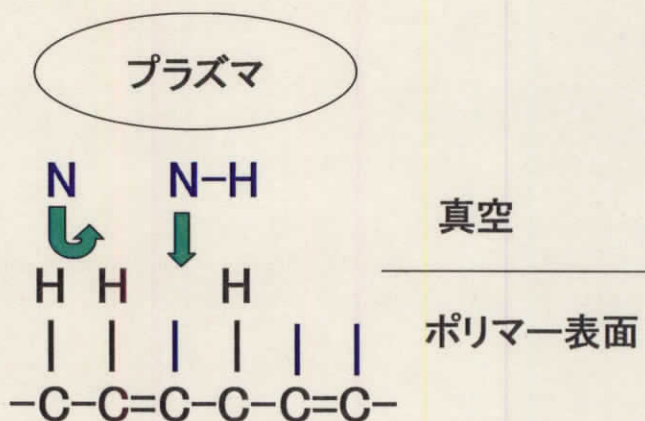


図 4-10 カーボンダングリングボンド数のガス条件比較

①活性種入射
(C-DBの生成)



②反応生成物の形成
(CN結合)



③反応生成物の脱離

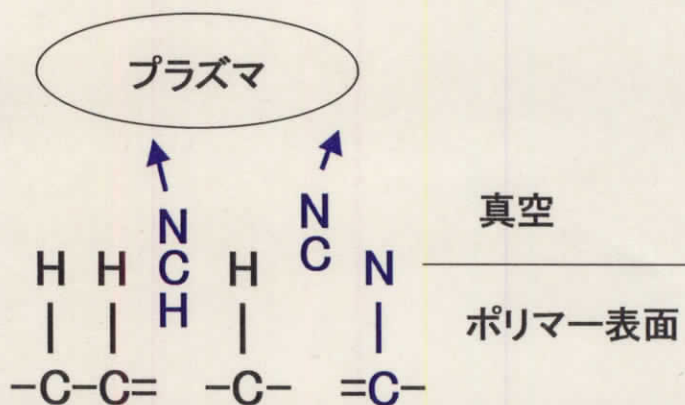


図 4-11 N-H 系プラズマによる有機ポリマー
エッチング反応の模式図

4-7 まとめ

本章では、ハードマスクやストッパーに用いられる Si_3N_4 、 SiC 、 SiO_2 に対して NH_3 ガスと N_2 ガス、 Ar ガスのプラズマビームを照射して、エッチレートのイオンエネルギー依存性について評価した。その結果、エッチレートは、ガス種、材料、そして、イオンエネルギーに依存し、イオンエネルギーに対しては、その 0.5 乗に単調増加することが分かった。

更に、ストッパー材料に対する GX-3^{TM} のエッチング選択比について検討した。その結果、高選択比を得るには、イオンエネルギーを低減すること、 NH_4^+ イオンを生成する NH_3 ガスを用いること、物理スパッタによるエッチレートが遅い Si_3N_4 を用いることが有効であることを明らかにした。

GX-3^{TM} に対して類似点と相違点を持つ有機ポリマー膜に対するプラズマビームエッチングを試みた。ベンゼン環を持たないポリマーとして、オレフィンに属する日本ゼオン社の Zeonor plastics を使用した。また、PMMA は、他の 2 種と比べると、酸素原子を含んでいることと、環状構造を一切持たない直鎖構造であることが異なっている。これら2つのポリマーについて、エッチイールド特性を GX-3^{TM} と比較した結果、エッチイールドのイオンエネルギー依存は GX-3^{TM} の傾向と同じであった。このエッチイールドのイオンエネルギー依存性は、窒素を含むプラズマで有機ポリマーをエッチングする場合に共通する特性であると考えられる。

GX-3 のエッチング反応に関する知見を得るため、XPS による表面分析、反応生成種の特定、ESR によるカーボンダングリングボンドの評価について検討を行った。

GX-3 のエッチング表面を XPS により分析した結果、表面には CN 結合が形成されていることが分かった。

プラズマビームによる GX-3^{TM} のエッチング時の反応生成物を測定した。エッチングガスに窒素を含む場合は、反応生成物は炭素と窒素を 1:1 で含む CN 、 HCN 、 C_2N_2 の化合物であること、 Ar プラズマの場合は CH_x として放出されること、を初めて明らかにした。

NH_4^+ イオンのエッチイールドが N_2^+ イオンよりも高い理由を探るため、カーボンダングリングボンドに着目し、その測定には電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いた。その結果、水素を含むプラズマの場合のカーボンダングリングボンド数は、水素を含まないガスに比べて多く生成されることが分かった。この結果は、 N_2^+ イオンは NH_4^+ イオンに比べて 2 倍多い窒素をエッチング表面に供給してい

るにも係わらず、 NH_4^+ イオンのエッチイールドが高いことは、窒素が有機ポリマーを構成する炭素と高効率に反応するためには、カーボンダングリングボンドの存在が重要であり、水素を含むプラズマはカーボンダングリングボンドを多く生成するためであると考えられる。

以上の考察から、 N_2^+ イオンによる有機ポリマーエッチングでは、活性種の供給、表面反応、生成物脱離の3ステップのうち、CN を生成する表面反応過程がカーボンダングリングボンドの不足に起因して律速されると推測した。

【参考文献】

- [42] Masahiro Yamazaki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **213** (2004) P81.
- [43] Congchun Zhang, Chunsheng Yang and Duifu Ding, Applied Surface Science **227** (2004) 139.
- [44] D.Fuard, O.Joubert, L.Vallier, and M.Bonvalot, J.Vac.Sci. Technol. B**19** (2001) 447
- [45] H.Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori and T. Goto, J. Appl. Phys. **91** (2002) 2615.
- [46] K. Ishikawa, Y. Yamaoka, S. Yamasaki, T. Yasuda, J. Isoya, A. Egami, K. Kurihara, and M. Nakamura:, Proc. 24th International Symposium on Dry Process 2002 (Nov.24, 2002)
- [47] M. Chiesa and E.Giamello, Electron Spin Resonance Spectroscopy.
- [48] Christoph Steinbrüchel, Applied Physics Letters Vol **55**(19) pp. 1960-1962. November 6, 1989
- [49] K.Kurihara, Y.Yamaoka, K.Karahashi and M. Sekine: J.Vac.Sci. Technol. A**22** (2004) 2311.

第5章 結 論

本論文では、有機ポリマーのエッチング反応に関する知見を得ることを目的に、広範囲なパラメータ制御可能なプラズマビームを手段として、イオンの入射エネルギーに対するエッチイールドと選択比、表面解析と反応生成物に注目して検討を行った。以下、各章ごとに得られた結果をまとめた後、今後の展望について述べ、本研究の結論とする。

5-1 本研究のまとめ

第1章の序論では、新しいドライエッチング技術の開発における本研究の背景と課題について述べ、本研究の目的と論文の構成を示した。

第2章では、新たに製作したプラズマビーム照射装置について述べた。この装置は、中性粒子ビーム及びイオンビームのフラックスを独立に制御できること、その比が量産エッチング装置のそれと近い条件であること、エッチング反応生成種の測定が可能であること、などの特徴を有する。本装置の基本特性を評価し、その結果、プラズマビームの不純物濃度は1%程度と高純度であること、イオンエネルギーの幅が2 eV以下と狭いこと、イオンエネルギーを数10～1 keVの範囲で高精度かつ容易に制御できること、試料基板に入射するフラックスを制御・測定できること、などの基礎データを示し、有機ポリマー膜の詳細なエッチング反応を調べるのに十分な特性を有することを確認した。

第3章では、始めに、XPS及びFT-IRによるGX-3膜の基本測定を行った後、 N_2/H_2 の混合ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス、 H_2 ガスの場合について、プラズマビームの特性を評価した。 N_2/H_2 の混合ガスを用いたプラズマのイオン組成は、それぞれの単独の場合とは大きく異なり、 NH_4^+ イオンが支配的になることを明らかにした。このイオン組成は NH_3 ガスの場合と良く一致した。一方、中性粒子の入射フラックス解析の結果は NH_3 ガスと N_2/H_2 の混合ガスで大きく異なるものであった。

次に、有機ポリマーに対してプラズマビーム照射を行い、その評価結果について述べた。エッチイールドのイオンエネルギー依存性には、いずれにも窒素を含む N_2 ガス、 N_2/H_2 の混合ガス、 NH_3 ガスの場合、①約130～140 eV付近に閾値があること、②閾値エネルギー以上で急激にエッチイールドが増加すること、③ N_2 ガスの場合は300 eV、 NH_3 ガスの場合は600 eVでエッチイールド

ドがそれぞれ飽和すること、の特徴があることを初めて示した。上記で述べた窒素を含む3つのガスの場合、エッチイールドのイオンエネルギー依存は同じ傾向を示した。更に、 N_2/H_2 の混合ガスと NH_3 ガス使用時におけるエッチイールドのイオンエネルギー依存特性は一致した。これは、2種類のガスでプラズマビームの中性粒子の組成は大きく異なるがイオン組成はほぼ一致することから、有機ポリマーのエッチングではイオンが支配的であることを示している。

N_2/H_2 混合ガスと NH_3 ガスの飽和エッチイールドの値は、ほぼ一致し、 N_2 ガスの場合に比べ1.5～1.8 倍高い。この結果は、エッチイールドの飽和値は、入射イオン種によって決まり、 $H_3^+ < N_2^+ < NH_4^+$ の順に高い。つまり、有機ポリマーのエッチングには、 NH_4^+ のイオン種が最も高効率にエッチング反応に寄与することを示している。

NH_3 プラズマビームからイオンを除外した中性粒子ビームによるエッチングを評価した結果、エッチイールドは、 4.4×10^{-4} と、イオンが存在するときのそれに比べて、激減することが分かり、エッチング反応にはイオンが支配的に寄与していることが結論づけられた。

第4章では、エッチング選択比及びエッチング反応に関する考察を行った。 Si_3N_4 、 SiC 、 SiO_2 という Si 含有ストッパー材料についてエッチレート（イオンエネルギー依存性）を調べた。有機ポリマーGX-3の場合とは異なり、エッチイールドはイオンエネルギーの0.5乗で単調増加することが分かった。すなわち、ストッパー材料のエッチングは、化学的エッチングよりも物理的なスパッタエッチングが主因であると考えられる。

次に、有機ポリマーGX-3に対するストッパー材料のエッチング選択比について検討した。その結果、高選択比を得るためには、イオンエネルギーを低くすること（ N_2 ガスでは約 300 eV、 NH_3 ガス、または、 N_2/H_2 混合ガスでは約 600 eV）、 N_2 ガスよりも NH_4^+ イオンを生成する NH_3 ガス、または、 N_2/H_2 混合ガスを用いること、密度の高い Si_3N_4 を用いることが有効であることを示した。

N_2 プラズマからの中性粒子ビームが照射されたGX-3のエッチング表面をXPSにより分析した結果、表面にはCN結合が形成されていることが分かった。

エッチング反応表面から脱離して検出器に直接入射する分子としてCN、HCN、 C_2N_2 であるCN系化合物の観測に成功し、これらがエッチング反応生成物であることを確認した。

NH_4^+ のエッチイールドが、 N_2^+ よりも高い理由を明らかにするため、GX-3のエッチング表面をESR法で測定した。その結果、水素を含む H_2 ガス及び N_2/H_2 の混合ガスのプラズマは、カーボンダングリングボンド生成に寄与することが分かった。カーボンダングリングボンド生成により、基板表面に入射した窒素原子とGX-3のカーボンとが反応する確率が増加すると推測される。つまり、

水素を含まない N_2^+ イオンによる GX-3 エッチングでは、カーボンの結合手が不足するためにエッチイールドが低いと考えられる。

このように、本論文では有機ポリマーに対するプラズマビーム照射実験において、入射フラックス、イオンエネルギー、反応生成物の測定及び反応表面の解析を実施し、エッチング選択比の改善及びエッチングプロセス開発への指針を示した。これらの研究結果は、表面反応の基礎過程を明らかにし、エッチングプロセスを確立したという点で工業的にも学問的にも意義のあるものであると考える。

5-2 今後の展望と課題

SiO_2 を用いた現状のプロセスとの互換性が高い点で、低誘電率絶縁材料には有機ポリマーよりも $SiOC$ の方が広く使用されている。しかし、 $SiOC$ と有機ポリマーを組み合わせた積層構造を採用した試作が報告されてきており、これらの実績を重ねることで有機ポリマーの普及が進むものと期待している。また、背景において述べたように、有機ポリマー膜のエッチングではフロロカーボンガスを用いないため、有機ポリマーを絶縁膜に採用することは地球温暖化対策として有効である。従って、有機ポリマー膜は、今後、環境対策の側面からの期待が大きくなり、低誘電率絶縁材料として主流になるものと考えられる。

本研究では基板温度に関して検討を行うことができなかった。有機ポリマー表面から脱離する CN 系生成物の種と量における基板温度の依存性に関する研究が望まれる。本研究において、 NH_4^+ イオンの重要性について指摘したが、複数のイオン種が混在している。これに関しては、質量分離型ビーム照射実験において、 N_2^+ 、 NH_4^+ 、 NH_3^+ 、 NH_2^+ 、 NH^+ 、 N^+ 、 H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ の単独イオン種のエッチイールドを比較することにより有機ポリマーとの反応性を明らかにする必要がある。これにより、より最適なイオン種を決定できれば、それを実現するためのプラズマ源やガス種の開発への指針となる。加えて、加工形状の評価を並行して行うことも重要であると考えている。

謝 辞

高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設(総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科) 齊藤芳男 教授、加藤茂樹 助教授には、本論文をまとめるにあたり、懇切丁寧なご指導と激励を賜りました。謹んで感謝の意を表します。

本論文の審査を引き受けてくださり、多くの活発な議論と有益な助言をいただきました高エネルギー加速器研究機構 鎌田進 教授、神谷幸秀 教授、高田耕治 名誉教授、産業技術総合研究所 活性種計測技術研究グループ長 野中秀彦 先生に深く感謝いたします。有益な助言を頂きました高エネルギー加速器研究機構 金澤健一 教授、小林正典 名誉教授に厚くお礼申し上げます。

本論文は、筆者が三洋電機(株)から技術研究組合 超先端電子技術開発機構(ASET)に出向し1999年7月から2002年3月までの2年9ヶ月の間に行って得られた研究成果の一部をまとめたものです。本研究は新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)からの委託により行われました。ASET 環境技術研究部長 伊藤仁 様(現 (株)東芝)、ASET 環境エッチング技術研究室長 中村守孝 様(現 富士通(株))、ASET プラズマ技術研究室長 関根誠 様(現 Univ. of Connecticut)には、出向中大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。

ASET では、ビーム実験の第一人者である栗原一彰 様(現 (株)東芝)、唐橋一浩 様(現 富士通(株))と同じグループに所属し、出向期間だけでなく帰任後も議論、助言を頂きました。また、出向期限の迫った筆者に対して実験装置を優先的に使用することを許して頂くなど数々のご協力をいただきました。石川健治 様(現 富士通(株))には、ESR を用いた有機ポリマーの表面解析に関して共同研究のご提案を頂き、本研究において大変重要な知見を得ることができました。皆様に厚くお礼申し上げます。

質量分離型ビーム装置を担当された坪井秀夫 様(現 (株)アルバック)とは、隣の席で常に議論させて頂き刺激を受けました。足立浩一郎 様(現 シャープ(株))には、装置立上げに関しご尽力を頂きました。辰巳哲也 様(現 ソニー(株))には、本論文には含めなかった SiO_2 のビーム実験に対して議論をさせて頂き、有機ポリマーに関する本研究の土台とすることができました。皆様に感謝いたします。

プラズマビーム装置を製作した入江工研(株) 大島和馬 様、山川晃司 様(現 (株)片桐エンジニアリング)、質量分析器の伯東(株) 菅原順一 様、加藤将史 様には、多くのご支援を迅速に頂きました。ハネウエルエレクトロニックマテリアルズジャパン(株)中野正 様、ラサ工業(株) 橋本俊将 様には、本研究に用いた有機ポリマーをご提供頂きました。皆様に感謝いたします。

筆者に ASET へ出向の機会を与えて頂いた三洋電機(株)技術開発本部長 吉年慶一 様、マテリアルデバイス技術開発センターBUリーダー 茨木晃 様、IMプロジェクトBUリーダー 井上恭典 様に深く感謝いたします。

出向中及び帰任後に数々のご支援を頂きましたアドバンスデバイス研究部長 植田慶一 様、同研究部課長 周藤祥司 様、同研究部 中島勇人 様(現 ID プロジェクト BU)、同研究部 金田和博 様(現 エコエネルギー技術開発センターBU)に感謝いたします。

最後に、本論文の完成まで筆者を励まし、支えになってくれた家族の賛男、綾子、アバ、和樹、武寛、栄一に感謝します。

2005 年 3 月

山岡 義和

研究業績一覽

【論文発表】

- [1] Y. Yamaoka, K. Kurihara, K. Karahashi, M. Sekine and M. Nakamura, Effects of Ion Energy and Ion Species on Etch Yields of Organic Polymer by Plasma Beam Irradiation, Jpn. J. Appl. Phys (投稿中)
- [2] Kazuaki Kurihara, Yoshikazu Yamaoka, Kazuhiro Karahashi, and Makoto Sekine, Measurements of desorbed products by plasma beam irradiation on SiO₂, J. Vac. Sci. Technol. A 22 vol.22 (2004) 2311
- [3] K.Kurihara, Y.Yamaoka and M. Sekine: Effects of Air Exposure on SiO₂ Surfaces Irradiated with Fluorocarbon Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., vol.43 (2004) 351.

【国際学会発表】

- [4] Yoshikazu Yamaoka, Kazuaki Kurihara, Kazuhiro Karahashi, Makoto Sekine and M. Nakamura, Study of surface reaction on organic low-*k* dielectric etching by plasma Beam irradiation, AVS 48th International Symposium PS1-WeM4, Oct.31,2001, Moscone Center and Marriott Hotel, San Francisco, California.
- [5] Y. Yamaoka, K. Kurihara, K. Karahashi, M. Sekine and M. Nakamura, Ion Energy Dependence of the Etch Selectivity of Low-*k* Polymer to Si₃N₄ Etch Stopper by N₂ and NH₃ Plasma Beam Irradiation, 201st Meeting of The Electrochemical Society, Inc. Philadelphia, Pennsylvania May 12-17, 2002, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLASMA PROCESSING XIV.
- [6] Yoshikazu Yamaoka, Kazuaki Kurihara, Makoto Sekine, Estimation of Surface Reaction Probability for SiO₂ etching with CF_x Ion/Radical Beam Irradiation, the AVS Second International Conference on Microelectronics and Interfaces (ICMI), February 5-9, 2001, at the Santa Clara Convention Center in Santa Clara, California.
- [7] Yoshikazu Yamaoka, Kazuaki Kurihara, Tetsuya Tatsumi, Makoto Sekine, Estimations of Surface Reaction Probability for SiO₂ Etching with CF_x Ion and Radical Beam

Irradiation, the 25th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Nagoya, Japan, July 17 - 22, 2001. Proc.vol.2 (2001)99.

- [8] Kazuaki Kurihara, Y. Yamaoka, K. Karahashi, M. Sekine, and M. Nakamura, Study of Plasma-Surface Interactions on SiO₂ and Organic Low-*k* Dielectric By Using Plasma-Beam Irradiation, 23rd International Symposium on Dry Process 2001, Proc. International Symposium on Dry Process p.141.
- [9] Kazuaki Kurihara*, Yoshikazu Yamaoka, Kazuhiro Karahashi, Hideo Tsuboi, Kenji Ishikawa, and Moritaka Nakamura, Study of SiO₂ Surface Reactions by using Mass-analyzed Ion-beam and Plasma-beam Irradiation, 4th Int. Workshop on Fluorocarbon Plasmas, Mar/18-21/2002.
- [10] Kenji Ishikawa, Yoshikazu Yamaoka, Satoshi Yamasaki, Tetsuji Yasuda, Jun-ichi Isoya, Akihiro Egami, Kazuaki Kurihara, and Moritaka Nakamura, Using Real-time Infrared Spectroscopy and In-vacuo Electron-Spin-Resonance Technique in the Analysis of Surface Reaction during Etching of Organic Low-*k* Film by a Plasma of N₂ and H₂, 24th International Symposium on Dry Process 2002, Tokyo.
- [11] Hideo Tsuboi, Kazuhiro Karahashi, Yoshikazu Yamaoka, Kazuaki Kurihara, Makoto Sekine, Moritaka Nakamura, the AVS 3rd International Conference on Microelectronics and Interfaces (ICMI) February, 2002, the Santa Clara Convention Center, California.
- [12] kazuaki kurihara, yoshikazu yamaoka, makoto sekine, Experimental observation of desorbed products by irradiation of plasma beam during SiO₂ etching, 53rd Annual Gaseous Electronics Conference, October 24-27, 2000, Houston, Texas.

【国内学会発表】

- [13] 山岡義和、栗原一彰、唐橋一浩、関根誠、中村守孝プラズマビーム照射実験装置による有機ポリマー膜エッチングの表面反応解析 第 62 回応用物理学会学術講演会 13a-D-11、2001 年 9 月 6 日 愛知工業大学、予稿集 No.2, p568.

- [14] 山岡義和、栗原一彰、唐橋一浩、関根誠、中村守孝 プラズマビーム照射実験装置による有機ポリマー膜エッチングの表面反応解析(2)ー高選択比の実現ー 第49回応用物理学関係連合講演会 30a-ZE-3、2002年3月30日、東海大学湘南キャンパス、予稿集 No.2, p755.
- [15] 山岡義和、栗原一彰、関根誠、プラズマビーム照射実験装置を用いた酸化膜エッチング第61回応用物理学学会学術講演会 6a-ZF-4、2000年9月6日、北海道工業大学
- [16] 山岡義和、栗原一彰、辰巳哲也、関根誠、プラズマビーム照射実験装置を用いた酸化膜エッチング(2)第48回応用物理学関係連合講演会 30a-YE-10、2001年3月30日、明治大学
- [17] 栗原一彰、山岡義和、唐橋一浩、関根誠、中村守孝 プラズマビーム照射実験装置による表面反応過程解析(2) 第62回応用物理学学会学術講演会 13p-D-7、2001年9月13日、愛知工業大学、予稿集 No.2, p571.
- [18] 唐橋一浩、坪井秀夫、山岡義和、栗原一彰、関根誠、中村守孝、質量分離イオンビームを用いたエッチングプロセスにおける表面反応の評価(3) 第62回応用物理学学会学術講演会 13p-D-9、2001年9月13日、愛知工業大学、予稿集 No.2, p571.
- [19] 栗原一彰、山岡義和、足立浩一郎、関根誠、プラズマビーム照射実験装置による表面反応過程解析(1) 第47回応用物理学関係連合講演会 28a-ZC-12、2000年3月28日、青山学院大学、予稿集 No.2, p743.
- [20] 坪井秀夫、唐橋一浩、石川健治、山岡義和、栗原一彰、関根誠、中村守孝、 $CF_x(x=1-3)$ イオンビーム照射による SiO_2 エッチング反応の評価(2)ーエッチングイールドの測定ー 第49回応用物理学関係連合講演会 29a-ZE-10、2002年3月30日、東海大学湘南キャンパス、予稿集 No.2, p749.

【特許】

- [21] Y. Yamaoka and M. Nakamura, Method of fabricating semiconductor device having low dielectric constant insulator film, United States Patent 6790766, Sep.14, 2004.