

Dual Time-Modulationプラズマにおけるエッチング 形状決定機構の研究

森本, 未知数

<https://hdl.handle.net/2324/7329495>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



Dual Time-Modulation プラズマにおける
エッチング形状決定機構の研究

森本 未知数

目次

第 1 章 序論	3
1.1. 背景	3
1.2. FinFET のエッチング課題	4
1.3. 本研究の目的	6
1.4. 参考文献	10
第 2 章 実験方法	13
2.1. マイクロ波 ECR プラズマエッチング装置	13
2.2. Dual Time-Modulation システム	13
2.3. 12 インチウエハのクーポンサンプル評価	14
2.4. ラングミュアプローブによるイオン電流フラックス(I_{cf})測定	15
2.5. 参考文献	21
第 3 章 TM バイアスを用いた poly-Si ゲートエッチング	22
3.1. TM バイアスによる I-D CD ローディング制御	22
3.1.1. 緒言	22
3.1.2. 実験方法	22
3.1.3. 結果と考察	23
3.2. TM バイアスでのゲート酸化膜選択比向上	32
3.2.1. 緒言	32
3.2.2. 実験方法	33
3.2.3. 結果と考察	34
3.3. 結論	35
3.4. 参考文献	62
第 4 章 パルスプラズマを用いた poly-Si ゲートエッチング	63
4.1. 緒言	63
4.2. 実験方法	65

4.3. 結果と考察	66
4.3.1. イオン電流フラックス測定	66
4.3.2. ブランケットサンプルの解析	67
4.3.3. poly-Si ゲートパターンサンプルの解析	70
4.4. 結論	75
4.5. 参考文献	105
第 5 章 パルスプラズマを用いた Si ₃ N ₄ エッチング	107
5.1. 緒言	107
5.2. 実験方法	110
5.3. 結果と考察	111
5.3.1. パルスプラズマの CH ₃ F 解離状態の検討	111
5.3.2. エッチング処理後サンプルの表面解析	115
5.3.3. L/S パターンの底部に形成された反応層の XPS 分析	120
5.4. 結論	121
5.5. 参考文献	146
第 6 章 結論	151
6.1. 結論	151
6.2. 今後の課題	156
謝辞	157

第1章 序論

1.1. 背景

近年、半導体の需要が加速している。新型コロナウイルス感染症の拡大による活動制限により、リモートワークやオンライン教育の普及が進み、PC やタブレットなどに使用する半導体の需要が増加している。今後もデジタル化が急速に進んでいくことが予想され、自動車の自動運転や AI への対応では、高度な処理速度をもった半導体ロジックデバイスが要求されている。

2次元構造を持つトランジスタとして平面型 MOSFET(金属酸化物半導体電界効果効果トランジスタ)が、半導体デバイスに長い間、広く使用されてきた。デバイスの高速化、省電力化の要求にこたえるため、半導体メーカーはデバイスの微細化を進めてきた。1965 年にはインテルの共同創業者であるゴードン・ムーア氏より「ムーアの法則」が提唱された。ムーアの法則とは、「半導体の性能が 18 か月で 2 倍になる」という経験則による将来予測の指標である。このムーアの法則は半導体産業において、高集積化及び微細化のガイドラインとなっていった。半導体デバイスメーカーによる継続的な微細化により、トランジスタの高集積化が進んだ。微細化によりチップ内のトランジスタ数は 1980 年代初頭には 10^3 個程度だったものが、2020 年までの約 50 年間で 10^{10} 個レベルに大幅に増加し、トランジスタの微細化は現在も続いている¹⁾。微細化を進めるため、新たな構造や材料がトランジスタに採用されてきた。技術ノードは 1995 年には 350nm であったが²⁾、歪シリコン³⁾、High-k メタルゲート⁴⁾などの採用により、2009 年には 32nm になった。

しかしながら、微細化が進むにつれ、MOSFET には課題が見えてきた。微細化によりゲート長が小さくなるとゲート電圧でチャネルを閉じていても、電子がチャネル下部を流れ、リーク電流が増える短チャネル効果が発生し、デバイス性能を向上できないという課題に直面した。またこのリーク電流は電圧がオフ状態でも流れてしまい、熱を発生することで電力消費効率を下げることとなる。これらの課題を解決するために、新たな構造を持ったトランジスタ必要となった。このような要求に応えるため、先端半導体デバイスの製造において、3次元(3D)ゲート構造を持つ Fin-based Field effect Transistor (FinFET)の採用が進んでいる^{5),6)}。FinFET の最初の報告は、久本らが 1989 年の IEDM にて発表した A Fully Depleted Lean-Channel Transistor (DELTA)と名付けられた 3次元ゲート構造トランジスタである⁵⁾。

FinFET の構造は従来の平面型トランジスタと大きく異なる。平面型トランジスタ

と FinFET の構造の比較を図 1-1 に示す。平面型トランジスタでは Si 基板とゲート電極はゲート酸化膜を挟んで平面で接した構造となっている。これに対して、FinFET は Si 基板を加工し垂直方向に形成された Fin と呼ばれる構造を採用している。この Fin を取り囲むようにゲートが配置されており、チャンネル面積を増やし、短チャンネル効果を低減することが可能となる。また Fin の高さを高くすることでチャンネル面積を増加できるため、微細化を進めることが可能となる特徴を持っている。しかしながら、その構造の複雑さからデバイス製造に対し課題が多く、実現に向け様々な研究が重ねられてきた。

1989 年から検討されてきた FinFET は、2012 年に Intel により 22nm ノードのデバイスに採用され、製品化された。FinFET の実現はデバイス性能の躍進に大きな影響を与えた。その後、他の半導体デバイスメーカーも FinFET 構造を採用し、先端ロジックデバイスで広く使用されている。FinFET の微細化も進んでおり、Taiwan Semiconductor Manufacturing Company Limited (TSMC) は 2022 年 12 月に 3nm ノードの FinFET の量産を開始している。

1.2. FinFET のエッチング課題

FinFET の微細化に伴い、パターンのアスペクト比が高くなるため、パターン作製には Critical Dimension(CD)と呼ばれるパターン幅寸法の高精度制御性と高選択性を持ったエッチング技術が必要となる。特に、FinFET のダミーゲートエッチングは、3次元構造を作製する上で大きな課題となっている。FinFET のゲート電極作製ではリプレースメントゲート方式による High-k メタルゲート形成が広く採用されている⁷⁾。ポリシリコン(poly-Si)のエッチングによりダミーのゲート構造(ダミーゲート)を形成する。パターン間を絶縁膜で埋めた後、ダミーゲートを除去し、その空間に High-k 材料のゲート膜とメタル材料のゲート電極を形成する手法である。

図 1-2 に、FinFET における poly-Si ダミーゲートの要求されるエッチング形状とエッチング課題を示す。ロジックデバイスの回路形成のため、様々なパターン密度のダミーゲートが存在する。パターン密度が高いものを Dense パターン、パターン密度が低くパターンが孤立して存在しているものを Isolated(Iso)パターンと呼ぶ。Dense パターンのオープンエリアに面したパターン側壁は Iso パターンと同じ環境であるため、Iso パターンとみなせる。

ダミーゲートのエッチングでは、パターン密度に関係なく、異方性エッチング形状を形成する必要があり、同時にゲート酸化膜を損失しないように poly-Si だけを選

択的にエッチングしなければならない。エッチング時のゲート酸化膜の損失は、下地の Si 基板上に形成された Fin にダメージを与え⁸⁾、デバイスの性能を劣化させるため、防止する必要がある⁹⁾⁻¹¹⁾。

ゲート酸化膜損失の抑制には、イオンエネルギーの低下が効果的である。イオンのスパッタ率を下げることでゲート酸化膜へのダメージを最小限にできる。しかしながら、イオンエネルギーの低下は、Dense パターンでエッチストップを引き起こす(図 1-2 (b))。これは Dense パターン底部への到達イオンのフラックスとエネルギーの低下のためである。よって Dense パターンのエッチングの進行には高イオンエネルギーの適用が必要である。

しかしながら、高エネルギーのイオンは Fin をエッチングし、Fin ロスを引き起こす。そのためゲート酸化膜選択比は低下する。またイオンエネルギーが高い場合には、図 1-2(a)及び(c)に示すように Iso パターンはテーパ形状となる。それは以下の理由からである。Iso パターンは被エッチング面積が大きく、エッチング時に多くのエッチング反応生成物を発生する。またパターンがオープンエリアに存在することから、見込み角が大きい。そのため、Dense に比べ、パターン側壁へのエッチング反応生成物の堆積が多くなり、エッチング形状がテーパ化しやすい。また、高イオンエネルギーを用いたエッチングでは、エッチレートが速くなる。多くのエッチング反応生成物が生成され、エッチング反応生成物の堆積速度が増加し、パターン側壁に堆積し、テーパ形状を引き起こす。

一方、Dense パターンはスペースが狭く、エッチング反応生成物がパターンへ侵入しにくいいため、側壁への堆積は少ない。高イオンエネルギーによるパターン底部のイオンフラックス増大の効果から、形状は垂直となる。これらの効果から、Dense パターンと Iso パターンの間に形状差が生じ、図 1-2(a)に示すようなパターン間 CD 差(I-D CD ローディング)が発生する。

ゲート酸化膜選択比については、イオンエネルギーの低下が効果的である。しかしながら、低イオンエネルギーは Dense パターン底部の供給イオンフラックス低下を招き、エッチストップを引き起こす。イオンエネルギーの増加はエッチストップを改善するが、I-D CD ローディングを悪化させる。このようにゲート酸化膜選択比、エッチングストップ、I-D CD ローディングの間にはトレードオフの関係があり、FinFET のエッチング形状制御は従来の技術では改善が困難である。

このようなエッチングの問題を解決するためには、高精度な形状制御と高選択性を実現するエッチング技術の開発が不可欠である。

1.3. 本研究の目的

エッチングの選択性と形状制御性を両立するために、ウエハの高周波(RF)バイアスとソースパワーのパルス変調技術が研究されている¹²⁾⁻¹⁷⁾。RF ウエハバイアスをパルス変調した TM バイアス技術を実現するシステムとして、時間変調バイアス(TM バイアス)が開発された¹⁸⁾⁻²²⁾。TM バイアスではオン時間のパルス周期に対する比率である Duty Cycle(DC)、パルス周波数、入力パワーを設定することにより、ウエハに入射されるイオンのフラックスとエネルギーを制御できる。TM バイアスを用いた研究では、Duty Cycle : 20%, パルス周波数 1kHz, ウエハバイアス電力を変化させ、イオンエネルギーを制御したエッチングの実験が報告されている²²⁾。この実験では、TM バイアスは SiO₂ に対して高い選択性をもつ異方性エッチングを促進することが実証され、従来技術である連続波ウエハバイアス(CW バイアス)とは対照的に、TM バイアスは選択性を損なうことなく高いイオンエネルギーを印加できるため、異方性エッチングが可能になると結論づけている。しかしながら、イオンエネルギーの増大が I-D 形状差に及ぼす影響については議論されていない。そのため、イオンエネルギーの I-D 形状差に対する影響や効果を検証する必要がある。

ソースパワーをパルス変調し、プラズマを生成するパルスプラズマ技術についても多くの研究がされてきた。パルスプラズマは、プラズマ密度、電子温度、パターンのチャージアップを制御する^{23),24)}。電子温度とプラズマ密度のパルス変調により解離を調整することが可能となる。パルスパラメータの調整により、エッチング形状と選択性を制御する²⁵⁾。パルスプラズマは、入力電力のオン・オフを繰り返すことでパターンへの電荷の蓄積を防ぎ、チャージアップを抑制することでエッチング形状の歪みを防ぐことができる²⁵⁾⁻²⁸⁾。従来研究ではパルスプラズマと CW バイアスを組み合わせたソースパルス方式が多く採用されてきた。

しかしながら、ソースパルスにはエッチング性能について課題がある。ソースパルスにおいて、ウエハバイアス電力はパルスプラズマのオフ期間にも印加される。オフ期間中、プラズマはアフターグロー状態にあり、プラズマ密度は低い。そのため、パルスプラズマのオフ期間中にウエハバイアスを印加すると、高イオンエネルギーが発生し、エッチング中にイオン衝撃によるダメージを引き起こす²⁹⁾。この問題を解決するため、近年、パルスプラズマと TM バイアスを同期させたシステムに関する研究が行われている²⁹⁾⁻³⁶⁾。ソースパワーとバイアスパワーの両方を同期させた同期パルス(シンクロパルス)システムは、パルスプラズマによる低電子温度と低

プラズマ密度による解離抑制により、Dense パターンと Iso パターンの形状差を改善することが報告されている³⁷⁾。

これらの研究では、パルス化技術のエッチング特性が調査されているが、パルスパラメータの最適化手法やそれぞれの役割については、まだ完全には解明されていない。シンクロパルスシステムに関する先行研究ではシンクロパルスの Duty Cycle によるエッチング特性の制御について報告をしている。これらの研究において、シンクロパルスの Duty Cycle は、パルスプラズマと TM バイアスの両方のパルスのオン時間比率を変えるパラメータである。パルスプラズマによるプラズマパラメータの変調と、TM バイアスによるイオンエネルギーおよびイオンフラックスの変調が同時に生じる。よってこの場合、得られたエッチング特性はパルスプラズマと TM バイアスの両方に対する Duty Cycle の効果が合わさったものである。そのため、シンクロパルスの先行研究では、パルスプラズマと TM バイアスのそれぞれの個別の効果については十分な検討がなされていない。シンクロパルスのパルスパラメータを最適に調整するためには、パルスプラズマと TM バイアスのそれぞれの役割を理解する必要がある。TM バイアスは、ソースパワーが CW かパルスかに関係なく使用できる。CW ソースパワーによる TM バイアスを詳細に理解することで、TM バイアス単独によるシンクロパルスへの影響を明らかにすることができる。

日立ハイテクでは、エッチング形状制御性向上のためにパルスプラズマと TM バイアスを同期制御し供給する Dual Time-Modulation システム^{34),38)}を開発し、FinFET エッチングの課題である I-D CD ローディング、エッチング選択比の改善の研究を行ってきた^{30),34),38),39),40)}。

本研究は、Dual Time-Modulation プラズマでのエッチング形状決定機構を解明し、パルスパラメータの最適化手法を提供することを目的とする。

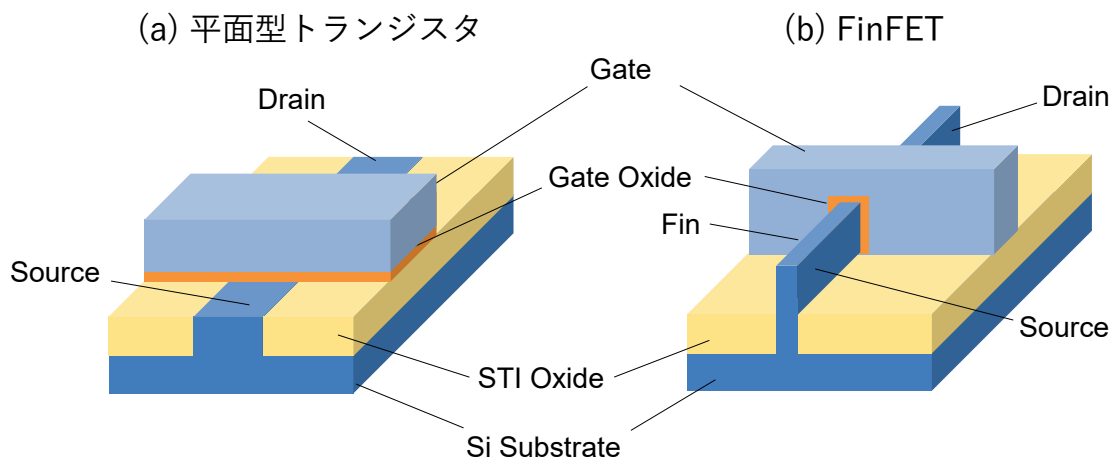


図 1-1 FinFET と平面トランジスタの構造比較

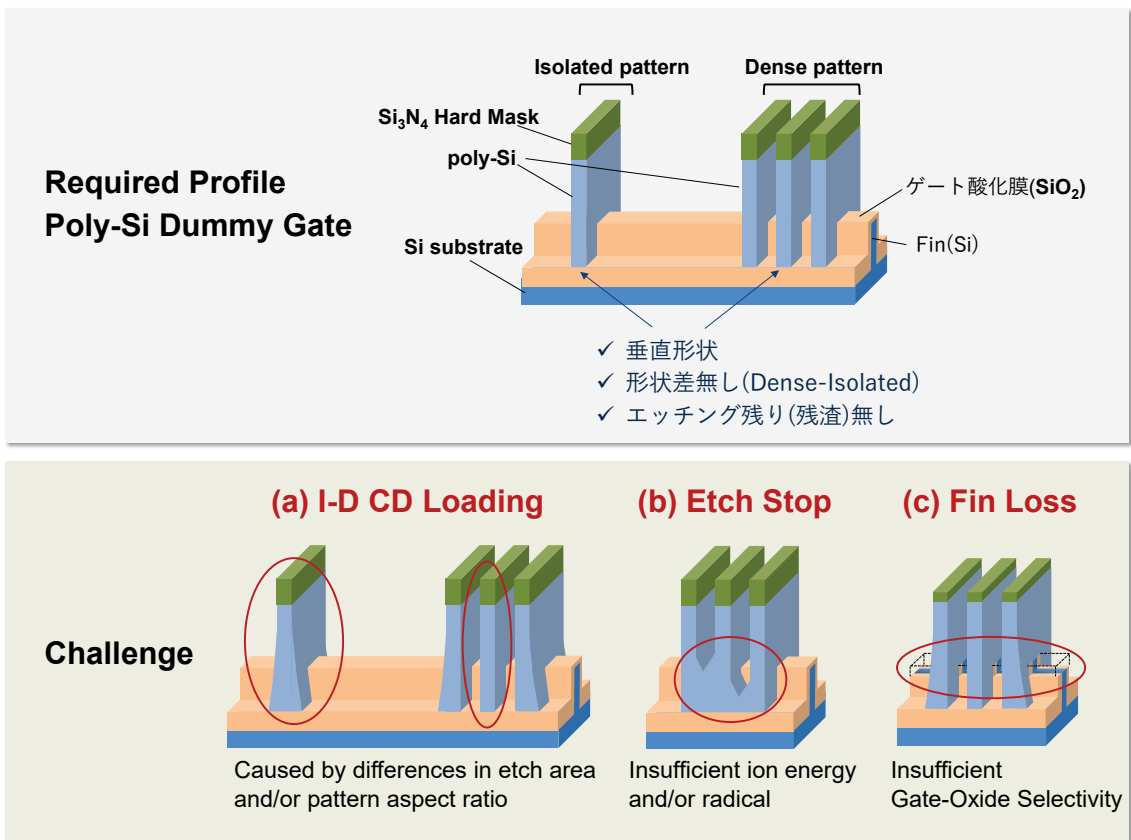


図 1-2 FinFET における poly-Si ダミーゲートのエッチング課題

1.4. 参考文献

- 1) S. B. Samavedam, J. Ryckaert, E. Beyne, K. Ronse, N. Horiguchi, Z. Tokei, I. Radu, M. G. Bardon, M. H. Na, A. Spessot, and S. Biesemans, 2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 2020, pp. 1.1.1-1.1.10.
- 2) The ITRS 2003, (2003).
- 3) Y. Sun, S. E. Thompson and T. Nishida, J. Appl. Phys. 101, 104503 (2007).
- 4) J. Robertson, R. M. Wallace, Mater. Sci. Eng. R88 (2015) 1-41.
- 5) D. Hisamoto, T. Kaga, Y. Kawamoto, and E. Takeda, IEDM Tech. Dig., 1989, p. 833.
- 6) X. Huang, W.-C. Lee, C. Kuo, D. Hisamoto, L. Chang, J. Kedzierski, E. Anderson, H. Takeuchi, Y.-K. Choi, K. Asano, V. Subramanian, T.-J. King, J. Bokor, and C. Hu, IEEE Trans. Electron Devices 48, 880 (2001).
- 7) R. Singh, S. Verma, and Sushant Mittal, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 69, no. 12, Dec. 2022
- 8) F. H. Bell, O. Joubert and L. Vallier, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 96 (1996).
- 9) K. Eriguchi, Y. Takao and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A 29, 041303 (2011).
- 10) T. Ito, K. Karahashi, K. Mizotani, M. Isobe, S-Y Kang, M. Honda, and S. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 08HB01 (2012).
- 11) T. Ohchi, S. Kobayashi, M. Fukasawa, K. Kugimiya, T. Kinoshita, T. Takizawa, S. Hamaguchi, Y. Kamide and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. 47 5324 (2008).
- 12) R. W. Boswell and D. Henry, Appl. Phys. Lett. 47, 1095 (1985).
- 13) S. Samukawa and S. Furuoya, Appl. Phys. Lett. 63, 2044 (1993).
- 14) K. Takahashi, M. Hori, and T. Goto, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1088 (1993)
- 15) M. Schaepkens, G. S. Oehrlein and J. M. Cook, J. Vac. Sci. Technol. B18, 856 (2000)
- 16) N. Fujiwara, T. Maruyama, and M. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 2450 (1996).
- 17) Y. Saito, K. Shibata, K. Takahashi, S. Mukaigawa, K. Takaki, K. Yukimura, H. Ogiso, and S. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys. 59, SHHE04 (2020)
- 18) K. Tsujimoto, S. Tachi, K. Ninomiya, K. Suzuki, T. Kure, S. Okudaira, S. Nishimatsu., Extended Abstracts of the 18th Conference on Solid State Devices and Materials, 1986, p. 229.

- 19) N. Kofuji, K. Tsujimoto and T. Mizutani., Proc. Dry Process Symp., 1995, p.39.
- 20) T. Ono, H. Miyazaki, T. Mizutani, Y. Goto, T. Kure, Jpn. J. Appl. Phys., 38, 5292 (1999).
- 21) M. Matsui and K. Kuwahara, Jpn. J. Appl. Phys. 57 06JB01 (2018)
- 22) T. Ono, T. Mizutani, Y. Goto, T. Kure, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 5003 (2000).
- 23) S. Samukawa and K. Terada, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 3300 (1994).
- 24) M. Sumiya, H. Tamura, and S. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys., 41, 856 (2002).
- 25) S. Samukawa, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2133 (1994).
- 26) H. Ohtake, B. Jinnai, Y. Suzuki, S. Soda, T. Shimmura, and S. Samukawa, J. Vac. Sci. Technol. A 24, 2172 (2006).
- 27) M. Moriyama, N. Nakahara, A. Mitsuya, H. Suzuki, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, and H. Toyoda, Jpn. J. Appl. Phys. 59 SJJB03 (2020)
- 28) M. Moriyama, N. Nakahara, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, H. Suzuki, and H. Toyoda, Jpn. J. Appl. Phys. 60 016001 (2021)
- 29) K. Tokashiki, H. Cho, S. Banna, J.-Y. Lee, K. Shin, V. Todorow, W.-S. Kim, K.-H. Bai, S. Joo, J.-D. Choe, K. Ramaswamy, A. Agarwal, S. Rauf, K. Collins, S.-J. Choi, H. Cho, H. J. Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, J. Yoon, W. Han, and J.-T. Moon, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 08HD01 (2009).
- 30) M. Matsui, M. Morimoto, and N. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 06GB02 (2015)
- 31) K. Hashimoto, Y. Hikosaka, A. Hasegawa, and M. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 35, 3363 (1996).
- 32) J. Kim, K. S. Shin, W. J. Park, Y. J. Kim, C. J. Kang, T. H. Ahn, and J. T. Moon: J. Vac. Sci. Technol. A 19, 1835 (2001).
- 33) S. K. Kanakasabapathy and L. J. Overzet: Appl. Phys. Lett. 78, 22 (2001)
- 34) M. Izawa, M. Tanaka, N. Yasui, and M. Morimoto, ECS Transactions, 66 (4) 143 (2015)
- 35) M. Satake, N. Kofuji and K. Maeda, J. Vac. Sci. Technol. B 37, 051208 (2019)
- 36) Y. Miyoshi, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. 60, 010906 (2021)
- 37) M. Haass, M. Darnon, G. Cunge, and O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B33(3), 032203 (2015)

- 38) M. Morimoto, M. Matsui, N. Ikeda, K. Koga, and M. Shiratani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, SN1001 (2023)
- 39) M. Morimoto, M. Tanaka, K. Koga, and M. Shiratani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, SI1011 (2023)
- 40) M. Matsui, M. Morimoto, N. Ikeda, and K. Yokogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 03DD04 (2014)

第2章 実験方法

2.1. マイクロ波 ECR プラズマエッチング装置

実験装置の概略図を図 2-1 に示す。本研究は、日立ハイテク社製のマイクロ波電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマエッチング装置を用いて実施した。エッチングされるウエハは、ウエハステージ上の静電チャックで保持される。プロセスガスはシャワープレートを通じてチャンバー内に導入される。チャンバー内圧力は可変バルブにより一定に設定圧力値に保たれる。プラズマを発生させるソースパワーとして 2.45GHz のマイクロ波を使用した。ウエハステージには 400kHz のウエハバイアスが印加される。ウエハバイアスパワーの調整により、ピークトゥピーク電圧 (V_{pp}) の制御を行う。ウエハ上の入射イオンエネルギー分布において、高エネルギー側のピークは V_{pp} にほぼ比例する¹⁾。そのため V_{pp} は入射イオンエネルギーを決定するパラメータとなる。ウエハステージには絶縁体の電極カバーがあり、ウエハウエハバイアスは絶縁されており、 V_{pp} はウエハのみに印加される。また 400 kHz のウエハバイアスはプラズマを発生させず、イオンを加速するためだけに働く²⁾。ウエハバイアスの周波数がプラズマ励起周波数 2.45GHz と比較して非常に低い。そのためウエハバイアスはマイクロ波 ECR プラズマに対し、独立性を持ったパラメータ制御が可能である。ウエハステージには絶縁体でできた電極カバーがあり、ウエハバイアスを絶縁している。 V_{pp} はウエハのみに印加される。

2.2. Dual Time-Modulation システム

パルス技術を用いた出力制御を行うために、Dual time-modulation (DTM) システムを使用した。DTM システムはパルスマイクロ波と TM バイアスを用いてパルスプラズマと TM バイアスを供給するシステムである。マイクロ波、ウエハバイアスともに従来技術である CW 出力とパルス出力の両方を使用することができる。CW 出力とパルス出力の出力波形例を、TM バイアスを例にとり説明する。図 2-2 に TM バイアスで実現した CW 出力 (CW バイアス) とパルス出力 (TM バイアス) の例を示す。CW バイアスをパルス変調した波形が TM バイアスとなる。パルスの性質を決定するパラメータとして Duty Cycle、パルス周期、パルス周波数がある。これらは以下の式で定義される。

$$\text{Duty Cycle (\%)} = \text{オン時間} / \text{パルス周期} \quad (2.1)$$

$$\text{パルス周期 (T)} = \text{オン時間} + \text{オフ時間} \quad (2.2)$$

$$\text{パルス周波数} = 1/T \quad (2.3)$$

パルスマイクロ波についても同様に CW 出力とパルス出力が可能であり、パルスパラメータ設定も同様に Duty Cycle、パルス周期、パルス周波数を変更可能である。

DTM システムではパルスマイクロ波と TM バイアスの組み合わせについても設定できる。本研究では図 2-3 に示す DTM システムの 3 つのモードを使用した。①CW モード、②Single TM (STM) モード、③Dual TM (DTM) モードである。CW モードはマイクロ波およびウエハバイアスがともに CW となっている。STM モードはマイクロ波が CW、ウエハバイアスは TM バイアスである。DTM モードはパルスマイクロ波と TM バイアスによる TM バイアスを同時に適用するものである。本研究では DTM モードはパルスマイクロ波と TM バイアスには常に同じパルス周波数を設定した。また Duty Cycle にかかわらず、パルスマイクロ波と TM バイアスのパルスのオン開始タイミングを同期させる設定とした。TM バイアスの Duty Cycle はパルスマイクロ波の Duty Cycle より小さくなるよう設定する必要がある。これはパルスプラズマがオフの期間にウエハバイアスが印加されるとウエハに大きな電圧がかかり、非常に大きなイオンエネルギーが生じ、ウエハにダメージが発生するためである³⁾。

CW モードと STM モードを比較することでウエハバイアスにおけるパルス化の効果が評価できる。また STM モードと DTM モードの比較により、プラズマのパルス化の効果の評価が可能となる。

典型的なプラズマ電位は <15 V である⁴⁵⁾。ウエハバイアスのパルスがオフ期間時のエッチングへのイオンの寄与は無視できる。

本研究で使った DTM システムのオン時間及びオフ時間の設定範囲と本研究で使った条件化でのガス滞在時間、解離衝突時間の関係を図 2-4 に示す。ガスの滞在時間と同等の時間で設定を行い、反応生成物の排気やエッチング反応が十分に行える時間スケールを用いている。解離衝突時間より十分に長いため、Duty Cycle が小さくオン時間が短い場合でも、オン期間中には解離衝突を生じることができる。

2.3. 12 インチウエハのクーポンサンプル評価

本研究ではパターンウエハの形状評価や XPS 評価に 12 インチウエハから 20mm × 20mm 程度の小片サンプル(クーポンサンプル)を使用した。クーポンサンプルによる評価は 1 枚の試料ウエハから多数のサンプルを作製できるため、サンプル製作の時間やコストの低減を行うことが可能であり、広く使用されている手法である。図 2-5 に

クーポンサンプルでの評価手法を示す。(a)はパターンウエハ、(b)はパターンの無いフラットウエハ(ブランケットウエハ)の例である。12 インチのウエハからクーポンサンプルを切り出し、そのサンプルを 12 インチのキャリアウエハに真空グリスにて貼り付けを行う。これにより疑似的な 12 インチウエハサンプルを作製することができる。12 インチサンプル化することにより、12 インチ向けエッチング装置でのエッチング処理が可能となる。

2.4. ラングミュアプローブによるイオン電流フラックス(I_{cf})測定

パルスマイクロ波における Duty Cycle の影響を明らかにするためにイオン電流フラックス(I_{cf})測定を行った。測定にはラングミュアプローブを用いた。電極面積が 0.065 cm^2 の平面ラングミュアプローブを用いた。ラングミュアプローブは電極中心部上の高さ 20mm の位置に設置した。プローブバイアス：-50V でのイオン電流フラックスを I_{cf} とした。

この実験系で $Ar=100\text{ml/min}$, 処理圧力：0.4Pa, CW プラズマの条件で電子温度(T_e)を測定した結果は 3.1eV であった。プラズマ密度の算出時には、この電子温度：3.1eV を使用した。

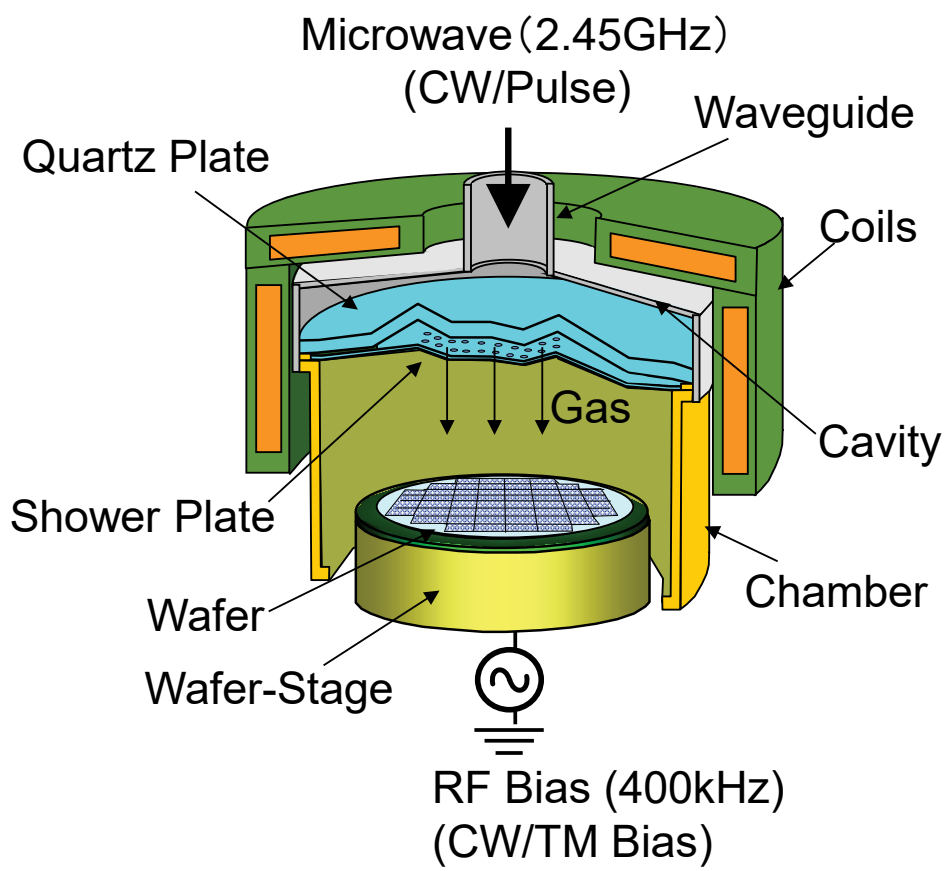
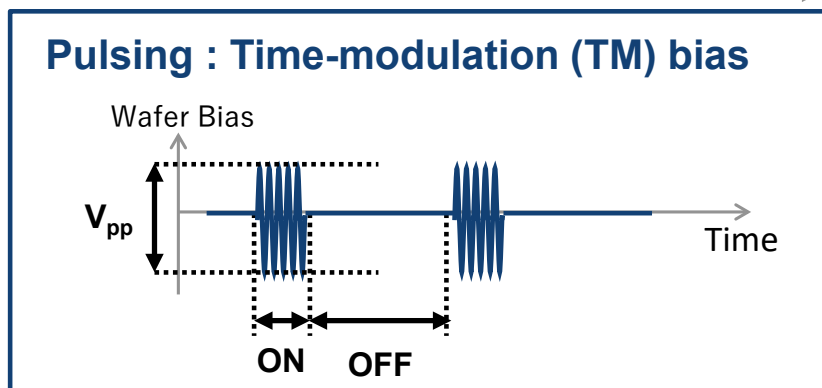
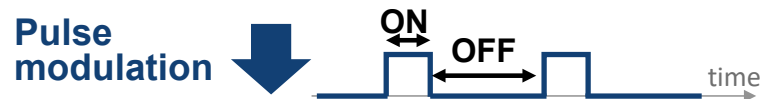
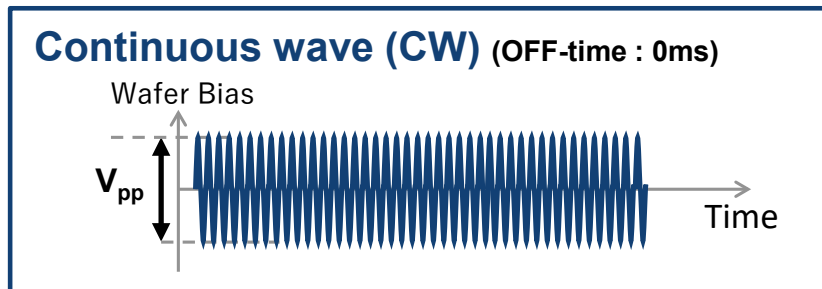


図 2-1 マイクロ波プラズマエッチング装置



$$\text{Duty Cycle (DC)} = \frac{\text{ON-time}}{(\text{ON-time} + \text{OFF-time})} (\%)$$

図 2-2 TM バイアスを用いたウエハバイアスのパルス変調

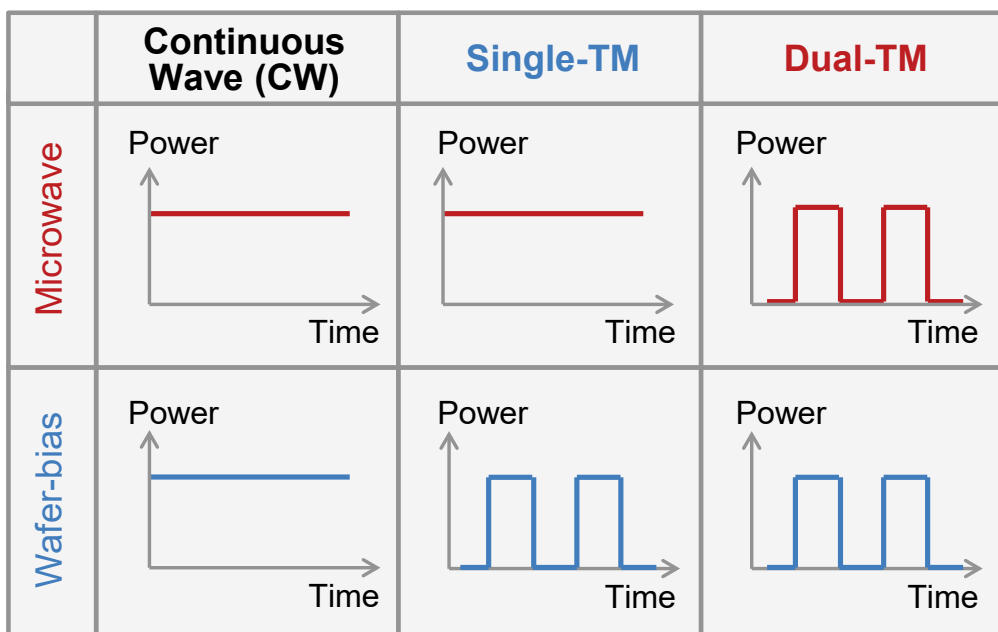


図 2-3 Dual time modulation(DTM)システムを用いた出力制御モード

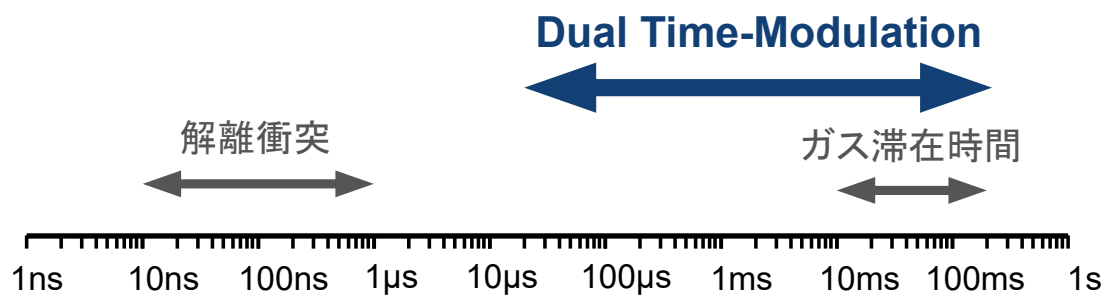
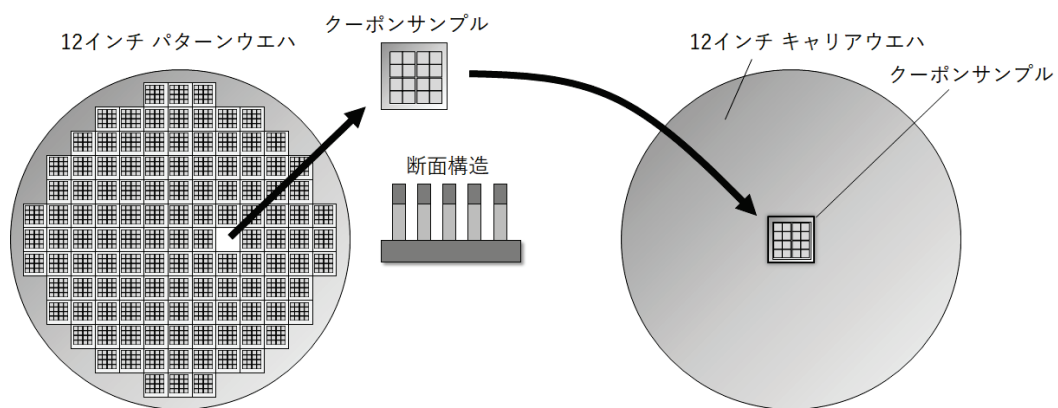
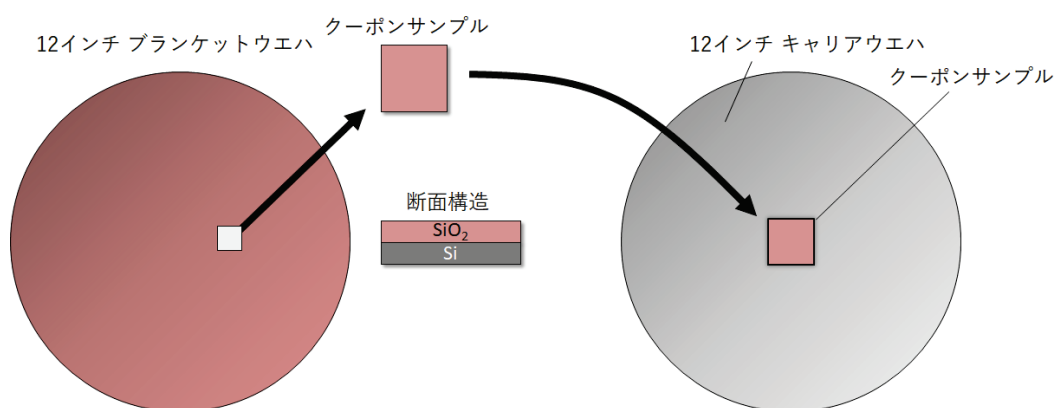


図 2-4 Dual Time-Modulation のオン/オフ時間設定範囲



(a)パターンウエハのクーポンサンプル評価



(b)ブランケットウエハのクーポンサンプル評価

図 2-5 クーポンサンプル評価

2.5. 参考文献

- 1) D. M. Manos and D. L. Flamm, Plasma Etching: An Introduction (Academic Press, New York, 1989) p. 104.
- 2) M. Izawa, M. Tanaka, N. Yasui, and M. Morimoto, ECS Transactions, 66 (4) 143 (2015).
- 3) K. Tokashiki, H. Cho, S. Banna, J.-Y. Lee, K. Shin, V. Todorow, W.-S. Kim, K.-H. Bai, S. Joo, J.-D. Choe, K. Ramaswamy, A. Agarwal, S. Rauf, K. Collins, S.-J. Choi, H. Cho, H. J. Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, J. Yoon, W. Han, and J.-T. Moon, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 08HD01 (2009).

第3章 TM バイアスを用いた poly-Si ゲートエッチング

3.1. TM バイアスによる I-D CD ローディング制御

3.1.1. 緒言

パターン間形状差である I-D CD ローディングや薄膜に対する選択性などのエッチングの課題を解決するためには、TM バイアスのパラメータを最適化する手法の確立が不可欠である。TM バイアスの Duty Cycle(DC)の効果については、多くの研究がなされている¹⁾⁻⁵⁾。これらの研究では、パルス周波数を固定し、Duty Cycle を変化させ効果を検証する手法が用いられてきた。パルス周波数を一定にして Duty Cycle を変化させると、パルスのオン時間とオフ時間が同時に変化する。オン時間は、ウエハバイアスによるイオン衝撃が行われるイオン照射時間を決定する。一方、オフ時間は、イオン衝撃を行わず、ラジカルや反応生成物の吸着・脱離を行う時間を決定する。すなわち、TM バイアスでは、オン時間でイオンを制御し、オフ時間でラジカルや反応生成物を制御する。例えば、パルス周波数を一定にして Duty Cycle を下げると、オン時間が短くなり、オフ時間が長くなる。そのため、パルス周波数を固定した実験では、Duty Cycle 低減の効果がイオン照射時間の短縮によるものか、ラジカル及び反応生成物吸着時間の増加によるものか区別することが困難である。パルスパラメータの最適化方法を特定するためには、オン時間とオフ時間のそれぞれの独立した効果を詳細に調べる必要がある。

本研究では、TM バイアスのオン時間、オフ時間、イオンエネルギーがエッチング特性に及ぼす影響を調査した。オン時間とオフ時間の役割を独立に調べることで、TM バイアスにとって重要なパラメータである Duty Cycle の機能が明らかになった。エッチング形状の変化を解析することにより、オン時間、オフ時間、イオンエネルギーの効果を確認した。また、I-D エッチング形状について、オン時間とオフ時間の独立した役割を調べた。実験結果から、Duty Cycle は形状制御性を向上させ、I-D 形状差を最小化することが確認された。

3.1.2. 実験方法

I-D 形状の違いを評価するために、poly-Si ゲートのライン&スペース (L/S) パターンを施した poly-Si ゲートサンプルウエハを使用した。その構造を図 3-1 に示す。Si₃N₄ ハードマスクを用い、ラインパターンの CD は 65nm である。また、ゲートの poly-Si 膜厚は約 150nm である。ピッチは Dense パターンで 120nm、Iso パターン

で 5000nm のものを使用した。この poly-Si ゲートパターンサンプルを用いて、TM バイアスパラメーターに対するエッチング形状の変化を評価した。CD とテーパ角は、Si₃N₄ ハードマスクの底部から poly-Si の深さ 100nm で測定をおこなった。I-D CD ローディングは以下のように定義した。

$$\text{I-D CD ローディング} = (\text{CD}_{\text{i-etch}} - \text{CD}_{\text{i-mask}}) - (\text{CD}_{\text{d-etch}} - \text{CD}_{\text{d-mask}}) \quad (1)$$

エッチング後の poly-Si ゲートの CD は、エッチング前のハードマスクの CD に比べて増減する (CD シフト)。I-D CD ローディングは、CD シフトにおける Dense パターンと Iso パターンの違いを示している。マイクロトレンチ⁶⁾⁻⁹⁾の深さは、図 3 に描かれているように、オープンエリアの表面から測定した。パターンサンプルのエッチングには Cl₂/O₂/HBr/Ar/CH₄ ガスケミストリを用いた。ガス流量は Cl₂/O₂/HBr/Ar/CH₄=27/3/57/248/2 ml/min とし、処理圧力は 0.6Pa とした。

TM バイアスの効果を確認するため、CW モードと STM モードの比較を行った。TM バイアスシステムにより TM バイアスのパルス周波数、Duty Cycle、ピークパワーは制御される。TM バイアスのオン時間とオフ時間は、パルス周波数と Duty Cycle の設定により調整される。Duty Cycle は 5% から 100% (CW) まで変化させた。典型的なプラズマ電位は 15 V 以下である¹⁰⁾。よってオフ期間中、エッチングへのイオンの寄与は無視できる。TM バイアスのオフ期間の影響を明らかにするため、TM バイアスのオン時間を 10ms に固定し、Duty Cycle を 100% (CW) から 5% に調整することにより、オフ時間を 0 (CW) から 190ms まで変化させた。

パターンウエハ上のエッチング形状とエッチレートは、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。エッチング特性は、SEM 画像を解析することによって得られた。反応性イオンエッチングラグ (RIE-lag) は、Iso パターンのエッチレートに対する Dense パターンのエッチレートの比として定義される。エッチング反応生成物の密度変化のシミュレーションは、有限要素法による移流拡散方程式を用いた 2 次元流体力学シミュレーションが可能な COMSOL Multiphysics®を用いて行った¹¹⁾。計算条件は、形状評価実験で使用したエッチング条件と同条件を用いた。エッチレートは 100 nm/min、エッチング反応生成物は SiCl₄ とした。CW バイアスでの飽和エッチング反応生成物密度で規格化した値をグラフにプロットした。ウエハバイアスは 0 ms でオンとしている。エッチング反応生成物の時間変化が飽和した後の期間を定常状態として、エッチング反応生成物の平均値を算出した。

3.1.3. 結果と考察

3.1.3.1. 結果

図 3-2(a)に CW バイアスによるエッチング形状の結果を示す。 V_{pp} の増加、すなわちイオンエネルギーが増加するにつれて、Dense パターンのエッチング形状はより垂直になる。一方、Iso パターンのエッチング形状は、 V_{pp} が増加するにつれてテーパーになる。そのため CW バイアスでは V_{pp} の調整によって、Dense パターンと Iso パターンの両方に垂直なエッチング形状を同時に形成することは困難である。図 3-2(b)に TM バイアスのオフ時間を変化させ、 V_{pp} を 350 V とした場合の形状観察結果を示す。TM バイアスのオン時間を 10 ms に固定し、オフ時間を 0 (CW) から 90 ms まで変化させた。オフ時間が長くなるにつれて、Iso パターンの形状はより垂直になり、Dense パターンの形状はよりテーパーとなった。 V_{pp} を一定にしてオフ時間を長くすることで、Dense パターンと Iso パターンの形状の異方性はトレードオフの関係になることがわかる。エッチング形状は V_{pp} とオフ時間により決定されている。 V_{pp} とオフ時間に対する形状の変化の傾向は Dense パターンと Iso パターンでは大きく異なるため、結果として I-D 形状差が生じる。

図 3-3 は V_{pp} とオフ時間を変化させた場合の Dense パターンと Iso パターンのエッチング形状のテーパー角と I-D CD ローディングの変化を示したものである。図 3-3(a)に示すように、 V_{pp} が増加するにつれて、Dense パターンの形状はより垂直になる。一方、Iso パターンの形状は、図 3-3(b)に示すように、 V_{pp} が増加するにつれてテーパーになり、オフ時間が長くなるにつれて垂直になる。オフ時間 90ms と 190ms では、 V_{pp} が高い場合でも、Dense パターンと Iso パターンのテーパー角は同等であることがわかった。また、オフ時間を長くして V_{pp} を高くすると、垂直形状の I-D テーパー角の差が最小になることがわかる。図 3-3(c)の I-D CD ローディングに示すように、オフ時間が 90ms と 190ms の場合、I-D CD ローディングは 0 に近づく。すなわち V_{pp} とオフ時間を同時に増加させることで、I-D 形状差を効果的に小さくできることがわかった。

これらの結果から得られた TM バイアスのパラメーター調整方向を図 3-4 に示す。Dense パターンでは、 V_{pp} を増加させることで異方性エッチングが促進される。Iso パターンでは、オフ時間を長くすることで異方性形状が得られる。オフ時間の調整をすることで、 Si_3N_4 ハードマスクの選択性を高め、マイクロレンチを最小化することが可能である。これらの傾向から、高 Si_3N_4 ハードマスク選択比で I-D 形状差を小さくするためには、オフ時間と V_{pp} の両方を同時に大きくするように TM バイアスパラメータを調整すればよい。本実験結果から、異方性エッチングにおける Dense

パターンと Iso パターンのトレードオフを改善するためのパラメータ制御手法が明らかとなった。TM バイアスの導入により、パルスのオフ時間中のエッチング形状制御が可能となった。

オフ時間に対する形状変動の傾向は、Dense パターンと Iso パターンで大きく異なっていた。これは、パターンによるエッチレートの変動、パルシングのオン時間中の過渡期間、オフ時間中のラジカルエッチング、 Si_3N_4 ハードマスクの CD ロス、堆積物の蓄積と除去のバランスによるものと考えられる。これらの推定要因のそれぞれについて以下考察する。

3.1.3.2. 考察

3.1.3.2.1. エッチレート

最も重要なパラメータと考えられるエッチレートについて詳細な検討を行った。図 3-5(a)および図 3-5(b)に、それぞれ Dense パターンおよび Iso パターンのエッチレートの V_{pp} 依存性を示す。Dense パターンおよび Iso パターンのエッチレートの比である RIE-lag の V_{pp} 依存性を図 3-5(c)に示す。 V_{pp} によるパターンエッチレートの変化は、図 3-5(a)および図 3-5(b)の Dense パターンと Iso パターンで同じ傾向を示した。図 3-2(b)の $V_{pp}:350\text{V}$ の場合と比較すると、オフ時間に関係なく、Dense パターンと Iso パターンのエッチレートは同等である。オフ時間の間、ウエハバイアスによって加速されたイオンの入射はなく、エッチングはプラズマ気相からのラジカルと堆積物(デポ)の影響を大きく受ける。Iso パターンは、Dense パターンよりもエッチフロントでの見込み角が大きく、ラジカルとデポの影響を強く受ける。しかしながら、エッチレートの傾向にパターン間の差は見られない結果となっている。したがって、オフ時間中のプラズマの気相からのデポは、エッチレートの決定にほとんど寄与していないといえる。

オフ時間を長くするとエッチレートは低下している。TM バイアスにおいて、オフ期間ではバイアスはオフになり、加速されたイオンが無くなるため、poly-Si のエッチレートは急速に低下する。この結果から、オン時間 10ms 中のイオンフラックスが、エッチレートを決定する支配的なパラメータといえる。また、オフ時間ではラジカルによるエッチングが支配的であるが、ラジカルでのエッチレートは非常に低く、ラジカルの影響が少ないことを示している。オフ時間を長くすると平均イオンフラックスが減少し、エッチレートが低下する。

図 3-5(c)に示すように、RIE-lag は V_{pp} とともに減少傾向を示した。CW バイア

スで V_{pp} が 140 V のデータはグラフ線上から外れた値を取った。これは、Dense パターンでエッチストップが起こっていることを示している。狭スペースでエッチングを進めるには V_{pp} :140V ではイオンエネルギーが不足しているためである。エッチレートはイオンフラックスによって決定され、オフ時間中のラジカルとデポのエッチングへの寄与は無視できる。そのため、オフ時間は RIE-lag に影響しない。 V_{pp} を増加させると、Iso パターンのエッチレートは Dense パターンのエッチレートよりも増加し、その結果、RIE-lag が小さくなっている。Iso パターンではイオンとラジカルが十分に供給される。Dense パターンではアスペクト比が高いため、イオンやラジカルはパターン底部に到達しにくい。したがって、 V_{pp} 増加がエッチレートに及ぼす影響は、Iso パターンでは非常に大きくなるが、Dense パターンでは小さく無視できる。これらの効果により V_{pp} 増加が RIE-lag を小さくする。

オン時間中の過渡期間とオフ時間中のラジカルエッチの影響を検証するため、オン時間 0.5 ms でのエッチング形状とエッチレートを確認した。オン時間 0.5ms と 10ms の Duty Cycle 依存性を比較することで過渡期間の効果を検証した。異なるオン時間を適用することで、1 周期内に発生するオンおよびオフの回数、過渡期間の影響を評価できる。図 3-6 に示すように、オン時間 0.5 ms でのエッチング形状を確認した。図 3-2(b)のオン時間 10ms の結果と比較すると、オフ時間が異なるにもかかわらず、両形状はほぼ同じである。図 3-7 では、オン時間が 0.5ms と 10ms の場合のエッチレートも比較しており、どちらの場合も同程度のエッチレートであることがわかる。これは、エッチレートがオン時間の長さではなく、Duty Cycle によって決定されることを示している。

また TM バイアスではオン時間直後のバイアスマッチング等による過渡期の影響を考察する必要がある。本実験結果から、オン時間の短縮や、パルス周波数の増加により入射イオン数を増加させても、エッチレートは変動しない。したがって、オン時間直後の過渡期間がエッチング特性に与える影響は無視できるといえる。これらの結果から、TM バイアスではバイアスマッチングなどの過渡期間の影響の無い安定性の高いプロセスが実現できていることがわかった。

オフ時間中に気相からのラジカルが poly-Si をエッチングした場合、パルス周波数によってエッチレートに差が生じる可能性がある。しかし、パルス周波数の違いによるエッチレートの差は見られなかった。このことから、本実験条件下では、イオン照射時間により poly-Si のエッチレートが決定されている。

Si_3N_4 ハードマスクの CD ロスによるテーパ形状の発生が懸念されるため、エッ

エッチング後の Si_3N_4 ハードマスクの CD ロスを確認する必要がある。図 3-8 にエッチング後のハードマスクの CD の V_{pp} 傾向を示す。CD のばらつきは V_{pp} やオフ時間に依存しなかった。また、図 3-3 のエッチ形状のテーパ角の傾向とも相関がなかった。これらの結果から、ハードマスクの CD ロスはテーパ形状の原因ではない。エッチングの重要なパラメータである Si_3N_4 ハードマスクの選択性を図 3-9 に示す。選択性の傾向は、Dense パターンと Iso パターンで同じであった。選択性は V_{pp} の増加とともに低下し、オフ時間の増加とともに上昇した。オフ時間を長くすることで、高 V_{pp} でも Si_3N_4 ハードマスクの選択性が向上する。

3.1.3.2.2. パターン側壁への堆積

前述したように、Dense パターンと Iso パターンのエッチレートに差はない。エッチレートの結果は、オフ時間中のデポとラジカルエッチングの影響が非常に小さいことを示している。また、オン時の過渡期間、オフ時の時間スケール、 Si_3N_4 ハードマスクの CD ロスの影響も無視できる程度であった。したがって、テーパ形状の成長傾向を明らかにするためには、パターン側壁へのデポの蓄積と除去が不可欠である。

図 3-3 に示すように、Dense パターンと Iso パターンを詳細に比較すると、 V_{pp} に対する形状のテーパ角は逆の傾向を示している。パターン側壁上のデポは、プラズマの気相から供給されるプラズマ生成デポ(プラズマデポ)と、イオンやラジカルによるエッチングで生成されるエッチング反応生成物の 2 種類に分類される。前者は CH_x などであり、後者は SiBr_x などである¹²⁾。前述のエッチレートの比較では、Dense パターンと Iso パターンではほとんど差がなかった。また、低 V_{pp} 、低イオン衝撃条件では、Iso パターンはテーパにならなかった。この結果は、Iso パターンはデポの大きく影響されるオープンエリアにあるにもかかわらず、プラズマ気相からのデポの影響は非常に少ないことを示している。従って、側壁へのデポとしては、エッチング反応生成物の堆積が支配的である。Iso パターンでは、構造がオープンエリアにあり、見込み角とエッチング面積が大きいいため、エッチング反応生成物の堆積がより大きくなる。一方、密なパターンはエッチング面積が小さい。さらに、パターン間のスペースが狭く、エッチングパターンのアスペクト比が高いため、パターン側壁への堆積が少なくなる。Dense パターンは、エッチング反応生成物の影響を受けにくい。したがって、Dense パターンのエッチング形状は、イオンおよびラジカルエッチングによって決定され、 V_{pp} が増加するにつれて垂直形状になる。

パターン側壁の堆積層の厚さは、エッチング反応生成物堆積量とラジカルによる

のデポ物除去によって決まる。マイクロ波パワーやガスなど、プラズマ生成条件は固定である。また 400 kHz ウエハ ウエハバイアスはプラズマを発生させず、イオンを加速するためだけに働く¹⁰⁾。よって、ラジカルフラックスはバイアスパラメータに関係なく一定と考えられる。したがって、ラジカルによるデポ除去（ラジカル除去）は、TM バイアスのパラメーターに依存しない。また、ラジカルによるデポ除去と横方向のエッチングの影響が大きければ、パルス周波数の変化による時間スケールの違いが、形状とエッチレートに影響を与えることが考えられる。しかしながら、前述の実験結果から、パルス周波数を変えてオフ時間の時間スケールを変えても、形状やエッチレートに影響はないことがわかっている。これらの考察から、オフ時間中のラジカルによるデポ除去の影響は極めて小さいと考えられる。

よって、パターン側壁の厚さは、エッチング反応生成物の堆積によって決定される。異方性エッチング形状を得るためには、エッチング反応生成物を最小限に抑える必要がある。オフ時間中のパターン側壁への堆積の減少は、排気によって気相からエッチング反応生成物が除去され、パターン上の反応生成物密度が低下するためと考えられる。オフ時間が長いと、パターン側壁へのエッチング反応生成物の堆積が減少し、エッチング形状の異方性が促進される。図 3-10 にオフ時間中のエッチング反応生成物の挙動を蛍光分光法によるプラズマ発光にて確認した結果を示す。波長 288 nm の Si 発光強度は、オフ時間の延長に伴い減少しており、オフ時間中にエッチング反応生成物密度が減少していくことを示している。

CW バイアスと TM バイアスによるエッチング反応生成物密度挙動の比較をしたシミュレーション結果とモデルを図 3-11 に示す。ここで、TM バイアスのオン時間は 10 ms、オフ時間は 90 ms である。CW バイアスの場合、ウエハバイアスをオンした後にエッチング反応生成物の密度が増加し、その後飽和する。Iso パターンをエッチングすると、エッチングされる面積が Dense パターンに比べて大きいため、より多くのエッチング反応生成物が発生する。その結果、Iso パターンの周囲に高密度のエッチング反応生成物が存在する⁶⁾。

エッチング反応生成物密度の変化に対するパルス周波数の影響を確認するため、オン時間を変えた場合の挙動をシミュレーションにより検討した。図 3-12 は、オン時間と Duty Cycle がエッチング反応生成物に及ぼす影響を詳細に調べたシミュレーション結果である。縦軸のエッチング反応生成物密度の値は CW バイアスの飽和エッチング反応生成物密度で規格化している。図 3-12(a)- 3-12 (c)に示すように、オン時間が 10ms の場合、エッチング反応生成物密度のピークはいずれの Duty Cycle

の場合も約 0.8 に達し、オフ時間の間、エッチング反応生成物は排気され、大きな密度変化が生じる。Duty Cycle が大きい、すなわちオフ時間が短い場合、オフ時間中に反応生成物を排気しきれず、残留する。図 3-12 (d)~3-12 (f)は、オン時間 0.5ms におけるエッチング反応生成物密度の変化を示している。最初のオン期間(0-0.5ms)では、エッチング反応生成物密度は Duty Cycle に関係なく約 0.15 まで増加した。その後、オン期間とオフ期間が短いため、エッチ反応生成物密度はわずかな振幅変動で飽和した。オフ期間に残存するエッチング反応生成物密度は、オン時間 10ms の場合よりも高い。エッチング反応生成物密度の時間変化はパルス周波数によって異なる。しかし、前述したように、エッチング形状とエッチレートはパルス周波数に依存せず、むしろ Duty Cycle のみによって決定される。エッチング反応生成物密度の時間変化の挙動の差は、側壁のデポ厚さの差の決定する要因とは言えない。そこで、図 3-13 に示すように、平均エッチング反応生成物密度をシミュレーションによって推定した。平均エッチング反応生成物密度は、Duty Cycle に依存するがオン時間には依存せず、エッチング形状やエッチレートと同じ傾向を示している。

さらに、プラズマからの Si 放出量変化のオン時間依存性をプラズマ発光解析により調べたところ、図 3-14 に示すように、平均エッチング反応生成物密度のシミュレーション結果と同じ傾向を示した。これらの結果から、パルス周波数に関わらず、Duty Cycle により平均エッチング反応生成物量を調整できることがわかる。

Iso パターンの形状は、構造がオープンエリアに存在し、見込み角が大きいいため、エッチング反応生成物のパターン側壁堆積の影響を受ける。Iso パターンの形状を制御するためには、Duty Cycle を調整することによって排気時間を制御し、エッチング反応生成物の密度を制御することが有効である。一方、密のパターンでは、高アスペクト比構造により、デポ、ラジカル、イオン、エッチング反応生成物の侵入が抑制される。低 V_{pp} では、Dense パターンのテーパ形状が観察された。また V_{pp} の増加により、パターン下部でのイオンアシストエッチングが促進され、異方性エッチングとなる傾向が見られた。Dense パターンの形状を垂直にするためには、高 V_{pp} が不可欠である。しかし、 V_{pp} を上げるとエッチング反応生成物が大量に発生し、Iso パターンの形状がテーパになる。また、I-D 形状の違いも大きくなる。TM バイアスは、Duty Cycle を用いて V_{pp} に依存せずにエッチング反応生成物密度を制御することを可能にし、I-D 形状差を制御可能とする。

パルス周波数については本実験及びシミュレーションの範囲ではエッチング形状に影響がみられなかった。シミュレーションで使用した条件下ではエッチング反応生

成物の滞在時間はおおよそ 70ms 程度と算出される。オフ時間がエッチング反応生成物の滞在時間より大幅に長くなるような低パルス周波数では、パルス周波数の影響が表れると考えられる。低パルス周波数では、エッチング反応生成物が全く存在しない期間が発生する。この期間では側壁保護膜が形成されずにラジカルエッチングやイオンスパッタリングの影響を受けるためである。

図 3-15 に示すように、350 V の V_{pp} でマイクロレンチが観察された⁶⁾⁹⁾。オフ時間を長くすると、エッチング反応生成物の堆積が抑制され、平均イオンフラックスが低下する。これにより、マイクロレンチが減少すると考えられる。

パターン側壁への堆積、イオンエネルギー、イオンフラックスは、エッチ形状の制御に重要であることがわかった。パターン側壁への堆積とイオンの影響によるテーパ形状の形成に関するモデリング研究が行われた。モデリング結果を実験結果と比較した。

3.1.3.2.3. エッチング形状形成モデル

図 3-16 にエッチング形状の形成モデルを示す。テーパ角 θ で側壁をエッチングすることにより、poly-Si 構造を形成した。プラズマ気相からのデポやエッチング反応生成物などの堆積物は poly-Si 構造の側壁に蓄積され、その厚さは Λ (nm) である。イオンはシースによって垂直に加速され、イオンエネルギー E_i でパターン側壁に入る。イオン照射の反応スポットの面積は A (nm²)、反応深さは d (nm) である。図 3-16(b) に示すように、反応深さ d が堆積層の垂直厚さである $\Lambda/\cos\theta$ よりも大きい場合には、入射イオンは poly-Si パターン側壁に到達し、エッチングが進行する。その結果、形状のテーパ角 θ は垂直に近づく。エッチング形状が垂直に近づいてくると、図 3-16 (c) に示すように $\Lambda/\cos\theta$ が d より大きくなり、イオンが poly-Si の側壁表面に到達せず、エッチストップが発生する。その結果、図 3-16 (a) に示すように、形状はテーパ状になる。図 3-16 (b) と図 3-16 (c) を交互にバランスさせることで、テーパ角 θ が決定される。テーパ角 θ を表す式は以下の通りである⁵⁾¹⁴⁾。

$$\theta = \cos^{-1} \frac{R}{A \times d \times F} \quad (2)$$

ここで、 R (nm/s) はパターン側壁に垂直な堆積レート、 F (nm⁻²·s⁻¹) は入射イオンフラックスである。イオンフラックス F はイオン飽和電流 I_{cf} から求められる⁵⁾。この実験では、0.8 mA/cm² の I_{cf} を用いた。TM バイアスの場合、イオンフラックス

F は Duty Cycle に比例すると考えられる⁵⁾。反応面積 A と深さ d は、イオンエネルギー E_i と次のような関係にある¹⁴⁾。

$$A = 0.025 \times E_i^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

$$d = 0.01 \times E_i \quad (4)$$

イオンエネルギー E_i は V_{pp} の関数である¹⁾。したがって、テーパー角 θ は V_{pp} の関数となる。

図 3-17 にモデル計算結果と図 3-3 の実験でのエッチング形状のテーパー角の測定結果を合わせたものを示す。モデル計算は、CW バイアスと TM バイアス (Duty Cycle=10%) に対して行った。図 3-3 のオン時間一定 (10 ms) のオフ時間 (90 ms) データは、Duty Cycle=10% に対応する。図 3-17 (a) と図 3-17 (b) は、それぞれ CW バイアスに対する Dense パターンと Iso パターンのテーパー角の V_{pp} 依存性を示している。図 3-17 (c) および図 19 (d) に、TM バイアス (Duty Cycle=10%) での Dense パターンおよび Iso パターンのテーパー角の V_{pp} 依存性を示す。Dense パターンでは、CW バイアスと TM バイアスの両方のテーパー角測定データが、モデルによって計算された R の同じ線上に存在している。Dense パターンでは、CW バイアスと TM バイアスのデータは、それぞれ $R = 8$ と $R = 6$ の曲線上に存在している。一方、Iso パターンでは、CW バイアスと TM バイアスの両方で、テーパー角の測定値は、 V_{pp} に応じて R の値が異なる計算曲線上にのっている。CW バイアスの場合、テーパー角の測定結果は、 $R = 0.5, 0.8, 60$ の曲線上に別々に分布している。TM バイアスの場合は、 $R = 0.5, 2, 8$ の曲線上に別々に分布している。

この結果から、イオンエネルギーの変化は、Dense パターンでは、エッチングでの堆積レート R を変化させないことがわかる。Dense パターンは、パターン空間が狭く、アスペクト比が高いため、エッチング反応生成物の堆積による影響が少ない。エッチング反応生成物はエッチレートによって決まり、イオンエネルギーに依存する。Dense パターンの場合、堆積レート R は V_{pp} によって変化しないことから、Dense パターンの堆積レート R はほとんどプラズマデポに依存していることがわかる。したがって、Dense パターン側壁への堆積はイオンエネルギーに依存せず、テーパー角 θ はイオンエネルギーを増加させることで垂直に近づく。一方、Iso パターンは、その構造がオープンエリアにあるため、エッチング反応生成物の影響を大きく受ける。したがって、堆積レート R は V_{pp} によって変化する。CW バイアスの場合、テーパ

一角 θ は V_{pp} に大きく依存する。したがって、 V_{pp} を調整することによって、Dense パターンのテーパー角と Iso パターンのテーパー角の制御可能性の間にトレードオフが存在する。しかしながら、TM バイアスでは、オフ期間の効果でエッチング反応生成物を減少させることができるため、 V_{pp} を増加させても堆積レート R を CW バイアス時よりも低くすることができる。したがって、高 V_{pp} で TM バイアスを印加することにより、Dense パターンと Iso パターンのテーパー角をともに垂直に近づけることができる。

続いて、形状のテーパー角、 V_{pp} 、Duty Cycle(DC) の関係について考察する。Dense パターンの形状はモデルから、式(2)-(4)より、テーパー角 θ は $E_i^{5/3} \times DC$ に依存する。すなわち、テーパー角 θ は $V_{pp}^{5/3} \times DC$ に依存する。Iso パターンのテーパー角はエッチング反応生成物に依存するため、エッチレートと相関がある。図 3-7 のエッチレートと V_{pp} の関係を検討した。図 3-18 に示すように、エッチレートはイオンフラックス($V_{pp} \times DC$)に依存する。従って、Iso パターンのテーパー角はイオンフラックス($V_{pp} \times DC$)に関係すると考えられる。図 3-3 のテーパー角測定結果、 V_{pp} 、Duty Cycle の関係をプロットしたものを図 3-19 に示す。完全に同じグラフ線上に値がのる結果とはならなかったが、おおよそ同一線上に値が分布しており、Dense パターンと Iso パターンは、それぞれ $V_{pp}^{5/3} \times DC$ と $V_{pp} \times DC$ に強い相関があることがわかる。これらの結果から、 V_{pp} と Duty Cycle がエッチ形状のテーパー角を制御する主要なパラメータであることがわかる。

モデルの精度を向上させるためには、堆積レート R を詳細に見積もる必要がある。図 3-16(a)に示すように、堆積レート R は反応生成物の堆積フラックス Γ_{BP} とラジカル除去フラックス Γ_{Rad} のバランスによって決定される。これらのパラメータの見積もりには、プラズマ中のさまざまなラジカル種と、さまざまな種それぞれの反応確率と付着係数を考慮する必要がある。これらは今後の研究で調査を行っていく予定である。

3.2. TM バイアスでのゲート酸化膜選択比向上

3.2.1. 緒言

1.2 節で述べた FinFET の Poly-Si ダミーゲートエッチングの課題のうち、TM バイアスで I-D CD ローディングやエッチストップについて、Duty Cycle と V_{pp} にて制御が可能であることが分かった。もう一つの課題であるゲート酸化膜の選択比 (SiO_2 選択比)についても調査を行う必要がある。

図 3-20 に示すように FinFET では 3 次元構造のため、ゲート下部エッチングが行われている間、ゲート酸化膜はイオン衝撃を受け続ける。また、poly-Si ダミーゲートと Fin が交差するコーナー部はエッチング残り(残渣)が発生しやすい。これを防ぐためにはエッチングが底部に達した後も追加でエッチングを継続するオーバーエッチングが必要である。そのため、平面型トランジスタと比較すると、ゲート酸化膜がイオン衝撃に晒される時間が長い。イオン衝撃はゲート酸化膜損失を引き起こす。ゲート酸化膜損失が発生すると、下地の Si で形成された Fin が露出し、Fin loss が発生する。Vpp 低下によりイオンエネルギーを下げることでゲート酸化膜損失を防ぐことができるが、残渣やエッチストップが発生しやすくなる。残渣の除去には更なるオーバーエッチングが必要となり、ゲート酸化膜突き抜けを引き起こしやすい。

また 3.3 節の結果から、Vpp を増加することが Dense パターンの垂直化には不可欠である。よって FinFET の poly-Si ゲートエッチングには、エッチストップが発生しないような高 Vpp 領域でもゲート酸化膜損失を抑制する状態をつくる必要がある。

poly-Si ゲートエッチングのオーバーエッチングに TM バイアス適用し、FinFET エッチングに必要な高ゲート酸化膜選択比が得られるかの検証を行った。

3.2.2. 実験方法

図 3-21 に実験方法と評価サンプルの構造を示す。評価サンプルには poly-Si ゲートの L/S パターンウエハを使用した。L/S は 32nm/32nm である。Si₃N₄ハードマスクは厚さ 60nm、ゲートの poly-Si 膜厚は 90nm、poly-Si の下には熱酸化膜にて作成した厚さ 1.5nm のゲート酸化膜が形成されている。このパターンサンプルをエッチング量が 103.5nm 程度となるようにエッチングする。poly-Si の膜厚は 90nm のため、13.5nm 程度の過剰エッチング(オーバーエッチング)となる。よってオーバーエッチ率は 15%である。エッチング後、HF 溶液(0.5%)でパターンサンプルを洗浄した。これにより、パターン底のデポや Si 基板のダメージ層が除去され、SEM 観察時にパターン底の形状を明確に確認することができる。エッチング条件はマイクロ波パワー800W(CW), ウエハバイアスは CW バイアスと TM バイアスで比較した。Duty Cycle は 20%固定である。エッチングガス流量は HBr/O₂/Ar/CH₄= 200/3/59/1 (ml/min), 圧力は 0.4 Pa であった。Vpp は 160-700V までを使用した。

SEM 観察により Vpp に対するゲート酸化膜ダメージ及びエッチングストップ形状を確認した。エッチング形状は図 3-21 の(a)-(c)の 3 つに分類できる。(a)はエッチングストップ形状である。パターン内のデポ膜厚に対し、イオンエネルギーが小さく、

エッチングが進行できずに止まった状況である。(b)はパターン底部の Si 基板形状がフラットであることから、ゲート酸化膜上でエッチングが止まっていることがわかる。SiO₂ に対して高選択なエッチング条件となっている。Si 基板へのダメージが発生していない、要求される形状である。SiO₂ 選択比としては 9 以上と計算される。(c)はゲート酸化膜との選択比が低く、ゲート酸化膜を突き抜け(break through)、Si 基盤が削れ Si ロスが発生している形状である。この場合、パターン底部の Si 形状は丸くなる。Si ロスについては、ゲート酸化膜が削れて、Si 基板が露出した結果発生するゲート酸化膜損失モードと、ゲート酸化膜は残っているが O 成分がイオン衝撃によりゲート酸化膜下の Si 基板に打ち込まれ SiO₂を形成する Knock-on モードの 2 つがある。FinFET のデバイスにおいては、いずれのモードもデバイス特性の不良を与えるため、避けなければならない。Si ロスは Si 基盤へのダメージの指標となる。

図 3-21(a)-(c)の形状を判定するために、ゲート酸化膜底面からの距離：Dを測定した。測定方法を図 3-22 に示す。Dが正の値の場合はエッチングがゲート酸化膜まで到達していないため、エッチストップとみなされる。エッチングが進行し、ゲート酸化膜と高選択比でエッチングが行われている場合は、ゲート酸化膜上でエッチング止まるため、D=0 となる。ゲート酸化膜との選択比が低く、突き抜けが生じ、Si ロスが発生した場合は、D は負の値をとる。

3.2.3. 結果と考察

図 3-23 に V_{pp} を 160-700V まで変化させた場合のエッチング形状を示す。またこの時のエッチング残り と Si 削れの測定結果を表 3-1 に示す。CW バイアスでは V_{pp}:160V でエッチストップを発生している。イオンエネルギーが低く、エッチング進行ができない状況と言える。V_{pp}:200V では Si 損失もなく、高選択比であることがわかる。V_{pp} が 250V 以上ではイオンエネルギーが高く、ゲート酸化膜の突き抜けが発生し、Si ロスが発生している。このため、poly-Si ゲートエッチングの形状制御に対し、V_{pp} 調整のウィンドウが小さい結果となっている。V_{pp} を高くできないことから、Dense パターンでの形状テーパー化の改善やエッチングストップの抑制が課題となる。

一方、TM バイアスでは、V_{pp}:160-250V でエッチストップとなった。V_{pp}:300-350V で高ゲート酸化膜選択比が得られた。また V_{pp}:450-700V では Si ロスが見られた。CW バイアスと比較し、TM バイアスでは高 V_{pp} 領域へ高ゲート酸化膜選択比領域がシフトした。高ゲート酸化膜選択比領域は 300-350V となり 50V レンジの

高選択比 V_{pp} ウィンドウの拡大がみられた。これは、TM バイアスではオフ期間にパターン底部にデポが堆積し、イオンエネルギーからの緩衝層を形成することが要因と考えられる。また、平均的なイオンフラックスが CW バイアスと比べ少なくなることでイオン衝撃によるダメージを緩和する効果もあると考えられる。

TM バイアスを用いることで、高 V_{pp} 領域にて高ゲート酸化膜選択比を得ることができた。また高ゲート酸化膜選択比に対する V_{pp} ウィンドウの拡大が可能であることが分かった。

3.3. 結論

poly-Si ゲートのエッチングに対する TM バイアスのパラメータの効果を Dense パターンおよび Iso パターンをもつ構造サンプルのエッチング形状の変化を観察することで調査した。先行研究では、エッチングの異方性を高めるにはイオンエネルギーを高くすることが効果的であると結論付けている³⁾。しかしながら、本研究の結果から、イオンエネルギーを増加させると、Dense パターンの形状は垂直になるものの、Iso パターンの形状はテーパーとなった。イオンエネルギーの変化と I-D 形状差はトレードオフの関係となった。一方、オフ時間を長くすると Iso パターンの異方性が促進される。さらに、オフ時間を長くすると、 Si_3N_4 ハードマスクの選択性が向上し、マイクロレンチが減少した。これらの結果から、イオンエネルギーとオフ時間の両方を増加させることで、I-D 形状の差を最小化し、マスク選択性とマイクロレンチを改善することができることがわかった。シンクロパルスングに関する先行研究では、パルスプラズマと TM バイアスを同時に同位相で適用した結果から、パルスプラズマが解離制御による I-D 形状差を改善すると結論付けている¹⁵⁾。本研究の結果から、パルスプラズマを使用せず、TM バイアスだけの適用でも I-D 形状差の制御が可能であることが示唆された。

オフ時間に対するエッチング形状変化の傾向は、Dense パターンと Iso パターンで大きく異なっていた。これはパターンによるエッチレートの変動、TM バイアスのオン時間中の過渡期間、オフ時間中のラジカルエッチング、 Si_3N_4 ハードマスクの CD ロス、堆積の蓄積と除去のバランスによって発生している可能性があった。これらの推定要因について明らかにするため、Dense パターンと Iso パターンのエッチレートの評価を行った。エッチレートは、Dense パターンと Iso パターンの間で顕著な差は見られなかった。このことから、オフ時間中のデポの堆積とラジカルエッチの影響は無視できる程度であることが示された。

また実験結果からオン時間の過渡期間、オフ時間のタイムスケール、パルス周波数、 Si_3N_4 ハードマスクの CD ロスの影響も無視できることがわかった。テーパー形状の形成傾向を明らかにするためには、パターン側壁へのデポの蓄積と除去の考察が不可欠である。エッチレートとエッチング形状の評価結果では、Dense パターンと Iso パターンのエッチレートの差は小さく、パルス周波数の影響は見られなかった。よって、オフ時間の間、プラズマの気相からのラジカルとデポの影響、およびデポ除去の影響は無視できることがわかった。これらの解析結果から、エッチング反応生成物がデポの主成分であることが示された。エッチング反応生成物の影響は、見込み角の大きい Iso パターンでは大きく、アスペクト比の高い Dense パターンでは小さい。Iso パターンのテーパー形状は、エッチング反応生成物の堆積によるものである。シミュレーションとプラズマ発光解析により、オフ時間を短くすることがエッチング反応生成物の低減に有効であることが確認された。異なるオン時間におけるエッチング反応生成物密度の時間変化のシミュレーションも行った。その結果、エッチング反応生成物密度の時間変化でなく、平均のエッチング反応生成物密度がエッチング特性を決定することがわかった。

Iso パターンは、見込み角の大きなオープンエリアの構造であり、エッチング反応生成物のパターン側壁への堆積の影響を受けやすい。Iso パターンの形状を制御するには、Duty Cycle を使用してエッチング反応生成物の密度を制御することが有効である。一方、Dense パターンでは、高アスペクト比構造により、デポ、エッチング反応生成物、ラジカル、イオンのパターンへの侵入が抑制される。低 V_{pp} では、Dense パターンのテーパー形状が観察された。 V_{pp} の増加によるパターン下部でのイオンアシストエッチングの促進は、異方性エッチングにつながる。 V_{pp} を上げることは、Dense パターンの垂直形状を形成するために不可欠である。しかしながら、 V_{pp} を増加させると、多量のエッチング反応生成物が生成され、Iso パターンの形状がテーパーになる。これは、I-D 形状差の拡大を促進する。TM バイアスは、Duty Cycle を使用することで V_{pp} に依存せず、エッチング反応生成物密度を制御することが可能である。この特性を利用し、Duty Cycle を調整することで I-D 形状差を制御することができる。

エッチング形状の形成についてモデリングを行った。その結果、高アスペクト比構造のため Dense パターンのエッチングはデポの影響を受けにくいのに対し、Iso パターンのエッチングはエッチング反応生成物の影響を大きく受けることが確認された。モデルと実験データのフィッティングにより、TM バイアスは、高イオンエネルギー

と低エッチング反応生成物の組み合わせにより、Dense パターンと Iso パターンの両方に異方性エッチングを与えることが検証された。また、実験結果とモデリングからエッチング形状のテーパ角は Dense、Iso ともに V_{pp} と Duty Cycle を用いた関係で表すことができた。この結果から V_{pp} と Duty Cycle がエッチング形状を決定する主要なパラメータであることがわかった。

poly-Si ゲートパターンサンプルを用いて、TM バイアスの poly-Si ゲートエッチングのゲート酸化膜選択比への影響を調査した。従来の CW バイアスでは V_{pp} が 200V の時のみ、エッチストップもゲート酸化膜突き抜けも発生せず、高選択なエッチングが可能であることがわかった。これに対し、TM バイアスでは 300-350V の 50V のレンジの範囲にて、高選択でエッチストップ及びゲート酸化膜突き抜けが無いエッチングが可能であることが分かった。TM バイアスにてゲート酸化膜の選択比が上がったことや、高選択エッチングの V_{pp} 領域が高 V_{pp} 側へシフトしたのは、オフ時間にデポがパターン底へ堆積し、それがイオン衝撃に対する緩衝層になったためと考えられる。また TM バイアス化で平均の入射イオンフラックスが CW バイアスと比べ減少したことも要因と言える。TM バイアスを適用することで高ゲート酸化膜選択比を得られることが分かった。

本研究結果から、TM バイアスは、Duty Cycle の調整によりイオンフラックス、エッチング反応生成物密度を制御し、高イオンエネルギーでのエッチング形状制御性とエッチング選択性のトレードオフ改善を可能とする機能を有することが分かった。また OFF 時間によるデポ堆積に緩衝層制御やパルス化によるイオンフラックスの低減にてゲート酸化膜選択比を改善できる見込みを得た。

TM バイアスは、先端デバイス製造のための高アスペクト比構造でのエッチング課題を解決する制御ノブとなるといえる。

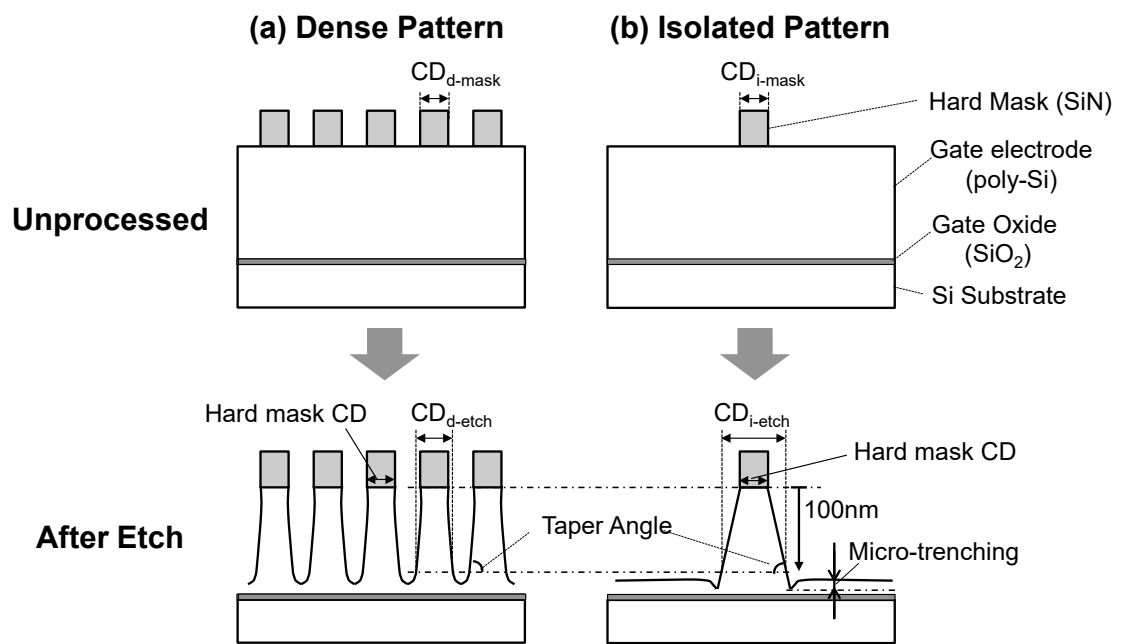
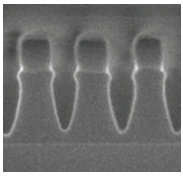
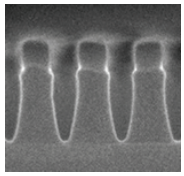
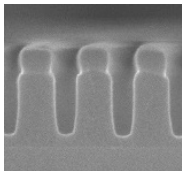
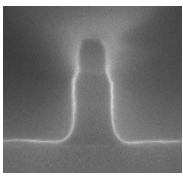
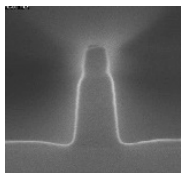
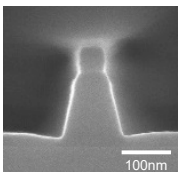


図 3-1 poly-Si ゲート L/S パターンウエハとエッチング形状測定手法

(a)

CW-bias		V_{pp}		
		140 V	220 V	350 V
RF Mode		CW	CW	CW
Pattern	Dense			
	Isolated			

(b)

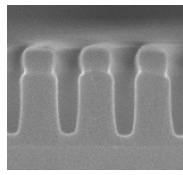
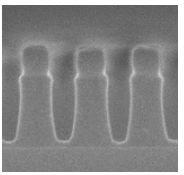
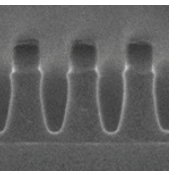
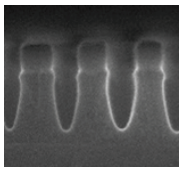
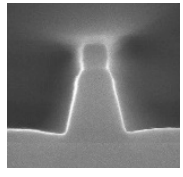
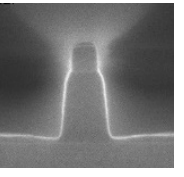
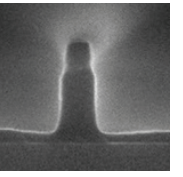
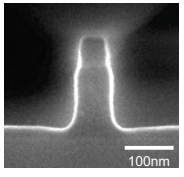
On-time 10ms fixed		Off-time			
		0ms	10ms	40ms	90ms
RF Mode		CW	DC : 50%	DC : 20%	DC : 10%
Pattern	Dense				
	Isolated				

図 3-2 エッチング形状の(a) V_{pp} および(b)オフ時間依存性(オン時間 : 10ms)

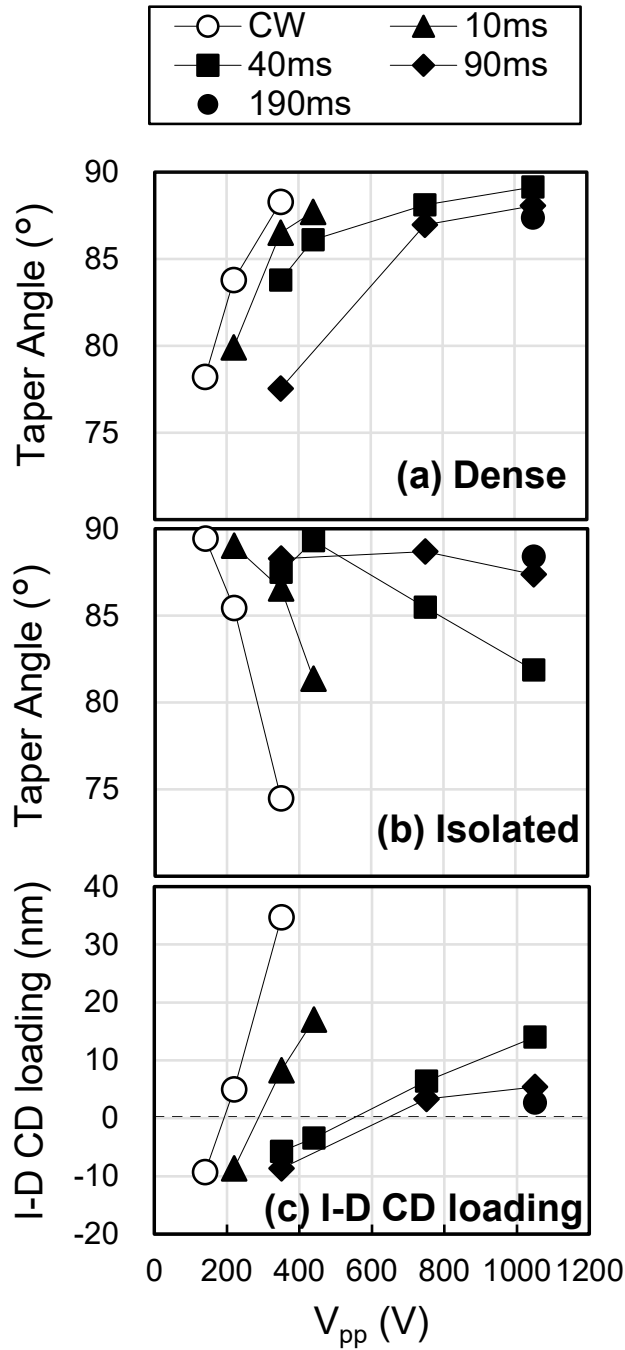


図 3-3 形状テーパ角と I-D ローディングの V_{pp} 依存性

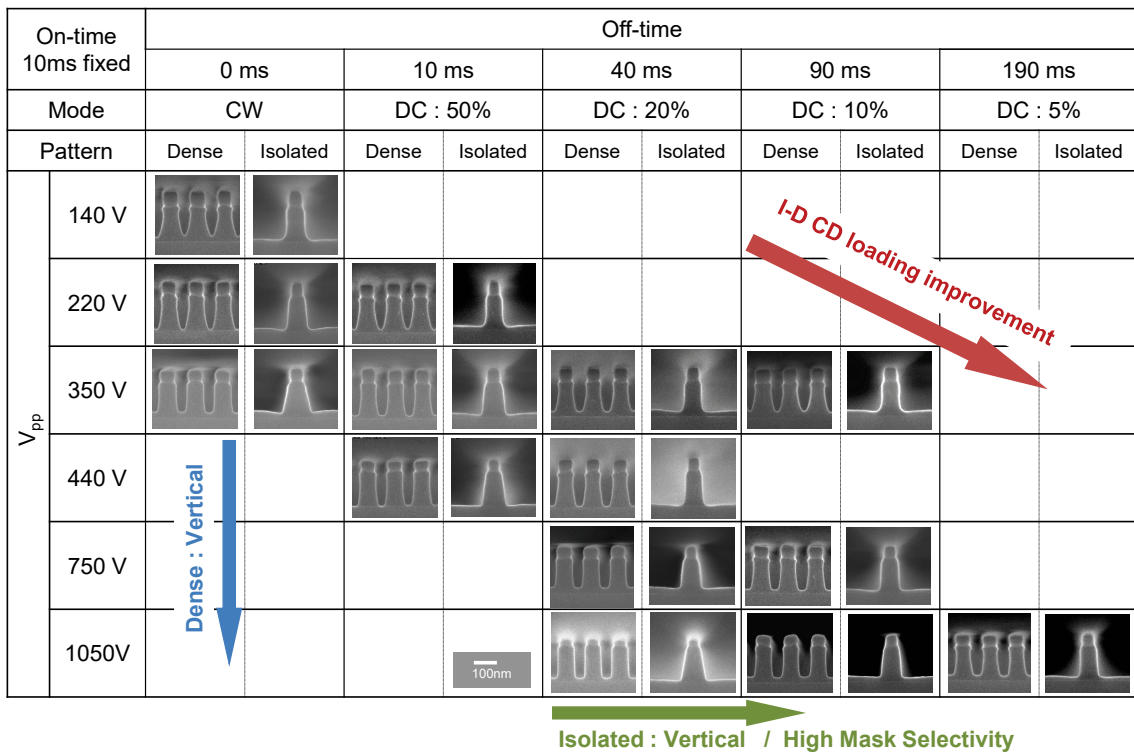


図 3-4 エッチング形状の TM バイアスパラメータ依存性

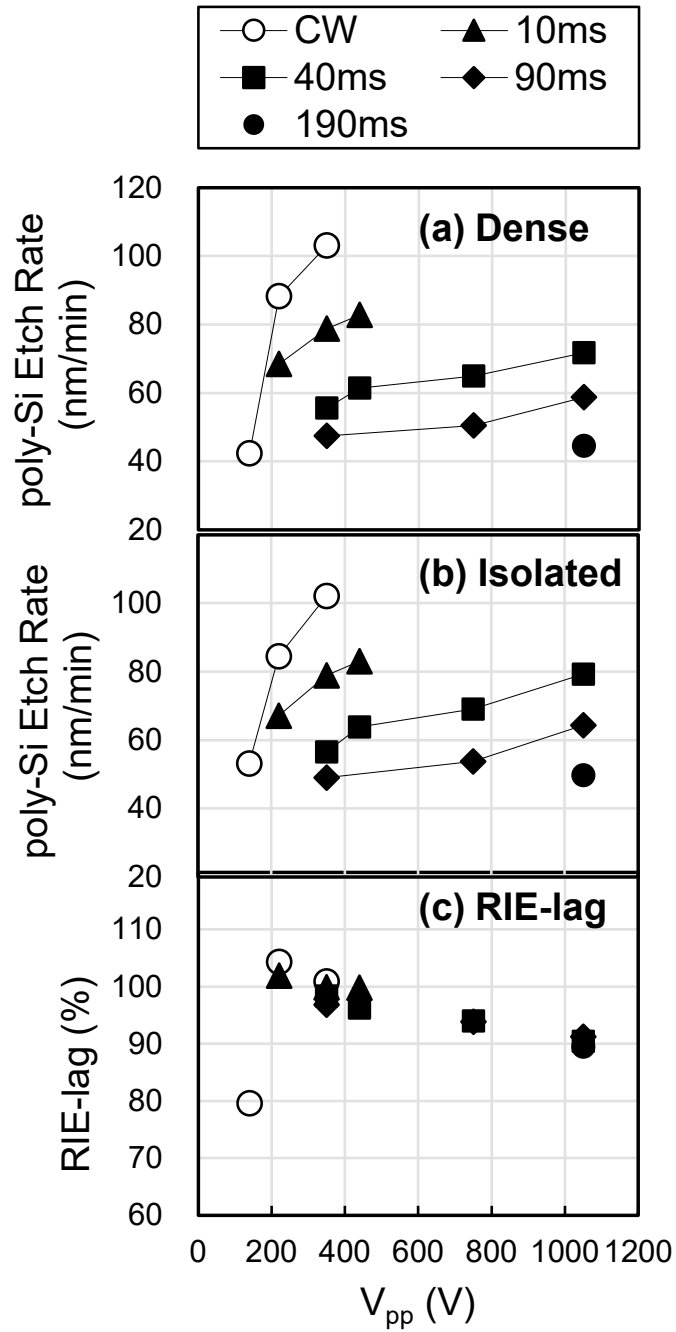


図 3-5 エッチレートと RIE-lag の V_{pp} 依存性

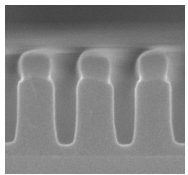
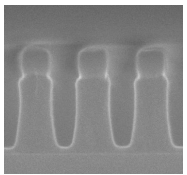
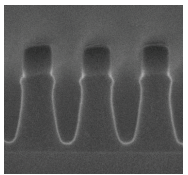
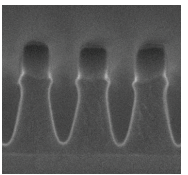
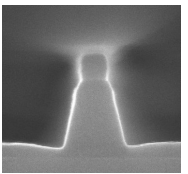
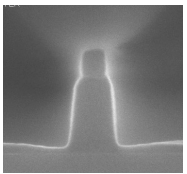
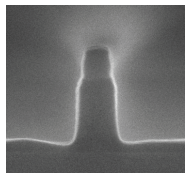
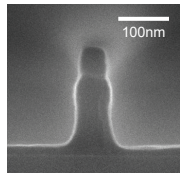
On-time 0.5ms fixed		Off-time			
		0ms	0.5ms	2ms	4.5ms
RF Mode		CW	DC : 50%	DC : 20%	DC : 10%
Pattern	Dense				
	Isolated				

図 3-6 エッチング形状のオフ時間依存性(オン時間 : 0.5ms)

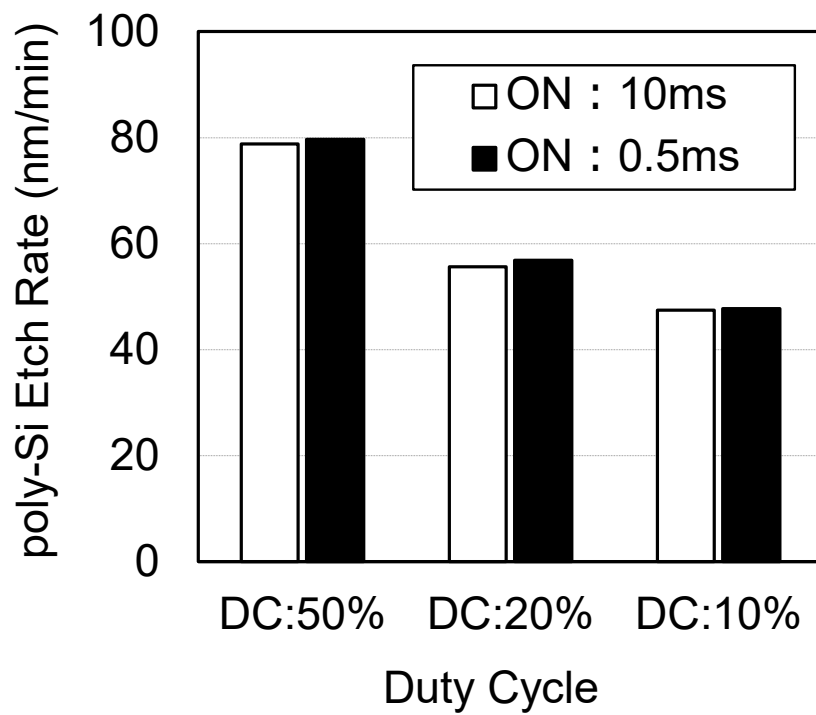


図 3-7 エッチレートのオン時間比較：0.5ms vs 10ms

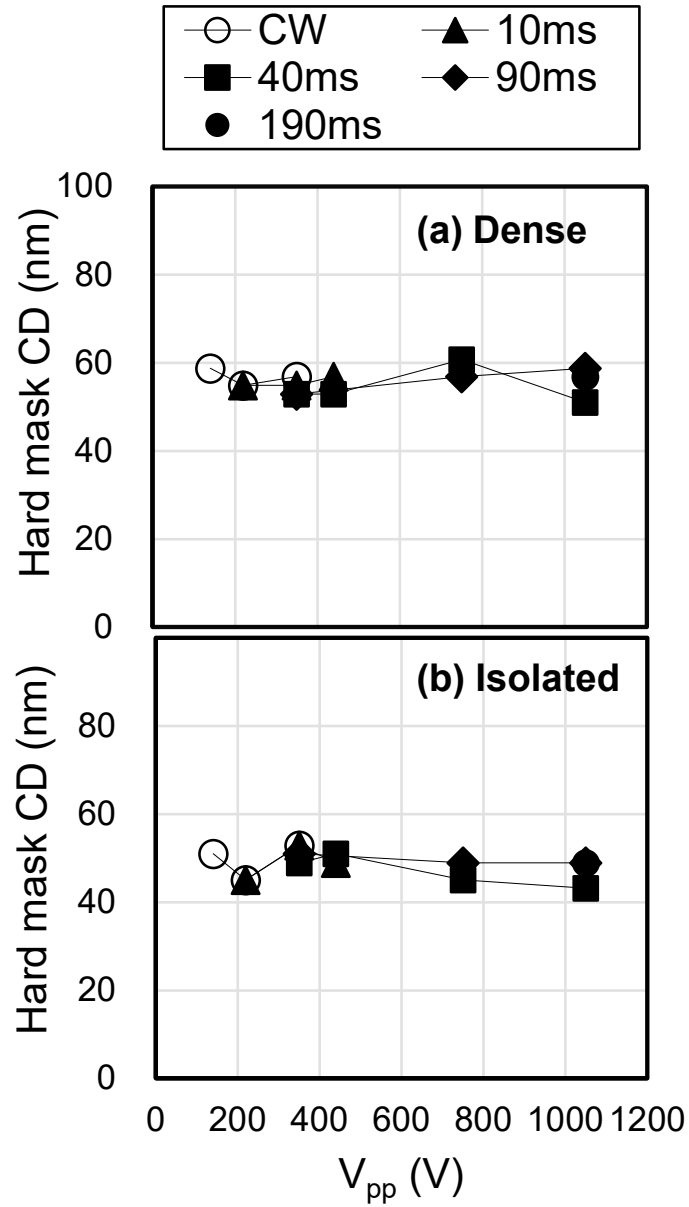


図 3-8 Si₃N₄ ハードマスク CD の V_{pp} 依存性

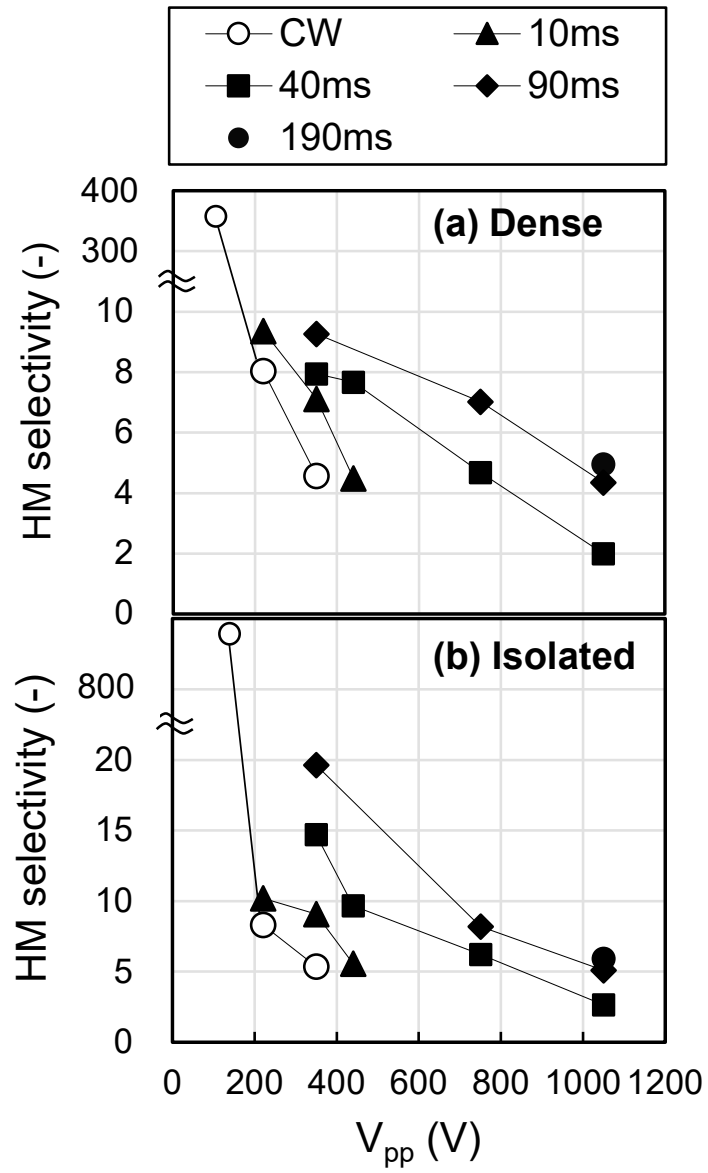


図 3-9 Si_3N_4 ハードマスク選択比の V_{pp} 依存性

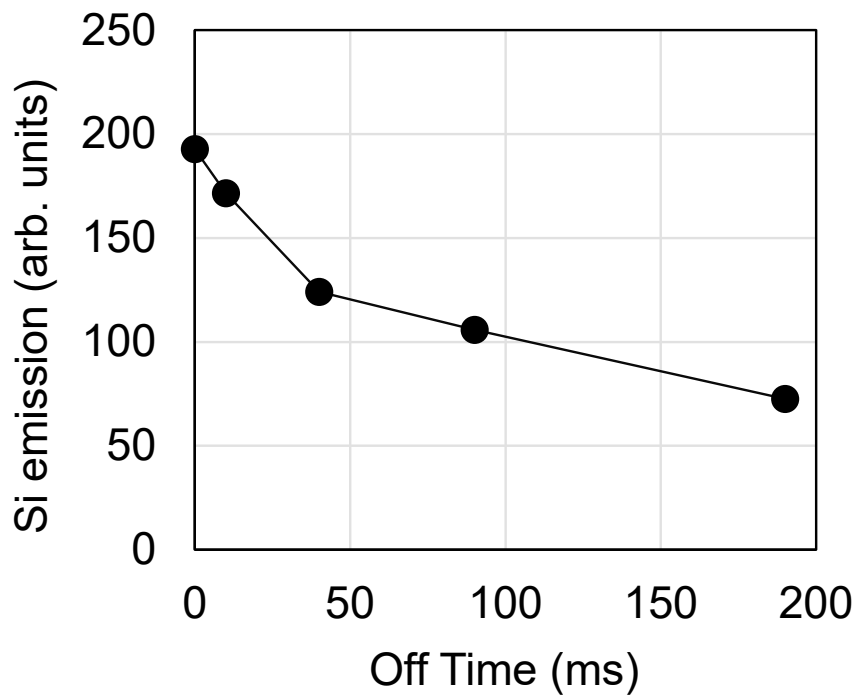


図 3-10 Si 発光強度のオフ時間依存性

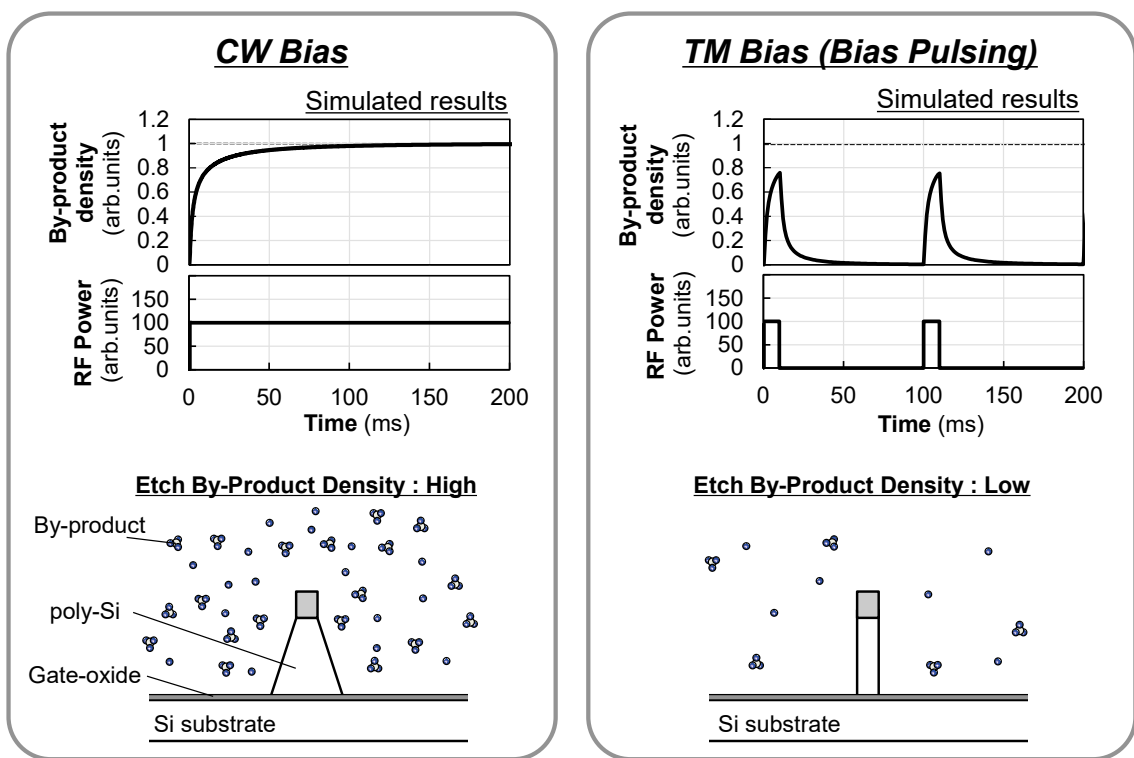


図 3-11 エッチング反応生成物量の時間挙動シミュレーション結果と形状への影響

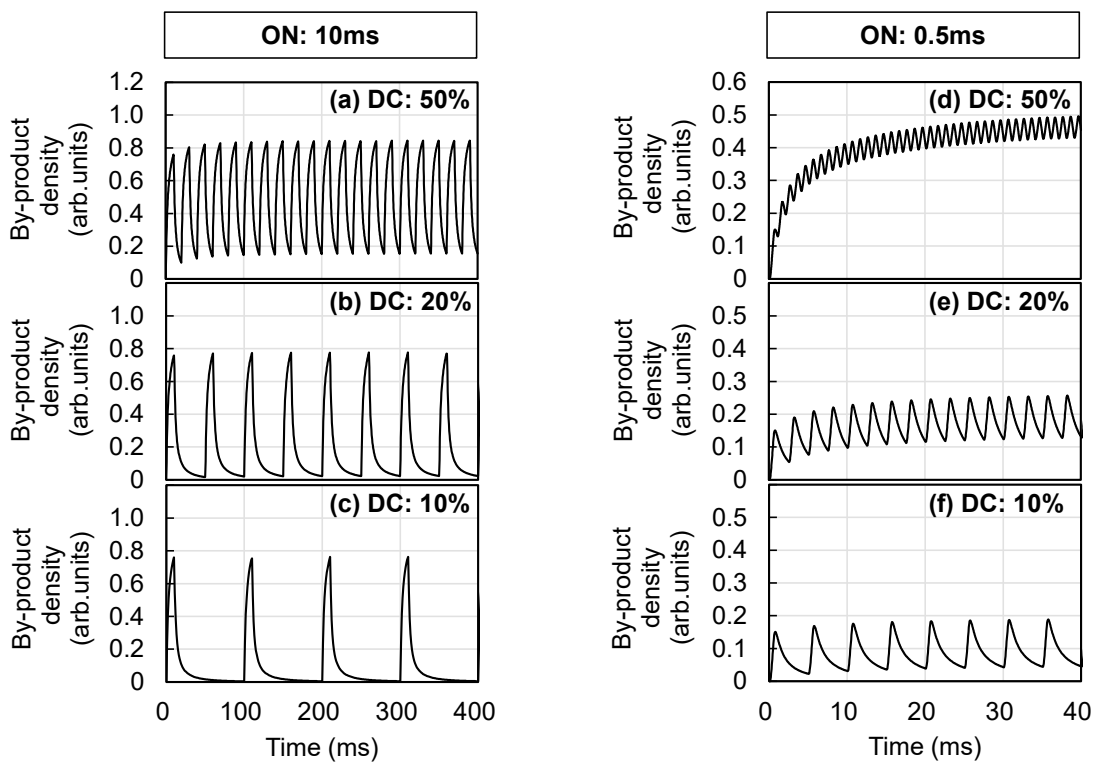


図 3-12 エッチング反応生成物量の時間挙動シミュレーション結果
(オン時間比較：10ms vs 0.5ms)



図 3-13 平均エッチング反応生成物量のシミュレーション結果
(オン時間比較 : 10ms vs 0.5ms)

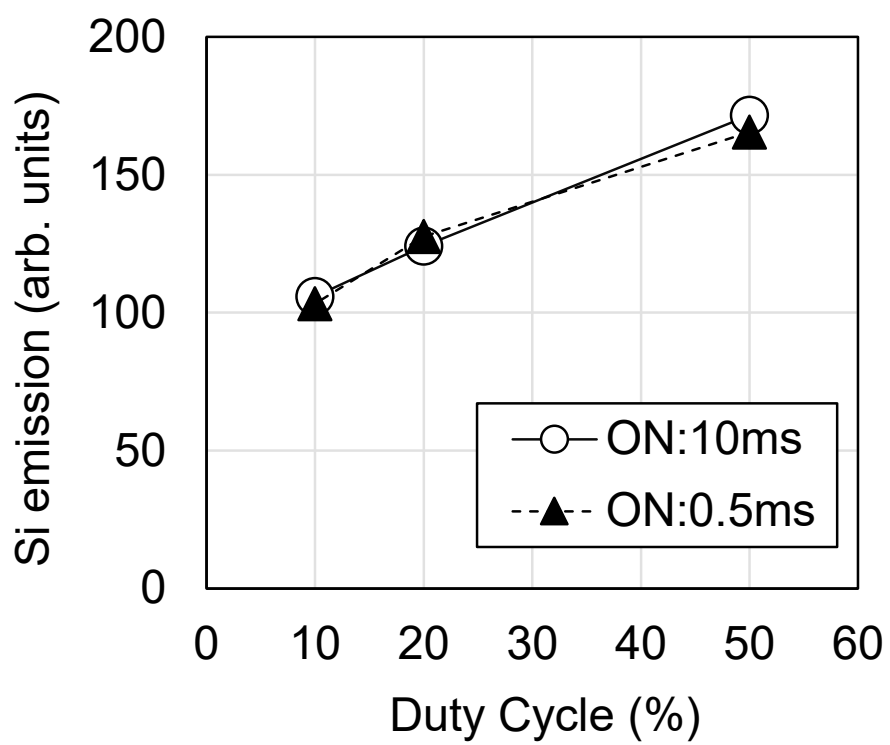


図 3-14 エッチング時の Si 発光強度の比較
 (オン時間比較 : 10ms vs 0.5ms)

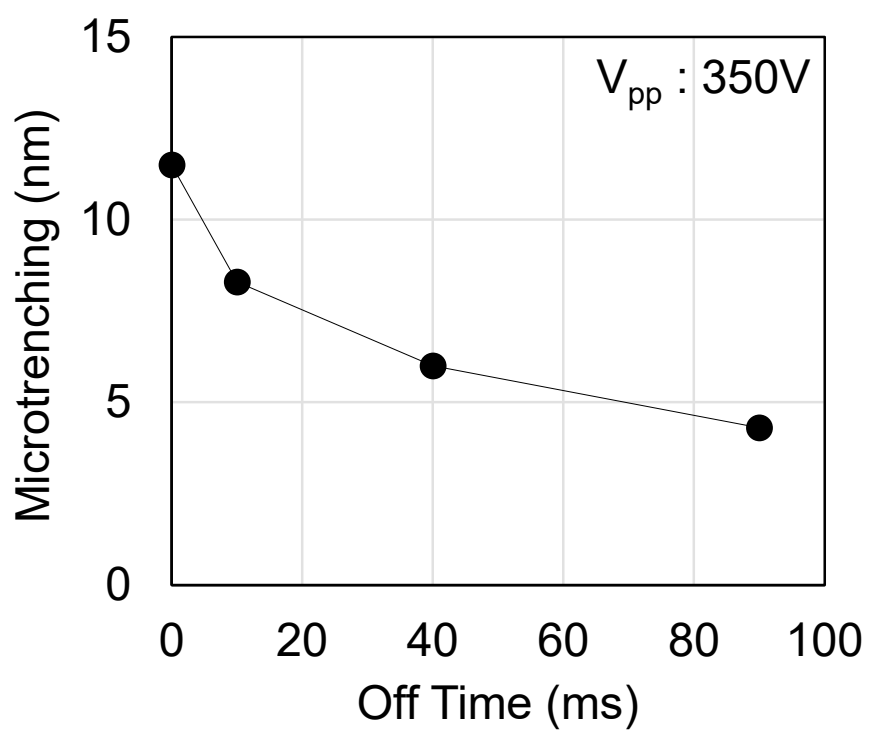
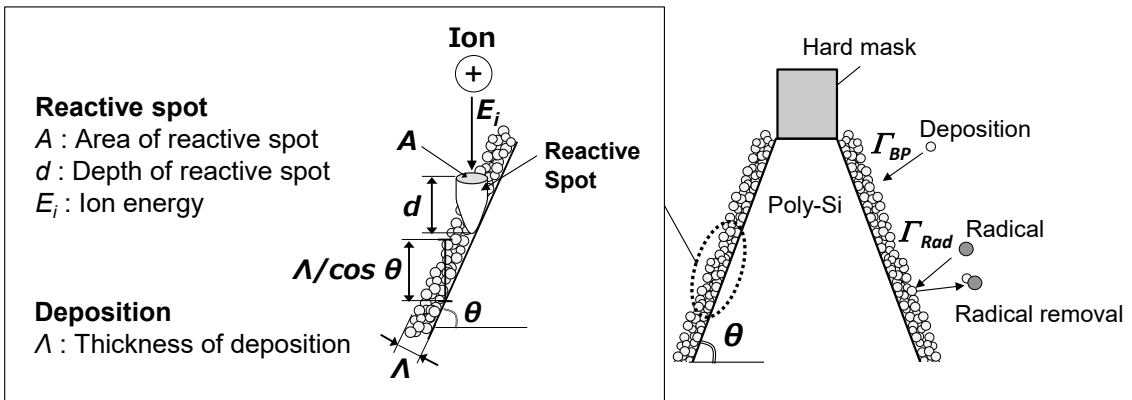


図 3-15 マイクロトレンチのオフ時間依存性



(a) Model of taper angle formation by etching

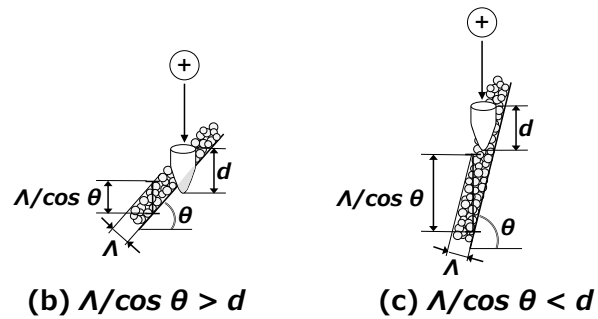


図 3-16 エッチング形状形成モデル

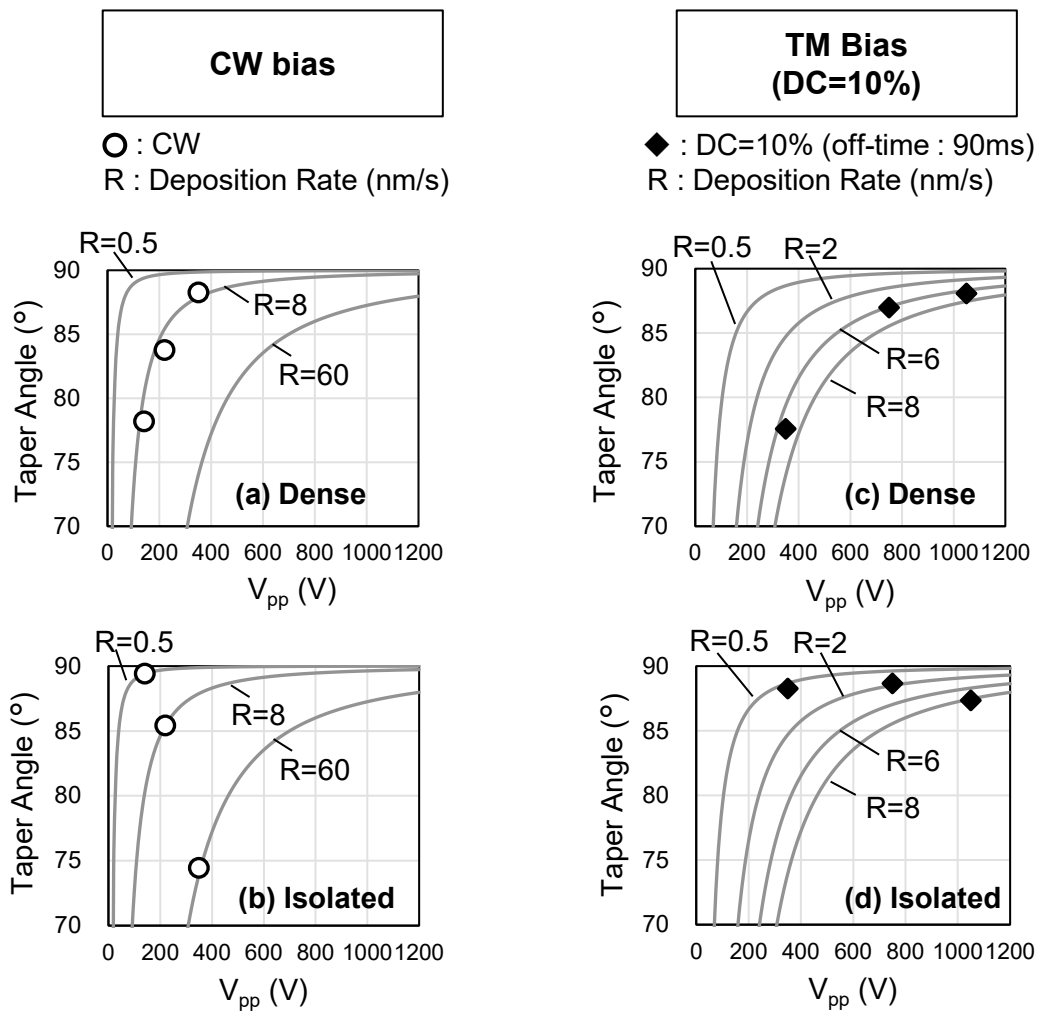


図 3-17 テーパー角のモデル計算結果と実験結果の比較

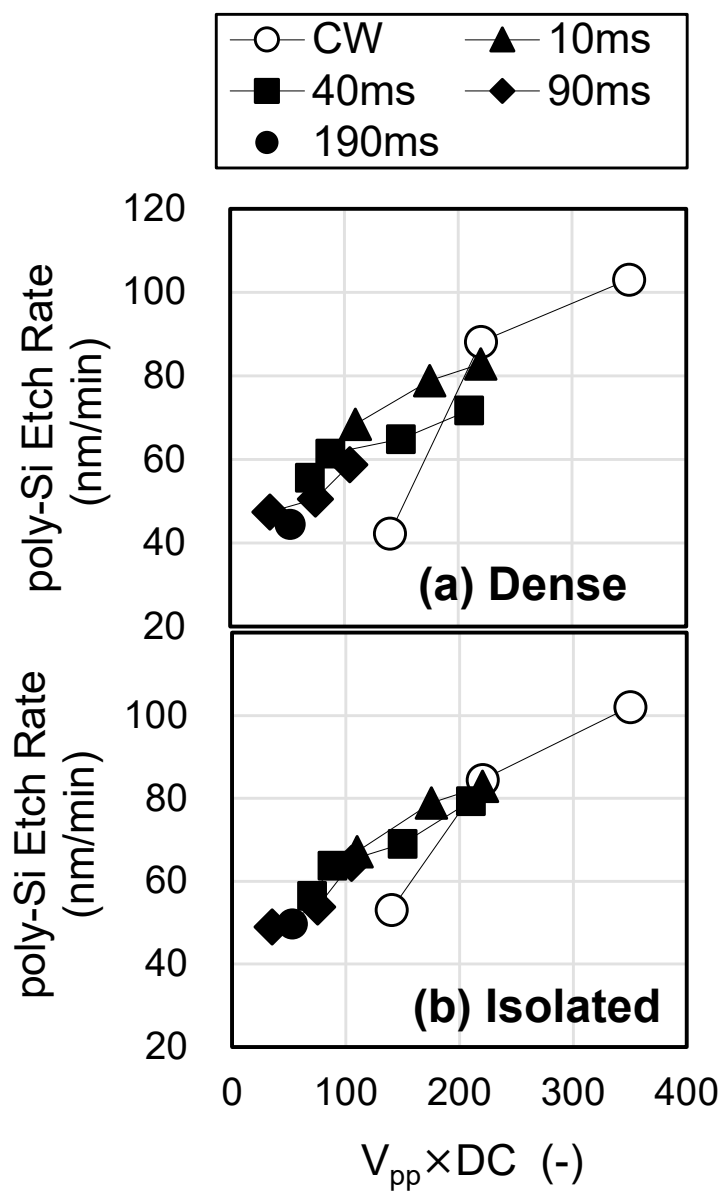


図 3-18 エッチレートの $V_{pp} \times Duty\ Cycle(DC)$ 依存性

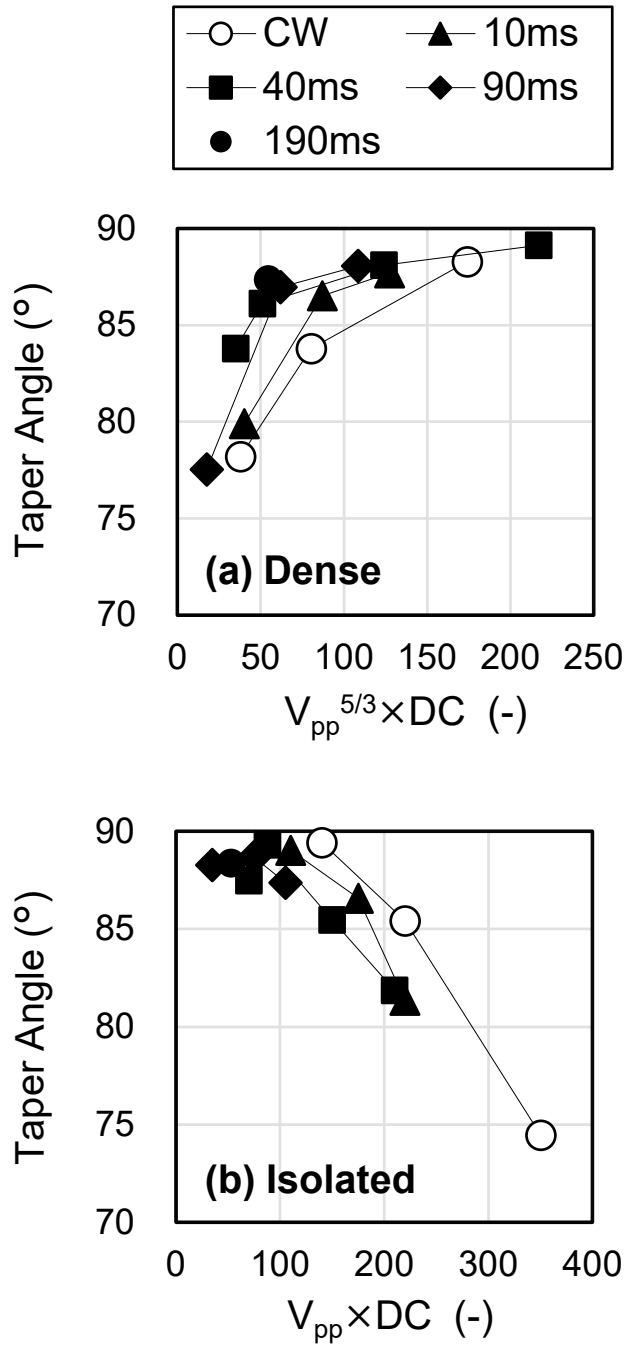


図 3-19 V_{pp} と Duty Cycle(DC)を組合せたパラメータに対するテーパ角の挙動

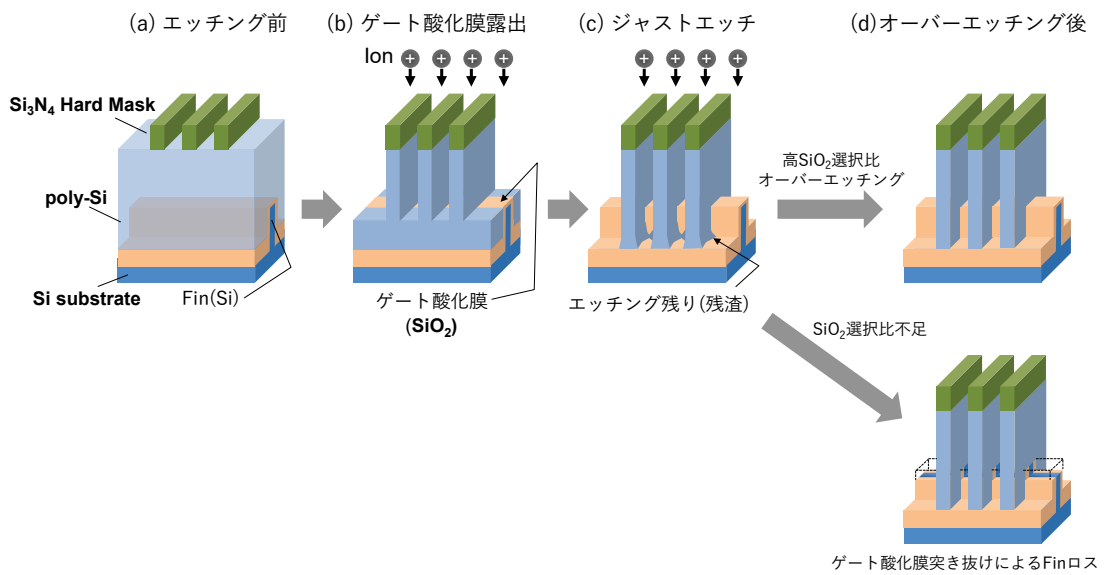


図 3-20 オーバーエッチングにおけるゲート酸化膜選択比の課題

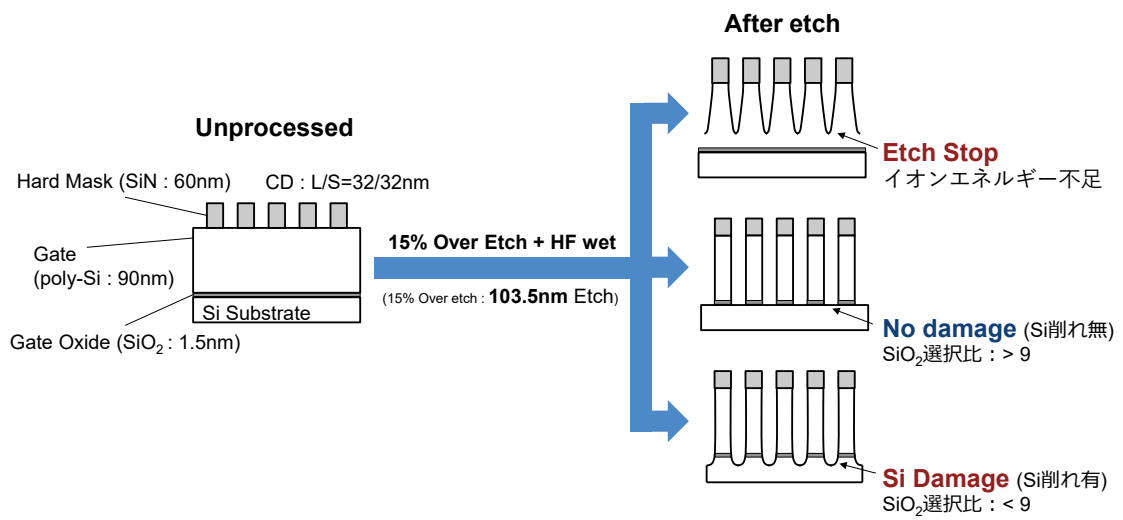


図 3-21 オーバーエッチング評価のゲートパターンサンプル構造及び評価手法

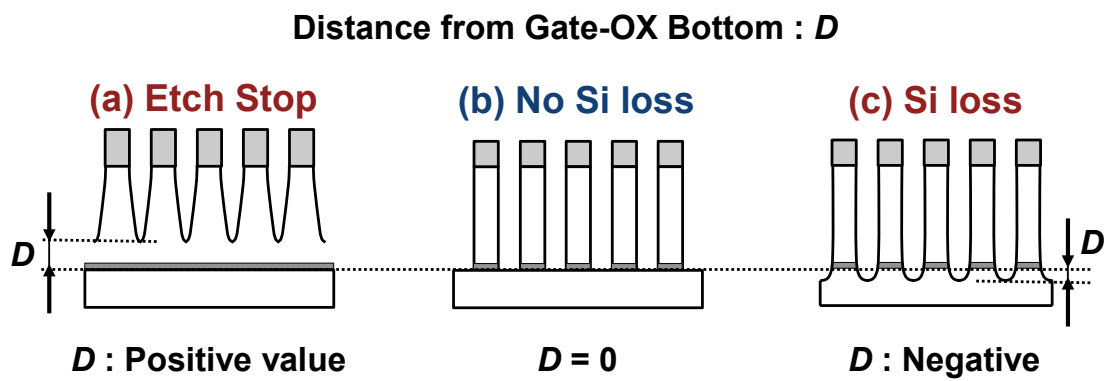


図 3-22 poly-Si ゲートエッチングでのエッチング残り量と Si 削れ量の測定方法



図 3-23 poly-Si ゲートエッチング形状の V_{pp} 依存性(15%オーバーエッチング)

表 3-1 poly-Si ゲートエッチングでのエッチング残り量と Si 削れ量

Distance from bottom D		Vpp (V)							
		160	200	250	300	350	450	600	700
RF Bias	CW	6.3	0.0	-12.8	-11.2	-16.8	-8.2	-	-
	TM	40.1	14.8	14.1	0.0	0.0	-6.9	-10.5	-8.2

- Etch Stop
- 高ゲート酸化膜選択比 (選択比 \geq 9)
- Si loss (ゲート酸化膜突抜け)

3.4. 参考文献

- 1) K. Tsujimoto, S. Tachi, K. Ninomiya, K. Suzuki, T. Kure, S. Okudaira, S. Nishimatsu., Extended Abstracts of the 18th Conference on Solid State Devices and Materials, 1986, p. 229.
- 2) N. Kofuji, K. Tsujimoto and T. Mizutani., Proc. Dry Process Symp., 1995, p.39.
- 3) T. Ono, H. Miyazaki, T. Mizutani, Y. Goto, T. Kure, Jpn. J. Appl. Phys., 38, 5292 (1999).
- 4) M. Matsui and K. Kuwahara, Jpn. J. Appl. Phys. 57 06JB01 (2018)
- 5) T. Ono, T. Mizutani, Y. Goto, T. Kure, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 5003 (2000).
- 6) T. J. Dalton, J. C. Arnold, H. H. Sawin, S. Swan, and D. Corliss, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 8, 2395 (1993).
- 7) G. S. Oehrlein, J. F. Rembetski, and E. H. Payne, J. Vac. Sci. Technol. B8, 1199 (1990).
- 8) S. V. Nguyen, D. Dobuzinsky, S. R. Stiffler, and G. Chrisman: J. Electrochem. Soc. 138, 1112 (1991).
- 9) M. Mori, S. Irie, Y. Osano, K. Eriguchi, and K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A 39, 043002 (2021).
- 10) M. Izawa, M. Tanaka, N. Yasui, and M. Morimoto, ECS Transactions, 66 (4) 143 (2015).
- 11) COMSOL Multiphysics® (<https://comsol.com/>).
- 12) M. Matsui, M. Morimoto, N. Ikeda, and K. Yokogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 53 03DD04 (2014).
- 13) D. M. Manos and D. L. Flamm, Plasma Etching: An Introduction (Academic Press, New York, 1989) p. 104.
- 14) M. Izawa, R. Hamasaki, T. Yoshida and M. Kojima, Proc. Dry Proces Symp., 1997, p. 45.
- 15) M. Haass, M. Darnon, G. Cunge, and O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B33(3), 032203 (2015).

第4章 パルスプラズマを用いた poly-Si ゲートエッチング

4.1. 緒言

Fin 型電界効果トランジスタ (FinFET) に代表される 3 次元 (3D) トランジスタでは、より選択性の高いエッチングプロセスの必要性が高まっている^{1,2)}。Fin-FET のポリシリコン (poly-Si) ダミーゲートの形成には、Fin 上面の極めて薄い SiO₂ 層に対して高い異方性と選択性をもったエッチングが必要である。次世代 3D デバイスの作製に向けて、より選択的で異方性の高いエッチングを実現するために、日立ハイテックはパルスマイクロ波電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマと時間変調 (TM) バイアスを組み合わせたエッチング装置を開発した。Dual Time-Modulation システムを有しており、プラズマとウエハバイアスのパルス変調が可能である。周期的にパルス変調する高周波 (RF) バイアスをウエハに印加する TM バイアス方式^{3,4)}は、従来の連続波 (CW) バイアスよりも高い選択性と高い異方性を実現する有効な手法であった。この方法では、プラズマからのイオンの加速エネルギーはバイアス電力のピーク値で制御され、加速されるイオンのフラックスはバイアス電力の Duty Cycle で制御される。

一方、パルスプラズマに関しては、プラズマ生成のソースパワーの Duty Cycle、パルスプラズマの変調周波数、その他のエッチングパラメータを調整することにより、プラズマ特性を精密に変化させ、より選択性の高いエッチングを実証している^{5-7,10-12)}。例えば、フルオロカーボンプラズマ (CHF₃ など) を用いた高選択性 SiO₂ エッチングにおけるラジカル密度に及ぼすパルスプラズマの影響が報告されている^{10,11)}。これらの研究では、CF_x ラジカル密度は主にパルスプラズマの Duty Cycle によって制御された。また、チャージング¹³⁻¹⁵⁾ や紫外線照射 (UV) ダメージ¹⁶⁾ など、パルスプラズマによりプラズマダメージを低減する方法も報告されている¹⁷⁾。これらの先行研究にもかかわらず、プラズマエッチングの機構の複雑さゆえに、求められるエッチング性能を得るためのパラメータ設定の最適化は困難であった。パルスプラズマの制御パラメータの最適化手法を確立するためには、パルスプラズマ中のエッチングメカニズムを理解する必要がある。そのためには、パルスプラズマのエッチングパラメータとエッチング性能の関係を明らかにしなければならない。

前章の 3.4 節にて TM バイアスでのゲート酸化膜選択比と V_{pp} の関係を明らかにした。同じ実験をパルスプラズマに適用して行うことで、CW プラズマとパルスプラズマのゲート酸化膜選択比に対する効果を比較した。エッチングのガス及び処理圧力

は 3.4 節の TM バイアスでの実験と同じとした。エッチングガス流量は $\text{HBr}/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{CH}_4 = 200/3/59/1$ (ml/min), 圧力は 0.4 Pa である。ソースパワーは、CW マイクロ波、パルスマイクロ波とし、CW プラズマ、パルスプラズマを生成した。ウエハバイアスは CW プラズマ、パルスプラズマともに TM バイアスを用いた。TM バイアスの Duty Cycle は 20% である。Vpp は 160-700V で変化させた。マイクロ波パワーは CW マイクロ波の場合、800W と 400W を適用した。また CW マイクロ波に対しては TM バイアスを適用する STM モードを使用した。パルスプラズマ時にはパルスマイクロ波のピークパワーを 800W に設定し、Duty Cycle は 70%、50%、20% を用いた。パルスマイクロ波と TM バイアスをパルスの ON タイミングで同期させる DTM モードを使用した。

マイクロ波パワーの影響を確認するために CW プラズマにてマイクロ波パワーを 800W と 400W に設定し、オーバーエッチング形状の比較を行った。図 4-1 及び表 4-1 にエッチング形状とエッチング残り量及び Si ロスの評価結果を示す。表 4-1 の高ゲート酸化膜選択比の領域がゲート酸化膜突き抜けによる下地の Si 基板の損失(Si ロス)の発生しない Vpp 領域である。マイクロ波パワーが 800W、400W の場合では、Vpp に対するエッチング形状は同じ傾向が見られた。250V 以下の低 Vpp 領域ではイオンエネルギーが低いためエッチストップが発生している。300V-350V で高ゲート酸化膜比が得られた。また 450V-700V の高 Vpp 領域ではイオンエネルギーが高いため、ゲート酸化膜の突き抜けが引き起こされ、下地の Si ロスが発生した。マイクロ波パワーを 800W に対し 50% 下げた 400W としてもエッチング形状に有意差は見られなかった。これらの結果から、マイクロ波パワーでは SiO_2 選択比は変化しないことがわかった。

しかしながら、パルスプラズマでは大きな差がみられた。パルスプラズマにおいてマイクロ波ピークパワー：800W にて、Duty Cycle を 20%-100%(CW)とし、エッチング形状を確認した結果を図 4-2、形状測定結果を表 2 に示す。Duty Cycle=50%の条件(平均マイクロ波パワー:400W)下では高選択比領域は Vpp：200V-700V まで広がった。Duty Cycle=70%でも 250V-450V に拡大している。Duty Cycle=20%では Vpp：160V-450V となり、高ゲート酸化膜比領域が広がった。また Vpp：160V まで Vpp を下げてもエッチストップは発生しない結果となった。

パルスマイクロ波を用いることで低 Vpp 領域でのエッチストップは抑制された。加えて高 Vpp で高 SiO_2 選択比を得ることでゲート酸化膜の突き抜けを抑制し、Si ロスを防止することができている。パルスプラズマはゲート酸化膜選択性とエッチスト

ップのトレードオフを改善する効果を持つことがわかった。パルスプラズマにより供給されるデポは CW プラズマとは異なり、その特性がゲート酸化膜選択比の増加やエッチストップ抑制に関係していると考えられる。

このパルスプラズマの高ゲート酸化膜選択性エッチングのメカニズムを明らかにするために、プラズマ密度の指標となるイオン電流フラックス(Ion Current Flux : I_{cf})の測定を行った。また、ブランケットサンプル表面と poly-Si ゲートパターン底部に形成されたデポを X 線光電子分光法(XPS)で分析した。更にプラズマ発光解析(OES)により、パルスマイクロ波の Duty Cycle に対するラジカル種の変化を確認した。パルスマイクロ波の Duty Cycle がパターン底部のデポ厚さと組成に及ぼす影響を定量的に解析し、これらのパラメータがエッチング選択性に及ぼす影響を特定した。

4.2. 実験方法

ブランケットウエハとパターンウエハを用いたクーポンサンプル評価を実施した。SiO₂ 膜で覆われた 12 インチ Si ウエハをキャリアウエハとし、クーポンサンプルを貼り付け、エッチング処理を行った。

エッチングは 3.4 節及び 4.1 節のゲート酸化膜選択比評価のオーバーエッチング実験と同じ条件とし、HBr/O₂/Ar/CH₄= 200/3/59/1 (ml/min)、圧力は 0.4 Pa、ウエハバイアスは TM バイアスで Duty Cycle は 20% に設定した。マイクロ波をパルス変調しパルスプラズマを適用した。パルスプラズマの Duty Cycle は 20%-100%(CW)と変化させて実験を行った。

ブランケットウエハの実験ではキャリアウエハに、poly-Si ブランケットサンプルのクーポンと SiO₂ ブランケットサンプルのクーポンを貼り付け、パルスプラズマの Duty Cycle を変化させ、エッチングを行った。

パターンサンプル評価でのオーバーエッチング評価サンプル作製では、3.4 節及び 4.1 節のゲート酸化膜選択比評価と同様にオーバーエッチング率：15%にてエッチングを行った。ウエハバイアス有でのパターンサンプル評価は、プラズマエッチングでのパターン底へのデポの堆積やゲート酸化膜への影響を解析するために、フッ酸(HF) 洗浄無しで、エッチング完了後の状態のサンプルを作製した。

パターンの底部に堆積した膜厚と組成を調べるため、ウエハバイアスを印加せずにプラズマ処理したパターンサンプルも作製した。ウエハバイアス無しのサンプルは、次のように作製した。まず、パターンサンプルを 350V の V_{pp} でエッチングを実施。そのサンプルウエハを 0.5% フッ酸 (HF) に浸漬し、パターン底のゲート酸化膜を

除去し Si 表面とした。このサンプルをウエハバイアス無しでプラズマ中にて 60 秒間処理することでプラズマの反応生成物(プラズマデポ)をパターン溝底に堆積させ

エッチング後のサンプルを XPS (Thermo Fisher Scientific 社製: Theta Probe)にて測定した。モノクロメータ付き X 線源($Al K\alpha$)を使用し、X 線の照射領域は $400\mu m$ である。ブランケットサンプルは取り出し角 17° の条件で測定した。パターンサンプルのクーポン評価では、 $2\times 2\text{ cm}^2$ のクーポンサンプル全面に L/S パターンが形成されており、X 線の照射領域全体の平均情報を測定することができる。

パターンサンプルの XPS 分析では、パターンの底部に形成された反応層の組成を、光電子を検出するために 2 つの異なる方向からとられた 2 つの測定値から計算した。図 4-3 に示すように一方はゲート L/S パターンに平行な方向、もう一方は垂直な方向である。図 4-3(a)に示したように、パターン底から放出された光電子がパターン側壁で遮蔽されずに検出器で検出できる方向($\phi = 0^\circ$)にサンプルの方向をセットして測定する。このとき検出器には、パターン底から放出された光電子とマスクから放出された光電子の両方が到達する。次に、図 4-3(b)のようにサンプルを面内で 90° 回転させて($\phi = 90^\circ$)、マスクから放出された光電子のみが検出されるようにして測定する。 $\phi = 90^\circ$ のときに、パターン側壁の信号が出来るだけ入らないようにするために、光電子の取り出し角度は 17° と比較的浅い角度に設定した。これらの測定結果からそれぞれの面内角度での組成を算出した後、 $\phi = 0^\circ$ での測定から得られたマスク表面とパターン底とを合わせた組成情報から、 $\phi = 90^\circ$ での測定結果から得られたマスク表面の組成情報を差し引くことによって、パターン底の組成を求めた。

4.3. 結果と考察

4.3.1. イオン電流フラックス測定

パルスマイクロ波でのプラズマへの効果を確認するためにイオン電流フラックス (I_{cf}) の測定を行った。放電条件は poly-Si のオーバーエッチング評価条件と同条件とした。時間平均した I_{cf} のマイクロ波パワー依存性を図 4-5 に示す。マイクロ波パワーを 500W-800W に変化させても I_{cf} の変化は少なく、Duty Cycle によらず、マイクロ波パワーに対し、15%以下の変動幅となった。CW マイクロ波では $0.79\text{-}0.83\text{mA/cm}^2$ の変動幅となり、マイクロ波パワーでのイオンフラックス調整ウィンドウは小さい。マイクロ波パワーではプラズマ密度を大きく調整することはできない。

しかしながら、Duty Cycle を変化させることで、 I_{cf} を大きく変更できることがわかった。例えば、マイクロ波: 800W では Duty Cycle:20-50%で I_{cf} は 0.23-

0.83mA/cm² まで調整が可能である。マイクロ波：800W での I_{cf} からプラズマ密度を見積り、Duty Cycle との関係を表したものを図 4-6 に示す。Duty Cycle の調整により、プラズマ密度が 0.8-2.9($\times 10^{10}/\text{cm}^3$)の範囲で変化することができる。これら結果から、プラズマ密度はマイクロ波パワーに対する依存性は少なく、Duty Cycle の調整でプラズマ密度を調整できることを確認した。

パルスプラズマのオン-オフに対する I_{cf} の挙動を時間分解測定により調査した。マイクロ波パワーはピークパワーで 800W とした。 I_{cf} の時間分解測定結果を図 4-7 に示す。CW、Duty Cycle：20%，50%では、マイクロ波パワーのオン期間中はともにマイクロ波出力：800W であるが、オン期間の I_{cf} は Duty Cycle で異なっており、Duty Cycle を下げることで、オン期間の I_{cf} を低くすることができる。オフ期間の I_{cf} も同様に Duty Cycle に依存しており、Duty Cycle が低いほど、 I_{cf} は低くなっている。 I_{cf} から導出されるオン時間のピークのプラズマ密度は $1.3\text{-}2.9 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ 程度であった。 I_{cf} の時間分解測定の結果から Duty Cycle を下げることでオン期間及びオフ期間のプラズマ密度を下げるができることがわかった。

これらの結果から、図 4-1 及び表 4-1 で示した CW マイクロ波パワーが 400W と 800W でパターン形状に差が無い結果となったのは、CW マイクロ波パワーの変更ではプラズマ密度の変わらず、エッチング時のプラズマ状態に差が無いことが要因と考えられる。

4.3.2. ブランケットサンプルの解析

ブランケットサンプルのエッチングレートについて、パルスマイクロ波の Duty Cycle 依存性を図 4-8 に示す。図 4-8(a)は poly-Si、図 4-8(b)は SiO₂ のエッチレート測定結果である。CWプラズマは Duty Cycle：100%として表す。V_{pp} は 200V、350V、450V と変化させた。ブランケットサンプルでは、poly-Si エッチングレートは Duty Cycle の増加とともに増加した。パターンサンプルでは、CW プラズマのマイクロ波：800W で V_{pp} が 200V のときにエッチストップが発生（図 4-1）しており、ブランケットウエハとパターンウエハで異なる結果となった。また図 4-9 に示すように、poly-Si のエッチングレートは、時間平均した I_{cf} に依存した。 I_{cf} はプラズマ密度の指標になることから、Duty Cycle 調整によるプラズマ密度の変化で poly-Si エッチレートが決定されると考えられる。

一方、SiO₂ エッチングレートはすべての Duty Cycle で約 1nm/min 以下に抑制されていることがわかった。SiO₂ エッチングレートは I_{cf} 増減の影響を受けていない。また V_{pp} が高いほど SiO₂ エッチングレートは高くなっており、イオンフラックス値

に関係なく、イオンエネルギーにより決定されていた。

エッチング中の poly-Si 表面と SiO₂ 表面の違いを調べるため、ブランケットサンプルの poly-Si と SiO₂ サンプルを XPS で分析した。poly-Si と SiO₂ ブランケットサンプルをエッチングした後の表面の XPS スペクトルの例を図 4-10 に示す。パルスプラズマの Duty Cycle は 20% で、V_{pp} は 350V の条件を適用した結果である。poly-Si と SiO₂ とともに Si 2p、O 1s、C 1s、Br 2p のスペクトルにピークが見られた。poly-Si ブランケットサンプル表面では Si、O、C、Br 成分をもった層が形成されていることがわかった。Si 2p に見られる 2 つのピークは poly-Si ウエハの Si 成分と表面反応に形成された SiBr_xO_x 層¹⁸⁾ のものと考えられる。poly-Si 上の Br 成分は SiO₂ 上と比較し、小さくなった。これは poly-Si 上では Br はエッチング反応により消費され、表面に残らないためである。SiO₂ ブランケットサンプル表面にも Si、O、C、Br 成分を持った層が形成されている。Si、O は SiO₂ の成分であり、C、Br がプラズマから供給され、表面に堆積している。

SiO₂ ブランケットサンプル表面の C と Br の原子濃度比を、XPS の角度分解測定により評価した結果を図 4-11 に示す。パルスプラズマでエッチングされた SiO₂ サンプル上の C と Br の原子濃度比は、CW プラズマでエッチングされたものより大きい。この取り出し角依存性から、角度が小さくなるほど C 比率が高まっており、Br 原子は数ナノメートルの深さに分布しているのに対し、C 原子はサンプルの最表面に分布していることがわかった。C 成分は CH₄ ガスから生成されているため、再表面の層は CH_x によるものと言える。よって SiO₂ 上には CH_x および Br が堆積している。また poly-Si 上では O が検出されていることから、poly-Si 上に SiBr_xO_x 層が形成され、表面に CH_x、Br が堆積していることがわかった。これらの結果から、図 4-12 に示すように Si 及び SiO_x 上の最表面に CH 膜が形成され、その下に SiBr_xO_x 層が作られると考えられる。

それぞれの元素濃度から、CH 膜厚、C/Br、poly-Si 上に形成された SiBr_xO_x 膜厚を算出した。poly-Si と SiO₂ 表面に形成された CH 層の厚さの Duty Cycle 依存性をそれぞれ図 4-13(a)、4-13(b) に示す。CH 層の厚さは、下層の poly-Si または SiO₂ 層から放出される Si 2p 光電子の強度のリファレンス信号に対する減衰量から見積もった^{19,20)}。CH 層はポリマー(PET)の密度で膜密度は一定とし見積もりを実施。CH 層中の Si 2p 光電子の脱出深さは 3.0 nm と仮定した²¹⁻²³⁾。poly-Si 表面では、CH 層の厚さは 0.3 nm でほぼ一定であったが、SiO₂ 上での CH 層の厚さは poly-Si 上より厚く、0.4 nm~0.7 nm 程度であり、Duty Cycle の低下とともにその厚さは増加し

た。

poly-Si 表面の CH 層が SiO₂ 表面よりも薄かったのは、以下の要因による。Br イオンなどのイオンを poly-Si 表面に照射すると、poly-Si は容易にエッチングされ、SiBr₄ などの反応生成物が形成される。CH_x ラジカルは、poly-Si 表面で poly-Si のエッチングが進行しているため、付着しにくいと考えられる。一方、SiO₂ 表面の CH 層は poly-Si 表面と比較し厚くなった。これは、SiO₂ が Br イオンやラジカルとの反応性が低く、結合強度の観点から安定であると考えられるため、すなわち、Si-O の結合強度が Si-Br の結合強度よりもはるかに高いためである²²⁾。また、SiO₂ 上に CH 層が厚く形成されることで、SiO₂ 表面へのイオン衝撃が抑制される。また、より厚い CH 層の形成は、CH 層と SiO₂ の界面への Br 供給量を減少させることにより、SiO₂ がエッチングされることを防ぐ。下層の Si 層のエッチングを抑制するポリマー層の同様の役割は、C₄F₈/Ar/O₂ ガスを用いた他の研究でもすでに報告されている^{19,20,24)}。

XPS 結果から算出した C と Br の原子濃度比について poly-Si 上の濃度比を図 4-14(a)、SiO₂ 上の濃度比を図 4-14(b)に示す。poly-Si 表面の C/Br 比は、Br の原子濃度が 1at%未満であったため、測定誤差によりばらついた。Br フラックスの大部分は SiBr₄ などの反応生成物を形成しエッチング反応により容易に消費されてしまうため、poly-Si 表面に残存しない。よって、poly-Si 上では非常に Br 濃度が非常に低くなるため、Duty Cycle 依存性は見られなかった。SiO₂ 表面の C/Br 比は、Duty Cycle の低下とともに増加した。SiO₂ は Br ラジカルとの反応性が低いため、SiO₂ 表面の C/Br 比の変化は、プラズマから供給される CH_x と Br のフラックス比で決定されることが考えられる。すなわち、SiO₂ 表面の C/Br 比の変化はプラズマから供給される CH_x と Br のフラックス比を表すと言える。よって、この結果から、Duty Cycle を下げることで、poly-Si のエッチングを抑制する CH_x フラックスと poly-Si のエッチャントである Br フラックスの比率(C/Br 比)を増加することができる。図 4-15 に poly-Si エッチングレートと SiO₂ 表面の C/Br 原子濃度比の相関を示す。

図 4-15 に poly-Si エッチングレートと SiO₂ 表面の C/Br 原子濃度比の相関を示す。SiO₂ 表面の C/Br 原子濃度比が減少するにつれて、poly-Si エッチングレートは増加した。この結果は、CH_x フラックスと Br フラックスの比が小さくなるにつれて、poly-Si エッチングレートが増加することを示している。図 4-7 に示す I_{cf} の変化に関しても、poly-Si エッチングレートはイオンフラックスに依存した。従って、poly-Si エッチングレートは、反応エネルギーを供給するイオンフラックスと、Si のエッ

チャントとして機能する Br フラックスに依存している。一方、poly-Si 上では前述のように Br はエッチング反応により消費され、表面に残らない。

図 4-16 に poly-Si 表面に形成された SiBr_xO_y 層の厚さの Duty Cycle 依存性を示す。 SiBr_xO_y 層の厚さは、Si 2p スペクトルの Si-Si および Si-O 光電子強度から計算した²⁵⁾。 SiBr_xO_y 層の厚さは、すべての Duty Cycle でほぼ一定であった (0.5~0.6 nm)。また、すべての Vpp 条件下で一定であった。

以上の実験結果から、図 4-17 に示すようにブランケットサンプルのエッチングメカニズムを表面反応層の形成という観点から検討した。イオンエネルギーと反応深さを関連付けるために、poly-Si 中の Br イオンの投影飛程を推定した。これは、poly-Si エッチングが主に Br のイオンとラジカルとの反応で進行するためである。典型的なイオンエネルギーは Vpp に等しいとした。Ziegler, Biersack, and Littmark によって提案されたモデル(ZBL モデル)を用いた投影飛程の計算方法²⁶⁾によると、エネルギー200 eV と 450 eV における Si 中の Br イオンの投影飛程は、それぞれ 1.0 nm と 1.6 nm と計算された。Si 表面では、CH 層の厚さはわずか 0.3 nm であった。この CH 層は、200~450eV の Vpp 範囲において、poly-Si がエッチングされるのを防ぐには厚さが不十分である。よってイオンは CH 層を通過する。CH 層の下には、 SiBr_xO_y 層が 0.5~0.6nm の範囲で形成された。これは、イオン衝撃によって生成された反応層である。 SiBr_xO_y 層の厚さは Br イオンの投影飛程よりも小さいため、プラズマから照射された Br イオンは poly-Si と反応して表面から脱離する。HBr/O₂ プラズマ中の H イオンは、イオン衝撃によって Si に深い Si 変質層を生成することが報告されている^{28,29)}。したがって、観察された SiBr_xO_y 層は、酸化された Si 変質層であり、その深さは H イオンの範囲によって決定される。一方、SiO₂ サンプルはほとんどエッチングされなかった。これは、SiO₂ が Br イオンとの反応性が低いためであり、Si-O の結合エネルギーは Si-Br の結合エネルギーよりもはるかに高いからである。さらに、SiO₂ 上に形成された厚い CH 層も SiO₂ のエッチングを抑制する。CH 層は SiO₂ の界面への Br 供給量を減少させ、SiO₂ をイオン衝撃から保護することで、SiO₂ エッチングを抑制する。

4.3.3. poly-Si ゲートパターンサンプルの解析

4.1 節のオーバーエッチング評価に用いたパターンサンプルでの poly-Si エッチングレートを図 4-18 に示す。Vpp が 350V と 450V の場合、Duty Cycle の増加に伴い、poly-Si エッチングレートは増加した。しかし、Vpp : 200V でのエッチングレ

ートは、Duty Cycle : 50%を超えると飽和した。これはエッチングストップの発生を示している。CW プラズマの場合、 V_{pp} : 200V でエッチングストップが発生したが、ブランケットサンプルの poly-Si サンプルでは、図 4-8 で示したようにエッチングレートが上昇した。ブランケットサンプルとパターンサンプルのエッチングレートの違いを調べるため、パターンの底部に形成された反応層を XPS で分析した。パターン底部の組成は、図 4-3 に示す 2 つの測定値から算出した。マスク面から放出された光電子は垂直セットアップで検出し、マスク面と底面から放出された光電子は平行セットアップで検出した。底面からのシグナルは、垂直セットアップで得られた XPS シグナルから平行セットアップで得られたシグナルを差し引くことで求めた。マスク表面からのシグナルと底面からのシグナルの比は、N がマスクにのみ存在すると仮定して、N 原子濃度から推定した。CH 層および $SiBr_xO_y$ 層の厚さは、ブランケットサンプル上に形成された層の厚さと同様の手法を使い、底面からの信号を用いて算出した。

パターンサンプルでの CH 層膜厚の Duty Cycle 依存性を図 4-19 に示す。パターン底部の CH 層膜厚を図 4-19 (a) に、 Si_3N_4 マスク上の CH 層膜厚を図 4-19 (b) に示す。 Si_3N_4 マスク上の CH 層は、図 4-13 (b) に示したブランケット SiO_2 表面上の CH 層よりも比較的薄かった。これは、CH 層の一部が Si_3N_4 マスクに含まれる N と反応して除去され、HCN などの生成物を形成したためである。ウエハバイアスを印加した場合、パターン底部の CH 層は、Duty Cycle : 20% で相対的に薄くなった。 V_{pp} : 200V の場合では、Duty Cycle : 70% 以上でパターン底部の CH 層は他の条件より厚くなった。この結果から図 4-2 に示す低 V_{pp} 領域でのエッチストップは過剰な CH 膜の堆積によって引き起こされていることがわかった。

ウエハバイアスを印加しなかった場合、パターン底部の CH 層厚は Duty Cycle を下げることで増加した。一方、 Si_3N_4 マスク上の CH 層の厚さは Duty Cycle に依らずほぼ一定であった。パターン底部の CH 層形成と Si_3N_4 マスク上の CH 層形成の違いは、 CH_4 ガスの解離がマイクロ波プラズマの Duty Cycle の増加によって促進されたことを示唆している。解離度の高い CH_x ラジカルや C ラジカルは、ラジカルのダングリングボンドが多いため、側壁上部に付着しやすい。そのため、パターン底部の CH 層は、高 Duty Cycle では薄くなった。低 Duty Cycle でウエハバイアスを印加せずに形成された CH 層は低解離ラジカルから形成されるため、H リッチになると考えられる。しかし、XPS 分析で得られた C 1s スペクトルでは C-H 結合のシグナルと C-C 結合のシグナルの分離が困難であった。低 Duty Cycle による低解離プラズマ

で生成された厚い H リッチ CH 層は、ウエハバイアスを印加した場合には、イオン照射の効果により薄くなった。高 Duty Cycle で形成された C リッチ CH 層は、イオン照射がある状態でも厚くなった。これは C リッチ CH 層では、解離度が高いラジカルが堆積していることやイオン照射の影響でダングリングボンドが多く存在し、ラジカルが CH 層に付着しやすい状態になったためと考えられる。

Duty Cycle によるパルスプラズマの制御の解離への影響と CH 層形成の関係を明らかにするために、同プラズマ条件下で CH、C₂、Br の発光を測定した。発光強度比のパルスプラズマの Duty Cycle 依存性を図 4-20 に示す。観測された発光スペクトルは、CH : 431 nm (A2Δ → X2Π)、C₂ : 517nm (d³Π_g → a³Π_u)、Br : 533nm (5p' ¹F₃ → 5s' D₂[°]) である。CH と C₂ の発光強度比は、Duty Cycle の低下とともに増加した。この結果は、Duty Cycle を下げることで CH₄ ガスの解離を抑制できることを示している。CH/Br 比率も Duty Cycle の低下とともに増加した。ウエハバイアスが無い場合のパターン底部の CH 層膜厚と同様の变化となっている。

CH₄ ガスの解離の指標となる CH/C₂ 比と、ウエハバイアス無しでのパターン底の CH 膜厚の関係を図 4-21 に示す。ウエハバイアスを印加しない場合、CH 膜厚はプラズマから供給された反応生成物の堆積である。解離が低く CH 比率が高くなるほど、CH 膜厚が厚くなっている。

高解離の CH_x ラジカルはダングリングボンドが多いため付着係数が高く、パターン側壁に付着する。低解離の CH_x ラジカルはダングリングボンドが少ないため付着係数が低く、パターン底部へ輸送されやすいと考えられる。発光測定の結果から Duty Cycle の低下により CH 層膜厚が増加するのは、低解離の CH_x ラジカルが生成され、パターン底部に堆積するためと考えられる。

CW プラズマでの poly-Si パターン上の CH 層形成のモデル図を図 4-22(a)に、パルスプラズマの場合を図 4-22 (b)に示す。CW プラズマでは解離が高く、解離度の高い CH_x ラジカルや C ラジカルのような付着係数の高いラジカルが多く生成され、それらはパターン上部付着し、消費される。そのため、パターン底部の CH 層は薄くなる。一方、パルスプラズマでは Duty Cycle により解離が制御可能であり、低解離で付着係数の低い CH_x ラジカルを多く生成することで、パターン底部の堆積を増やすことができる。HBr/O₂/Ar/CH₄ プラズマにおいて、プラズマ解離がパルスプラズマの Duty Cycle によって制御されることを確認した。プラズマ解離を制御する効果は、CF₄/H₂ プラズマの誘導結合プラズマを用いた別の研究でも報告されている³⁰⁾。

発光データとの比較のために C/Br 原子組成比の Duty Cycle 依存性を確認した。

パターン底部での結果を図 4-23(a)に、 Si_3N_4 マスク上の結果を図 4-23(b)に示す。 V_{pp} が 200V の場合、Duty Cycle が 70% および 100% における底部の C/Br 濃度比は相対的に高かった。一方、 Si_3N_4 マスク上の C/Br 濃度比は、同じ条件下で低かった。 $V_{pp} : 200\text{V}$ で Duty Cycle : 70%、100% の条件下ではエッチストップが発生している。このことから、これらの結果は、エッチストップ時にパターンの底部に C リッチ CH 層が形成されたことに起因することを示している。

図 4-18(a)に示すように、CH 層が厚く形成されたのは、高 Duty Cycle による高解離 CH_4 プラズマで C リッチ CH 層が形成されたためと考えられる。ウエハバイアスを印加せずに CH 層を形成した場合、Duty Cycle を低くすると C/Br 濃度比は増加した。一方、 Si_3N_4 マスク上の C/Br 濃度比は、ウエハバイアスをかけずに Duty Cycle を下げるとわずかに上昇した。ウエハバイアスを印加せずに形成された CH 層の C/Br 原子濃度比の変化は、プラズマからの CH_x および Br ラジカルの密度変化に依存する。 CH_x ラジカルは堆積により poly-Si のエッチングを抑制し、Br ラジカルは poly-Si のエッチャントとなる。パターン底部において、この堆積とエッチャントの比率である C/Br 濃度比はパルスプラズマの Duty Cycle を低くすることで増加させることができることを示している。 CH_x ラジカルと Br ラジカルの比の変化は、図 4-20 に示すように、CH と Br の発光強度によって確認された。Duty Cycle を減少させることで CH の発光強度と Br の発光強度の比は、増加する傾向を示した。この結果から、 V_{pp} 450V のパルスプラズマでゲート酸化膜突き抜けが抑制できたのは、低 Duty Cycle で C/Br 濃度比の高い CH 層が形成されたことが要因であることを示している。

パルスプラズマでの解離によりパターン底部の CH 層の成分が制御されていることを確認するために、図 4-19 の CH 層膜厚、図 4-23 の C/Br 比と図 4-20 の発光強度の挙動について相関係数を導出した。CH/ C_2 発光比と C/Br 比は相関係数：0.97 となった。CH/ C_2 発光比と CH 層膜厚は相関係数：0.95、CH/Br 発光比と C/Br 比は相関係数：0.96 となり、いずれも強い相関を示した。このことからプラズマの解離によりパターン底部の膜成分及び膜厚が決定されていることがわかる。

ゲート酸化膜突き抜けによる Si ロス防止に対する反応層の厚さの影響を調べるため、CH 層下の SiBr_xO_y 層の厚さを算出した。パターン底部に形成された SiBr_xO_y 層の厚さの Duty Cycle 依存性を図 4-24 に示す。ウエハバイアス無しで形成された SiBr_xO_y 層の厚さは、Duty Cycle が増加するにつれてわずかに増加した。 SiBr_xO_y 層がウエハバイアスなしのプラズマ処理によって形成されたのは、元の SiO_2 層が HF

処理によって除去されたサンプルを用いているため未処理時にはパターン底が Si 基板であったためである。ウエハバイアスを印加した場合、プラズマによって形成された SiBr_xO_y 層の厚さと、その下の SiO_2 層の厚さをあわせた合計膜厚を SiBr_xO_y 層として測定した結果になっていると考えられる。 SiBr_xO_y 層の一部は、 SiBr_4 などのエッチング反応生成物の堆積によって形成された可能性がある。プラズマ中の SiBr_x 反応生成物量は、poly-Si エッチングレートとウエハ上の開口面積(被エッチング面積)によって変化する。本実験ではブランケットサンプルもパターンサンプルも同様に SiBr_xO_y 層の厚さは Duty Cycle の増加によるエッチレート増価に依存せず、開口面積の効果は少ない結果となった。これは、パターンサンプルの開口面積とブランケットサンプルの開口面積の差が小さく、パターンサンプルの開口面積は約 80%、ブランケットサンプル化サンプルの開口面積は 100%であったためである。

Duty Cycle70%以上で形成された SiBr_xO_y 層は、450V の V_{pp} を印加すると相対的に薄くなった。Duty Cycle70%以上で 450V の V_{pp} ではゲート酸化膜突き抜けによる Si ロスが発生していることから、この結果は、パターン底部で SiBr_xO_y 層がわずかにエッチングされたことを示している。前述の ZBL モデルによる投影飛程の計算方法によれば、エネルギー350Vと450Vにおける Si 中の Br イオンの投影飛程は、それぞれ 1.4nm と 1.6nm と計算された。CH 層と SiBr_xO_y 層の合計厚さである反応層の厚さは、 V_{pp} が 350V のエネルギーで厚さ 1.9~2.3 nm 程度、450V のエネルギーで 1.6~2.0 nm 程度であり、Br イオンの投影飛程と同等の量である。Duty Cycle が高く C/Br が低い、すなわち Br 比率がより高い CH 膜がプラズマから供給され、CH 膜中の Br がイオン衝撃によりゲート酸化膜中の Si 成分と反応することでゲート酸化膜付け抜けを引き起こすと考えられる。これらの結果から、反応層の厚さがプラズマからのイオンの投影飛程と同等である場合、ゲート酸化膜突き抜けは、低 Duty Cycle で高 C/Br 比の CH 層をパターン底に形成により抑制可能であると考えられる。

以上のパターンサンプル評価結果から得られたパターン底表面モデルを図 4-25 に示す。

Duty Cycle : 70%以上で、且つ、 V_{pp} : 200 V の場合には、過剰な CH 膜が形成されてエッチストップが発生している。高解離により生成され、ウエハバイアスが印加された CH 膜は多くのダングリングボンドを含んでおり、膜厚が厚くなりやすい。 V_{pp} : 200 V ではスパッタレートが低く、膜厚は減少しない。そのため 0.7-0.8nm 程度の厚い CH 膜が形成される。この厚い CH 膜がイオン衝撃の緩衝層となり、エッチ

ング反応が阻害する。そのため、エッチングが進行せず、エッチストップを生じる。Vpp が 350~450 V のウエハバイアスを印加でも、0.5~0.6 nm 程度に CH 膜が厚くなっている。Vpp が 350 V では、ゲート酸化膜突き抜けを起こさないが、Vpp: 450 V ではイオンエネルギーが高いため突き抜けを引き起こす。これは高エネルギーのイオン衝撃による Br フラックスと SiO₂ 膜の反応により、SiBr_x を形成してゲート酸化膜がエッチングするためである。また、CH/C₂ 発光比が相対的に低いことから、CH₄ ガスが高解離となっているといえる。高解離ラジカルにより形成された層にウエハバイアスが加わることで、CH 膜内にダングリングボンドをもった C 成分が多く存在しており、SiO₂ との反応で CO_x を形成³¹⁾することも、ゲート酸化膜(SiO₂)エッチングを進行させる要因となる。

Duty Cycle : 50%では、ウエハバイアス印加無しでは CH 膜厚が 0.4 nm 程度であったのに対して、ウエハバイアスを印加すると 0.6 nm 程度に CH 膜が厚くなっている。これは、Duty Cycle : 70%以上と同様にイオン照射によって CH 膜内に C の吸着サイトが増えて CH 膜が増加するからである。この SiO₂ 上の CH 膜がイオンエネルギーやラジカルフラックスの保護膜となって、SiO₂ エッチングを阻害していると考えられる。また CH 膜の C/Br が高 Duty Cycle 時より低いため、また CH₄ ガスの解離も高 Duty Cycle 時より低いため、SiO₂ 表面のとの反応性は相対的に低い。

Duty Cycle : 20%では、ウエハバイアス印加無しでは CH 膜厚が 0.6 nm 程度であったのに対して、ウエハバイアスを印加すると 0.4 nm 程度に薄くなることが分かった。低解離であるため、CH 膜厚の成長は生じない。また、低解離のプラズマによりパターン底に堆積する CH 膜はイオン照射によってエッチングされやすい膜質であるといえる。CH 膜厚は Duty Cycle が 70%以上の場合より薄いにも関わらず、ゲート酸化膜突き抜けが抑制され高選択比となっているのは CH 膜の C/Br が低く、且つダングリングボンドを持つ C 成分が少ないことから、Br や C と SiO₂ の反応が少ないためである。高 Duty Cycle 時に比べ、CH 膜厚が薄いにもかかわらず、高ゲート酸化膜選択比となるのは、解離が低いことで SiO₂ に対し反応性の低い CH 膜がイオンエネルギーの緩衝層として SiO₂ 上に形成されているためである。

4.4. 結論

パルスプラズマを用いたエッチング装置にて HBr/O₂/Ar/CH₄ プラズマによる poly-Si ゲートエッチングのゲート酸化膜選択性を評価した。Vpp を変化させ、CW プラズマとパルスプラズマでのエッチング形状を測定した。その結果、パルスプラズ

マを適用することでゲート酸化膜選択比を向上し、CW プラズマ使用時より高いイオンエネルギーでもゲート酸化膜気抜けによる Si ロスを抑制できることがわかった。また低いイオンエネルギーにおいてもパルスプラズマ適用によりエッチングストップを改善できる結果となった。パルスプラズマによるエッチストップ抑制や高選択比のメカニズムを明らかにするため、プラズマパラメータ測定や表面分析を用いた研究を行った。

I_{cf} 測定の結果から、プラズマ密度はマイクロ波パワーにより変化しないが、Duty Cycle により調整可能であることがわかった。

ブランケットサンプルの poly-Si および SiO_2 サンプル上に形成された表面反応層と、エッチングされたパターンサンプルの底部に形成された表面反応層を XPS で分析した。XPS の結果は、ブランケットサンプルの poly-Si 表面には $SiBr_xO_y$ 層が形成され、その上に薄い CH 膜が形成されていた。一方、 SiO_2 表面では厚い CH 層が形成されていた。poly-Si 上の CH 層は薄く、イオン衝撃は poly-Si エッチングを促進する。より厚い CH 層は SiO_2 をイオン衝撃から保護し、また CH 層と SiO_2 の界面への Br フラックスの供給を妨げることで SiO_2 のエッチングを抑制する。ウエハ表面上に形成される CH 膜厚の差がエッチング選択比を作り出している。

ブランケット SiO_2 上の反応層の C/Br 濃度比は、パルスプラズマの Duty Cycle が下げることで増加した。この C/Br 濃度比の変化は、poly-Si のエッチングを抑制する CH_x フラックスと、poly-Si のエッチャントである Br フラックスの比率が、Duty Cycle の増加に伴って減少したことを示している。その結果、poly-Si のエッチング速度は Duty Cycle の増加とともに増加した。使用したガスケミストリでは Br がエッチングレートを決定することがわかった。

パターン底部の反応層形成は、パルスプラズマの Duty Cycle によって制御できることがわかった。ウエハバイアスを印加せずに CH 層を形成した場合、パターン底部の CH 層の厚さは、Duty Cycle が低下するにつれて増加した。この結果は、 CH_4 ガスの解離がパルスプラズマの Duty Cycle を下げることによって抑制されたことを示唆している。解離度の高い CH_x ラジカルは側壁上部に付着しやすいため、高 Duty Cycle ではプラズマ供給により形成される CH 層が薄くなる。しかしながら、ウエハバイアス印加の場合には、CH 層の厚さは異なる傾向をとる。

Duty Cycle が 50%-100% の場合には、CH 層はウエハバイアス印加無し時より厚くなる。これは高解離ラジカルにより生成される CH 膜にウエハバイアスが加わることでダングリングボンド形成が進み、膜厚が厚く成長するためである。Vpp :

200V で Duty Cycle が 70%-100%ではエッチストップを発生するが、これは CH 膜が厚くなり、エッチングが阻害されたためである。Duty Cycle : 20%では、解離が相対的に低く、膜厚は厚くならず、ウエハバイアスが印加されない場合よりも薄くなる。

CH 膜の C/Br の測定をおこなった。ウエハバイアスが印加されていない場合、すなわちプラズマ供給の CH 膜の C/Br 比は Duty Cycle が低いほど、高くなった。CH 膜中の Br 比率は Duty Cycle が高いほど、高くなる。

Vpp : 450V では、CW プラズマは CH 膜厚 : $\sim 0.5\text{nm}$ でゲート酸化膜突き抜けによる Si ロスが発生したが、パルスプラズマの Duty Cycle : 20%では CH 膜厚 : $\sim 0.4\text{nm}$ であったが、Si ロスは発生していない。よって CH 膜厚だけでなく、CH 膜の C/Br 比やダングリングボンドを持った C 成分が SiO_2 エッチング抑制に影響を与えていると言える。CW プラズマでは解離度が高く、Br 比率も高いプラズマとなる。CH 膜には相対的に高い比率の Br が含まれ、ダングリングボンドを持った C も多いことから、イオン衝撃により SiO_2 と反応し、 SiBr_x 、 CO_x を生成し SiO_2 エッチングが生じる。パルスプラズマでは、CW プラズマに比べ C/Br 比を高くでき、 CH_4 の解離抑制により、反応性の高い C 成分を減らす CH/C 比を高めることができる。このため、 SiO_2 表面に対し反応性の低い CH 層を供給できる。よって CH 層はイオン衝撃の緩衝層として働き、ゲート酸化膜選択比を向上させる。

パルスプラズマは Duty Cycle 調整により、プラズマ密度を調整し、ガス解離を制御する。これにより、パターン底の堆積層のゲート酸化膜に対する反応性を変化させ、選択比向上を可能にすることがわかった。

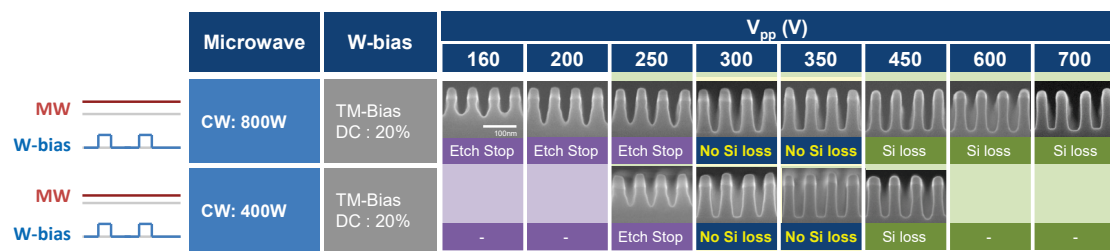


図 4-1 オーバーエッチング形状のマイクロ波パワー依存性

Distance from bottom <i>D</i>		Vpp (V)							
		160	200	250	300	350	450	600	700
CW Microwave Power (W)	800	40.1	14.8	14.1	0.0	0.0	-6.9	-10.5	-8.2
	400	-	-	38.2	0.0	0.0	-10.2	-	-

	Etch Stop
	高ゲート酸化膜選択比 (選択比 \geq 9)
	Si loss (ゲート酸化膜突抜け)

表 4-1 エッチング残り量と Si ロス量のマイクロ波パワー依存性

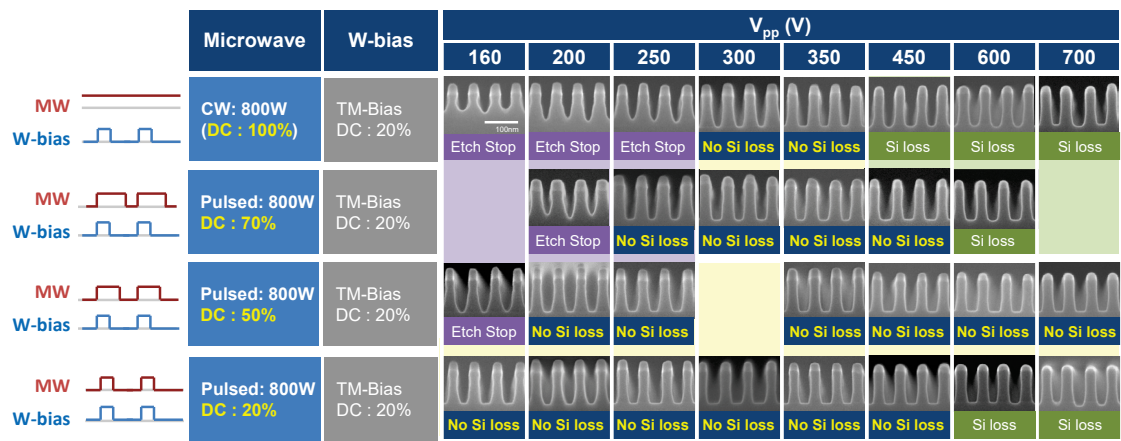


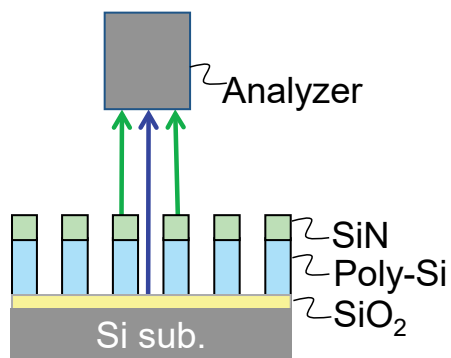
図 4-2 オーバーエッチング形状のパルスプラズマ Duty Cycle 依存性

Distance from bottom D		Vpp (V)							
		160	200	250	300	350	450	600	700
Duty Cycle (%)	100	40.1	14.8	14.1	0.0	0.0	-6.9	-10.5	-8.2
	70	-	17.1	0.0	0.0	0.0	0.0	-4.3	-
	50	4.3	0.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0
	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.3	-6.9

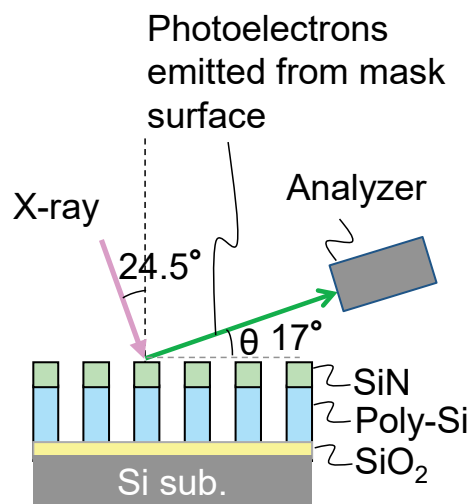
	Etch Stop
	高SiO ₂ 選択比 (選択比≧9)
	Si loss (ゲート酸化膜突抜け)

表 4-2 エッチング残り量と Si ロス量のパルスプラズマ Duty Cycle 依存性

Photoelectrons emitted from
mask and bottom surfaces
(Take off angle (θ): $17 \pm 2.5^\circ$)



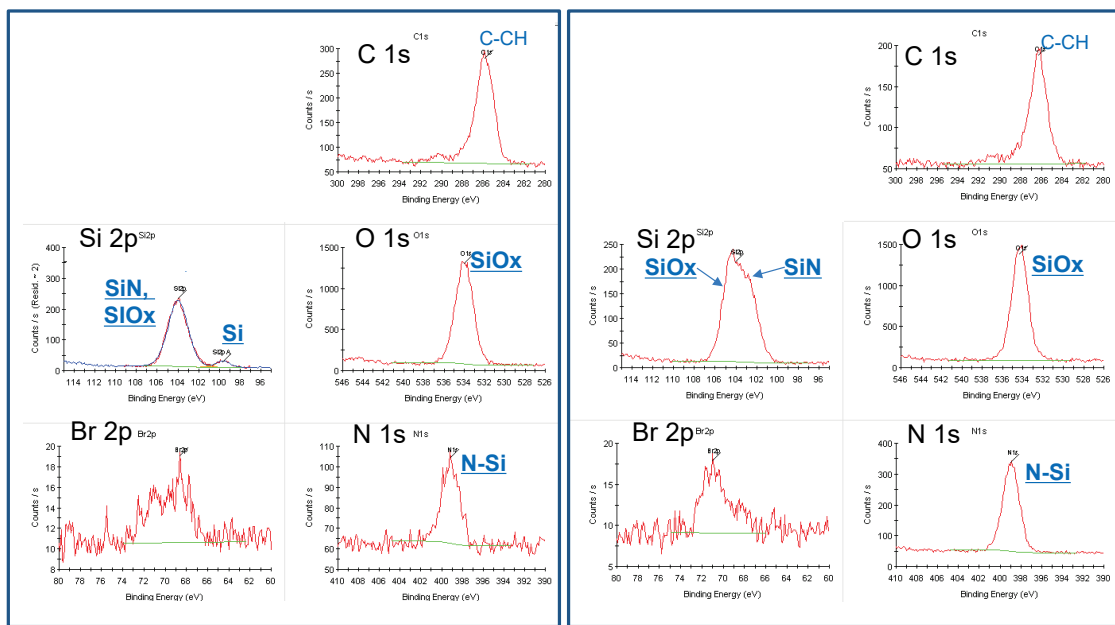
(a) Parallel set-up
($\phi = 0^\circ$)



(b) Perpendicular set-up
($\phi = 90^\circ$)

図 4-3 パターン底部の XPS 測定方法

Pulse plasma DC :50%
 TM bias DC : 20%
 Vpp:350V



(a) パターン底+マスク ($\phi = 0^\circ$)

(b) マスク ($\phi = 90^\circ$)

図 4-4 パターン底部 XPS 測定のスเปクトル例

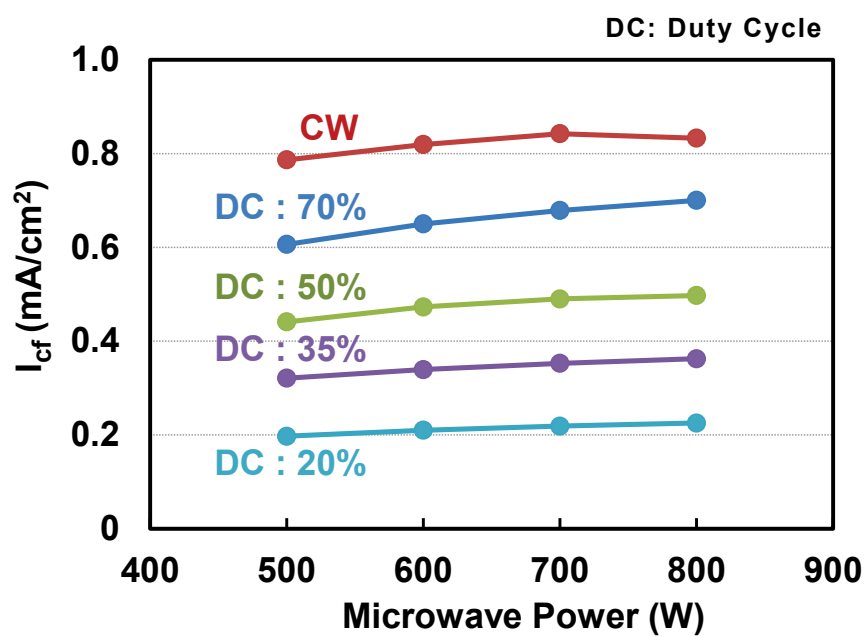


図 4-5 時間平均イオン電流フラックス(I_{cf})のマイクロ波パワー依存性

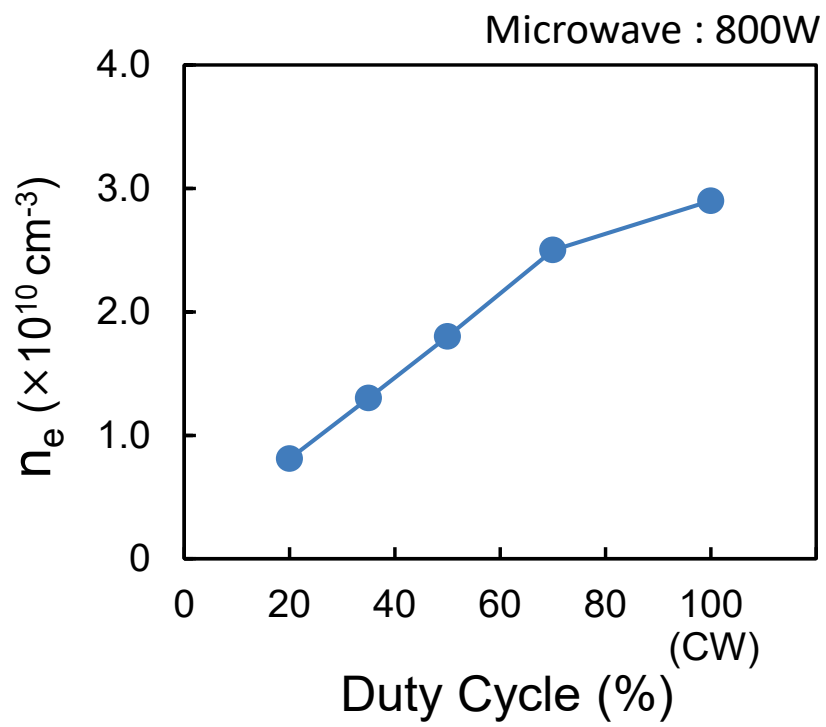


図 4-6 プラズマ密度(n_e)の Duty Cycle 依存性

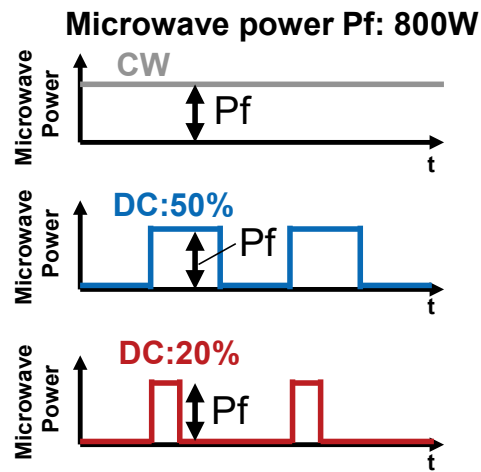
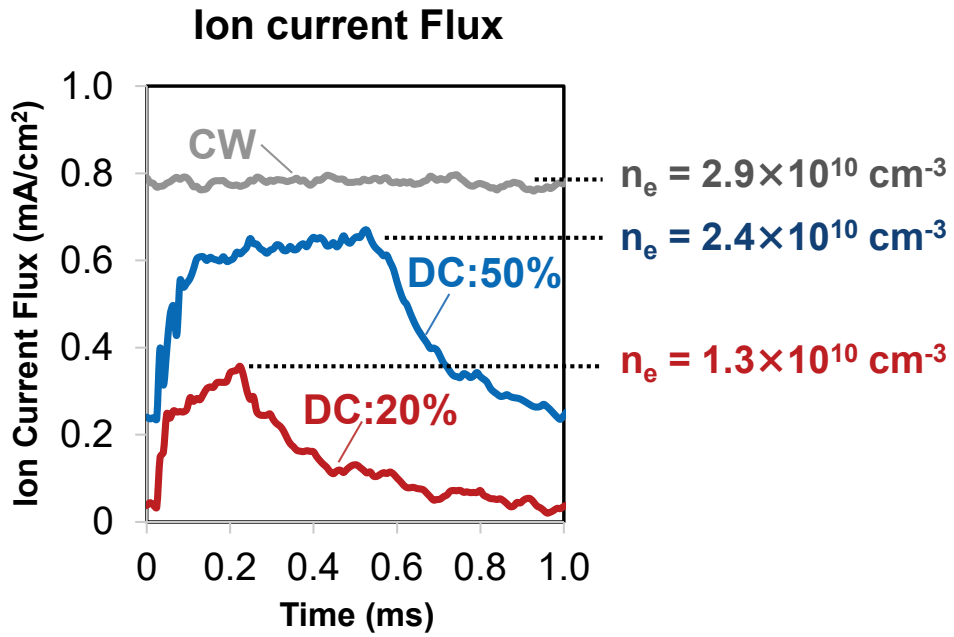
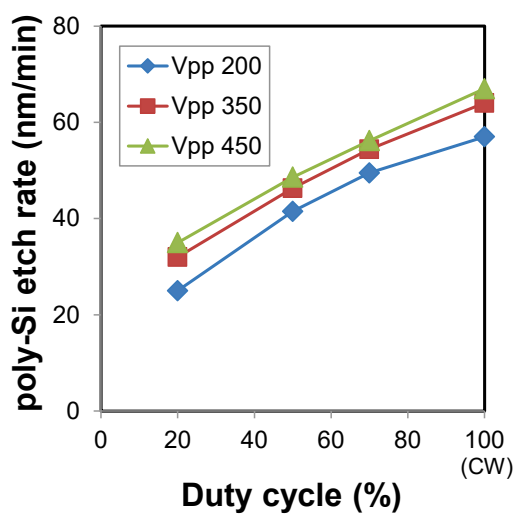
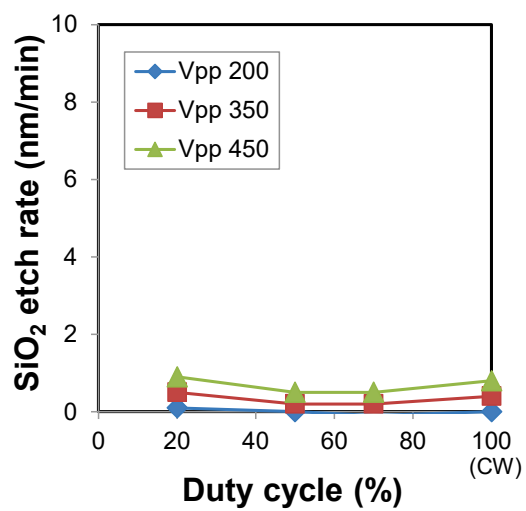


図 4-7 イオン電流フラックス(I_{cf})の Duty Cycle 依存性(時間分解測定)



(a) poly-Si Etch Rate



(b) SiO₂ Etch Rate

図 4-8 ブランケットウエハのエッチレート測定結果

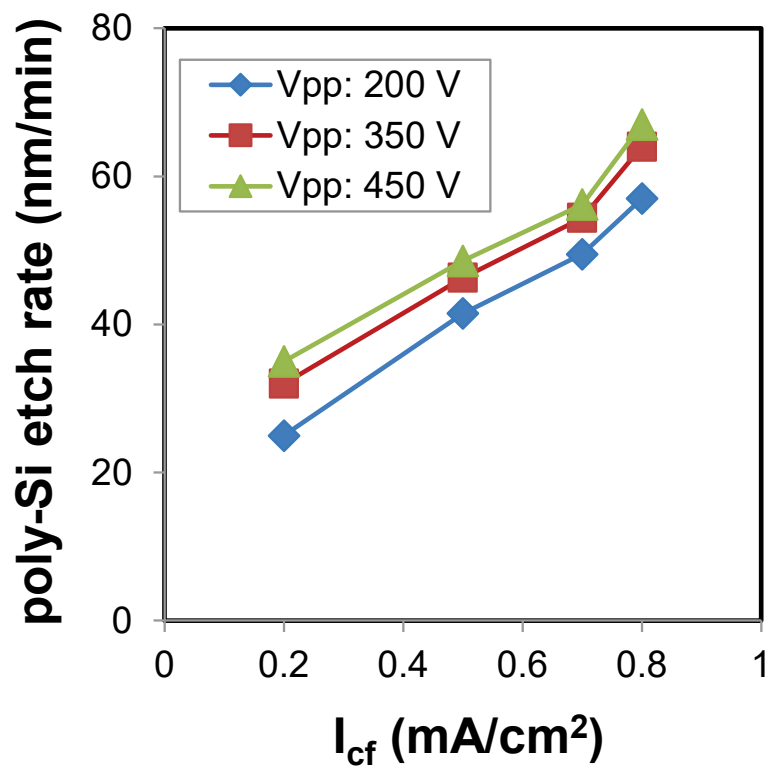
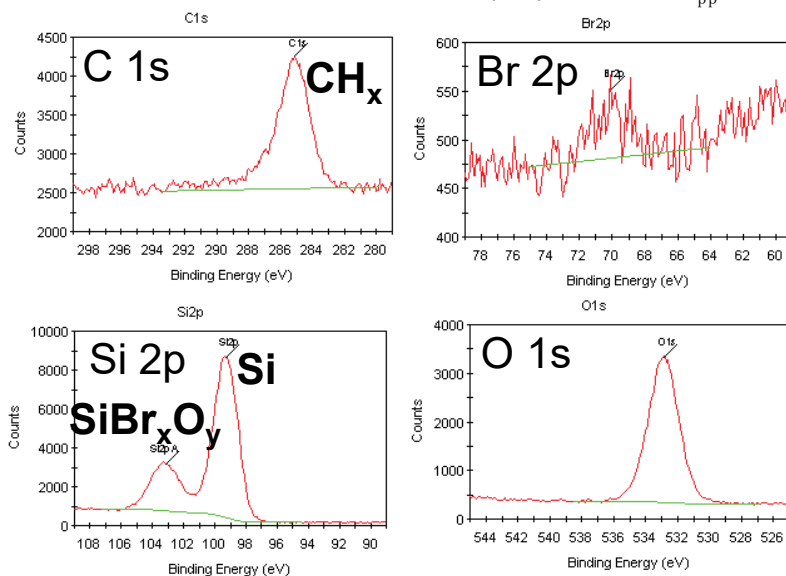
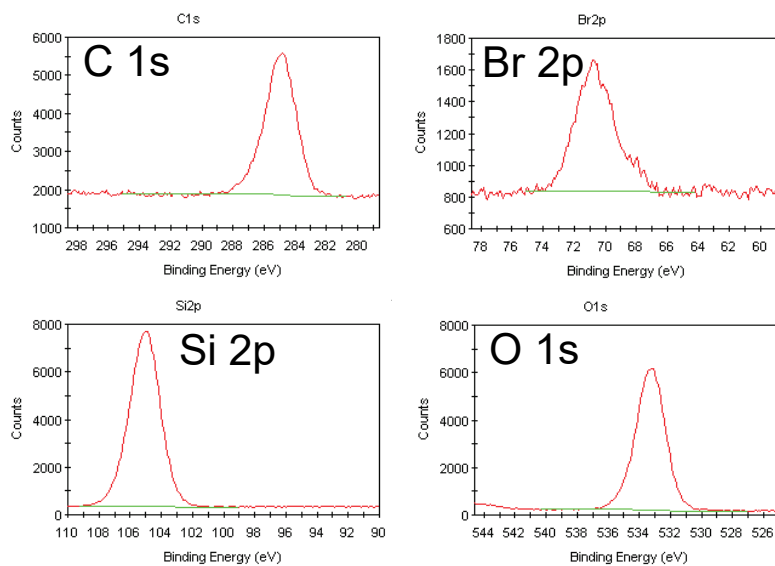


図 4-9 poly-Si エッチレートの時間平均イオン電流フラックス(I_{cf})依存性

Duty Cycle:20%, V_{pp} :350V



(a) poly-Si



(b) SiO_2

図 4-10 ブランケット表面からの XPS スペクトル

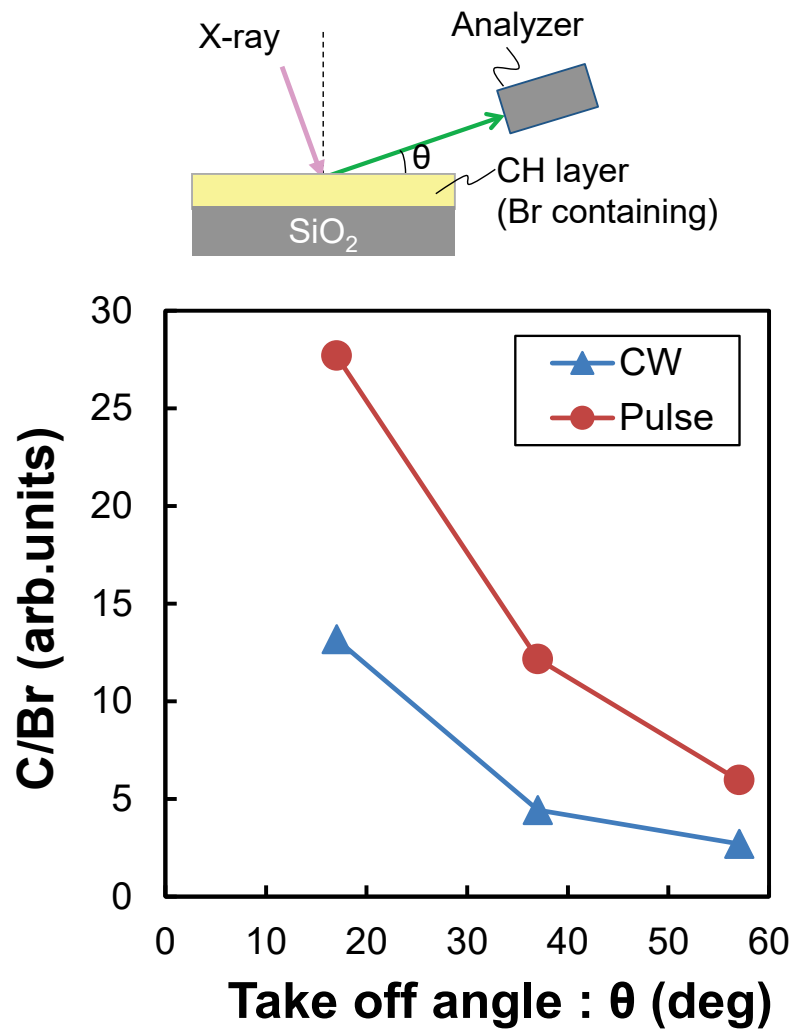
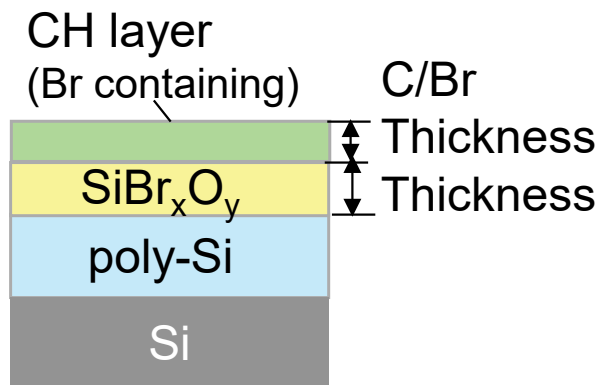
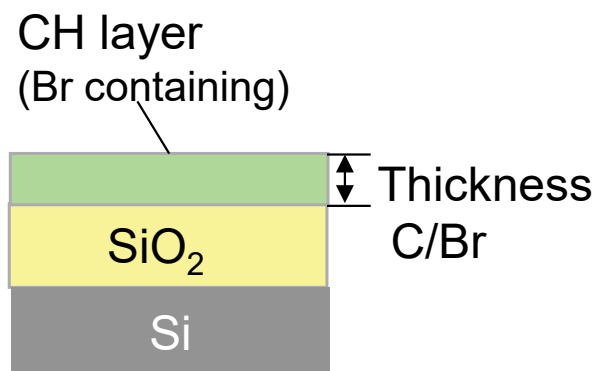


図 4-11 C/Br 比の XPS 取り出し角依存性(SiO₂ ブランケット上)

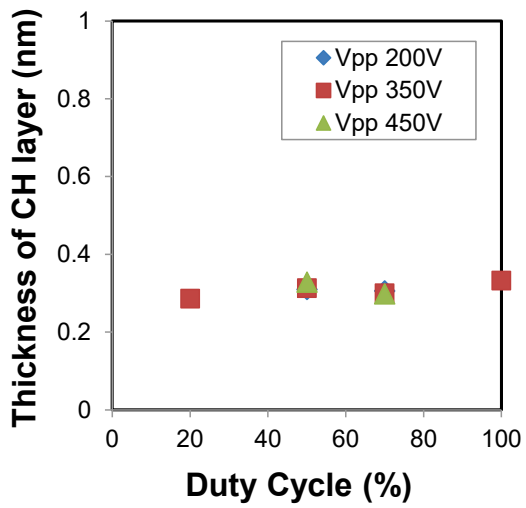


(a) poly-Si

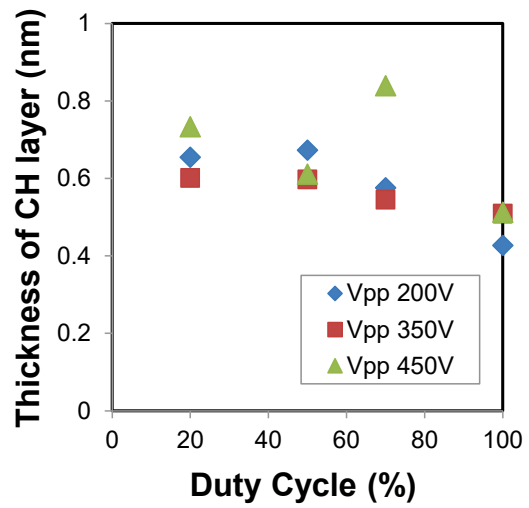


(b) SiO_2

図 4-12 ブランケット表面の形成層

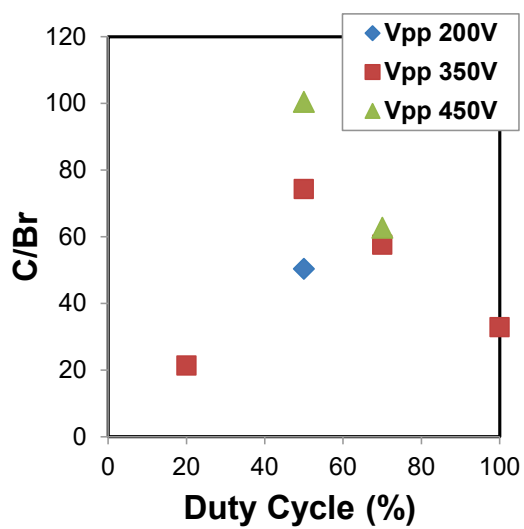


(a) poly-Si blanket wafer

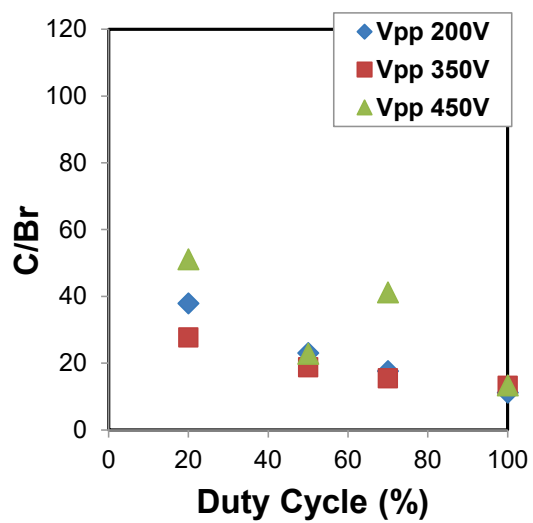


(b) SiO₂ blanket wafer

図 4-13 CH 膜厚の Duty Cycle 依存性(ブランケットウエハ上)



(a) poly-Si blanket wafer



(b) SiO₂ blanket wafer

図 4-14 C/Br 比の Duty Cycle 依存性(ブランケットウエハ上)

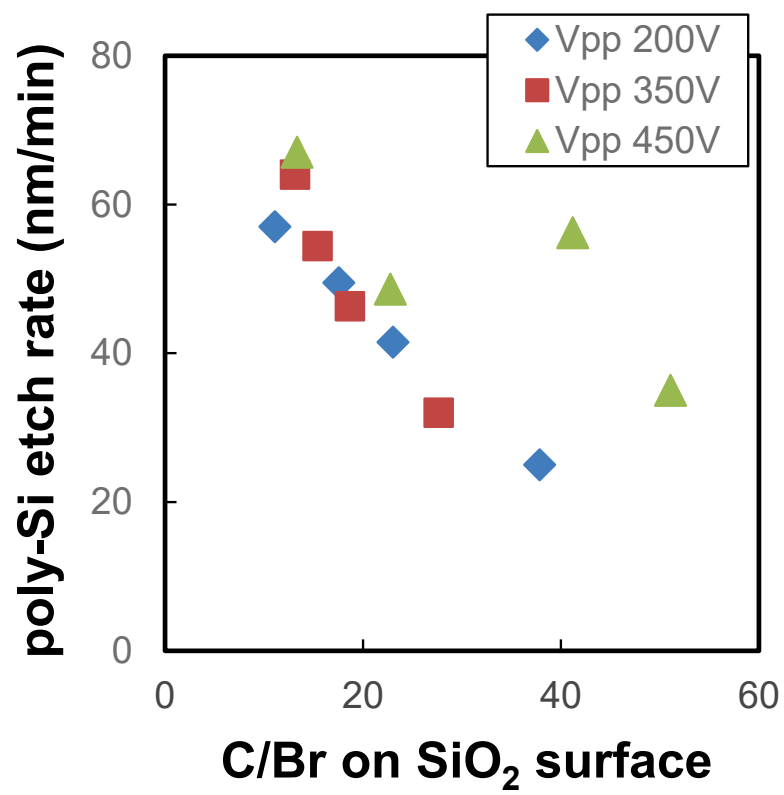


図 4-15 SiO₂上の C/Br 比と poly-Si etch rate との相関

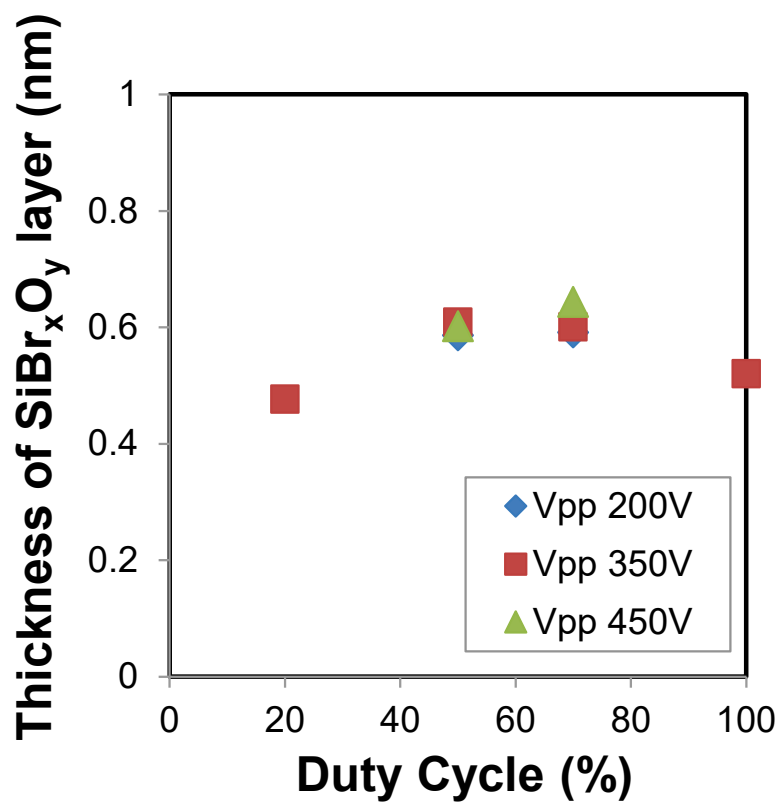
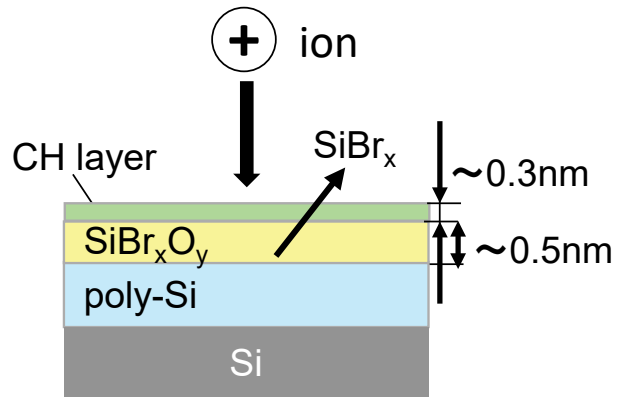
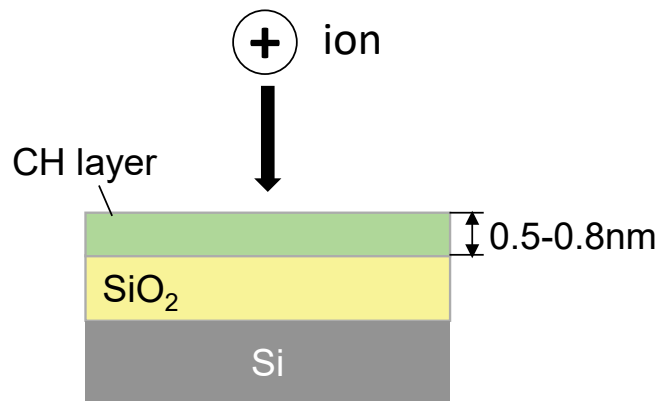


図 4-16 SiBr_xO_y 層厚さの Duty Cycle 依存性 (poly-Si 上)



(a) poly-Si 表面



(b) SiO₂ 表面

図 4-17 ブランケットウエハのエッチングモデル

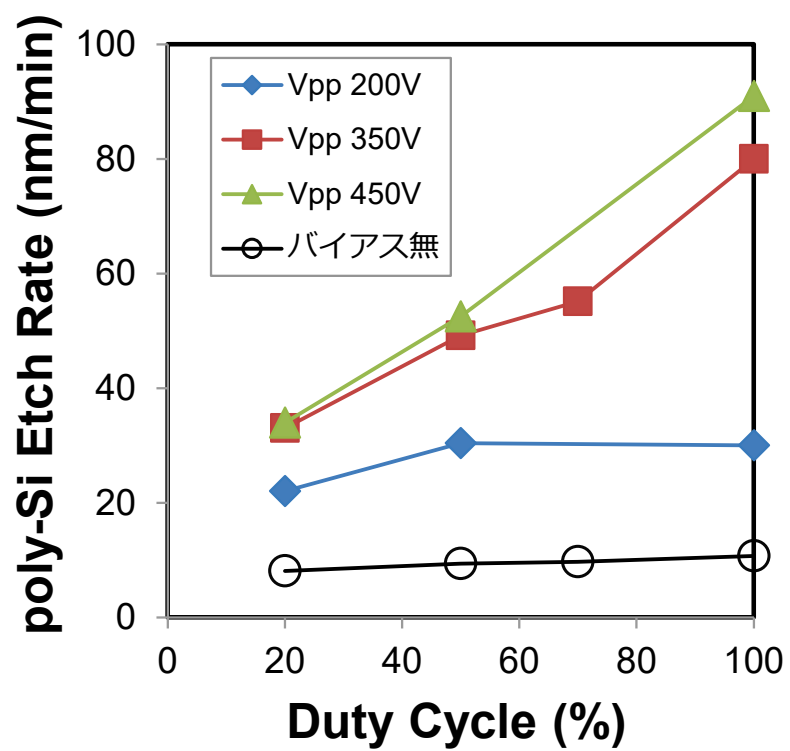
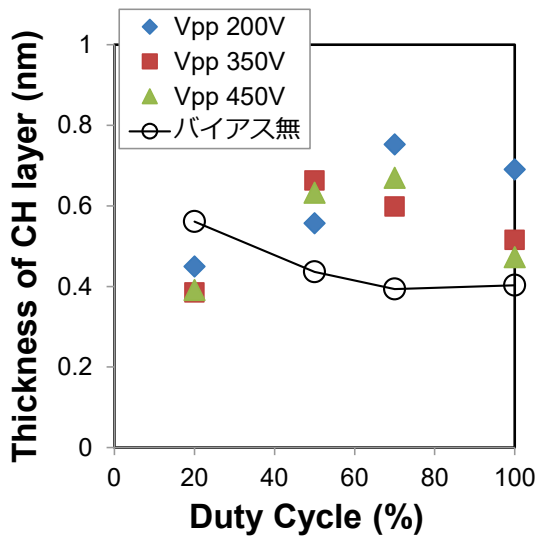
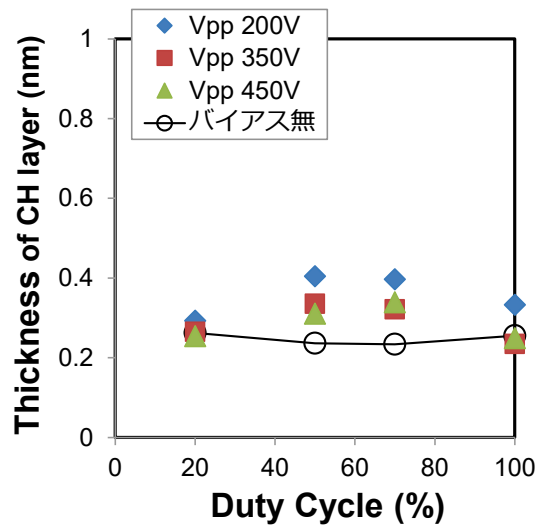


図 4-18 poly-Si エッチレートの Duty Cycle 依存性(パターンサンプル)



(a) At the bottom of the pattern



(b) On the Si₃N₄ mask

図 4-19 CH 層厚さの Duty Cycle 依存性(パターンサンプル)

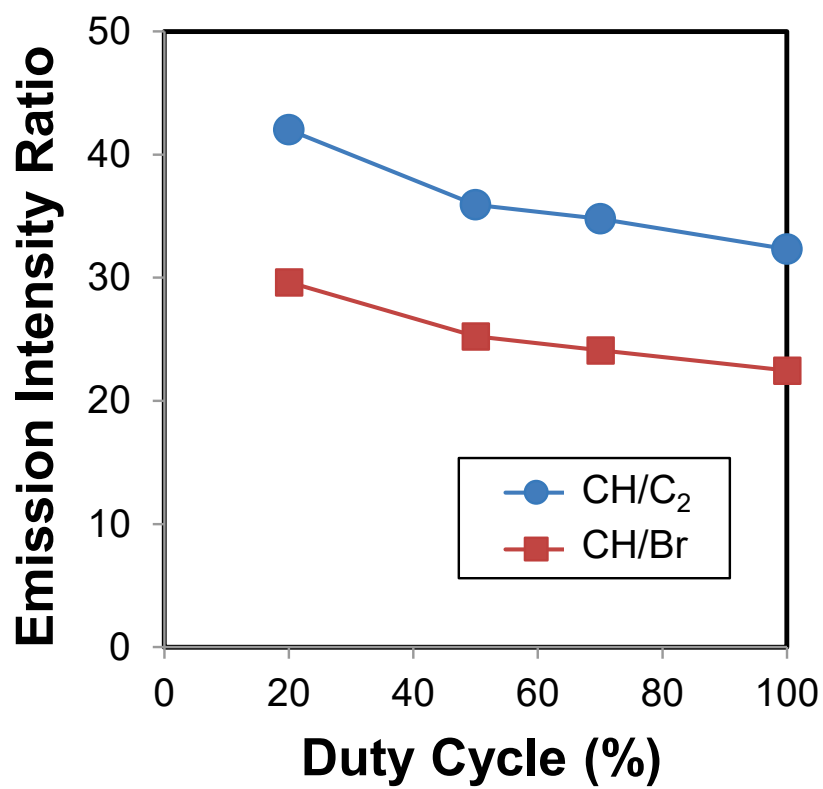


図 4-20 プラズマ発光強度比の Duty Cycle 依存性

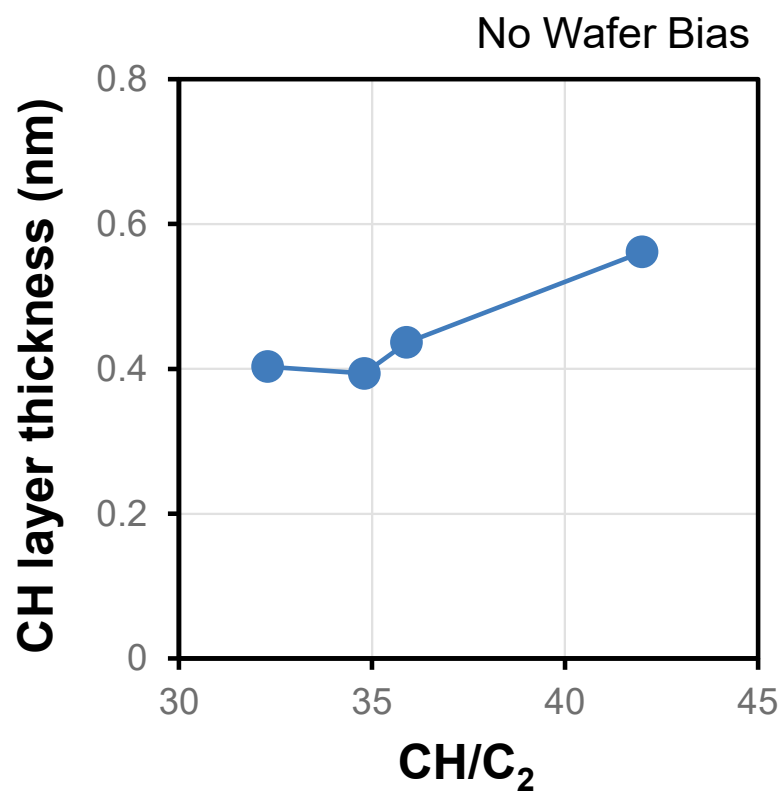


図 4-21 CH 層厚さの CH/C₂ 発光比依存性

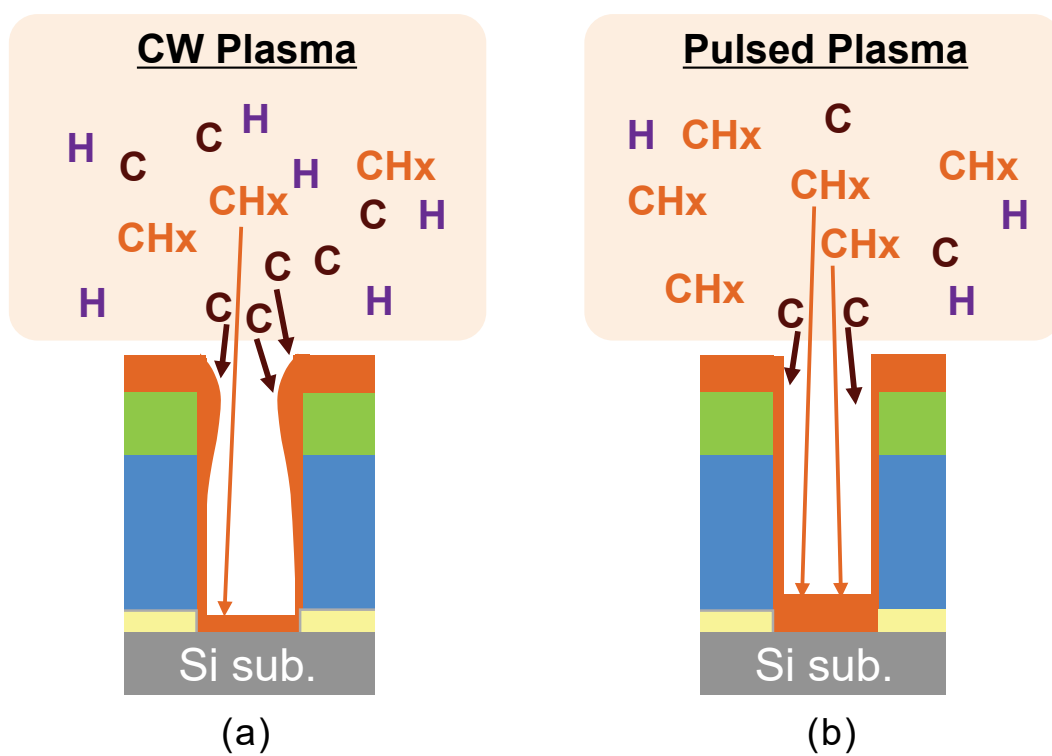
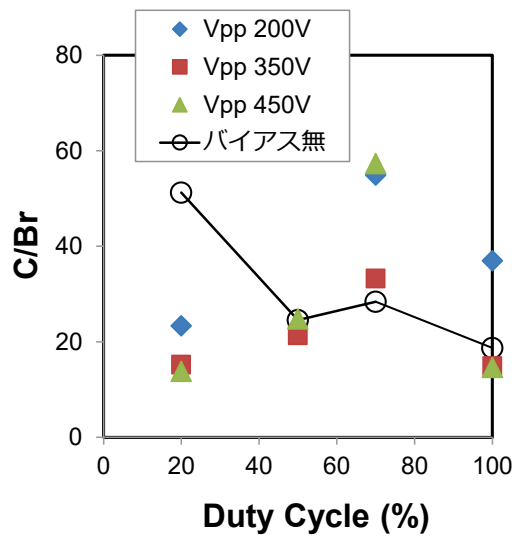
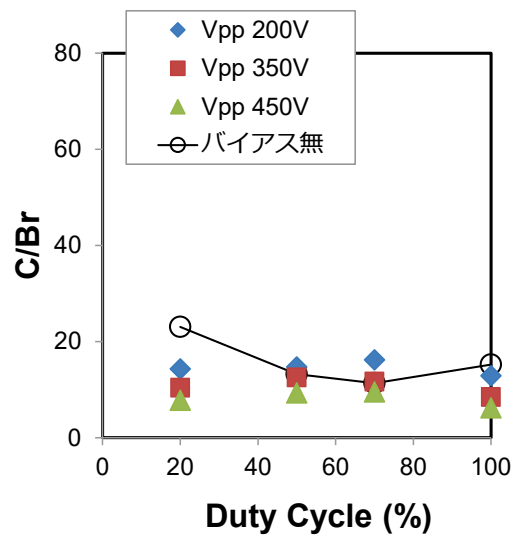


図 4-22 パターンサンプルでの poly-Si エッチング時の堆積モデル



(a) At the bottom of the pattern



(b) On the Si₃N₄ mask

図 4-23 C/Br 比の Duty Cycle 依存性(パターンサンプル)

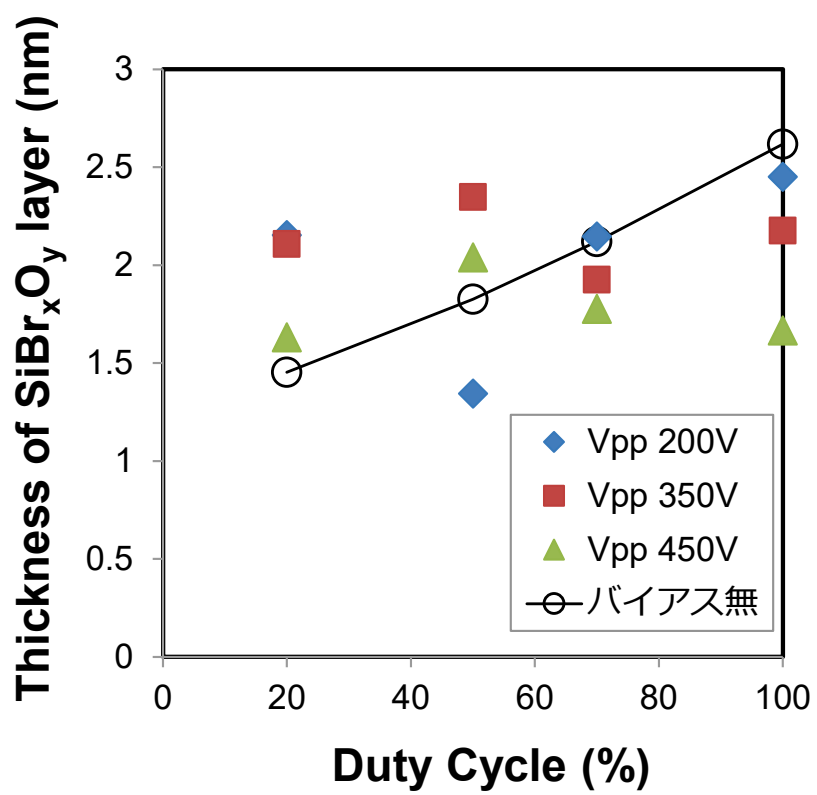


図 4-24 SiBr_xO_y 層厚さの Duty Cycle 依存性(パターンサンプル)

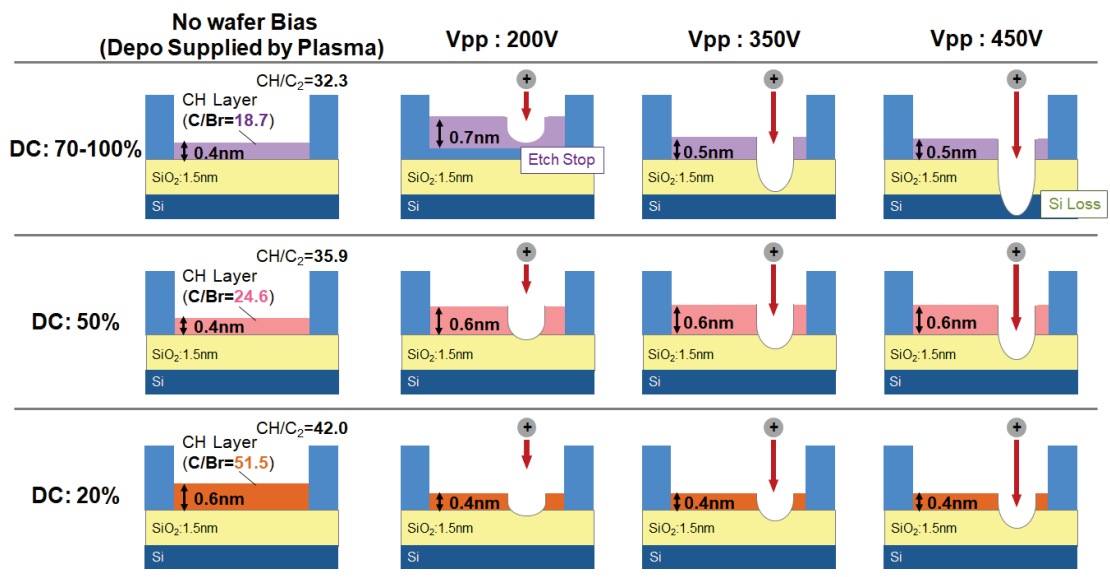


図 4-25 パターンサンプルでのゲート酸化膜上の CH 膜形成モデル

4.5. 参考文献

- 1) D. Hisamoto, T. Kaga, Y. Kawamoto, and E. Takeda, IEDM Tech. Dig., 1989, p. 833.
- 2) B. Yu, L. Chang, S. Ahmed, H. Wang, S. Bell, C. Y. Yang, C. Tabery, C. Ho, Q. Xiang, T. J. King, J. Bockor, C. Hu, M. R. Lin, and D. Kyser, IEDM Tech. Dig., 2002, p. 251.
- 3) T. Ono, H. Miyazaki, T. Mizutani, Y. Goto, and T. Kure, Proc. Dry Process Symp., 1998, p. 141.
- 4) T. Ogata, K. Nakata, and T. Ono, Hitachi Rev. 48, 344 (1999) [in Japanese].
- 5) R. W. Boswell and D. Henry, Appl. Phys. Lett. 47, 1095 (1985).
- 6) R. W. Boswell and R. K. Porteous, J. Appl. Phys. 62, 3123 (1987).
- 7) C. Grabowski and J. M. Gahl, J. Appl. Phys. 70, 1039 (1991).
- 8) S. Samukawa and S. Furuoya, Appl. Phys. Lett. 63, 2044 (1993).
- 9) K. Takahashi, M. Hori, and T. Goto, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1088 (1993).
- 10) S. Samukawa, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 6080 (1993).
- 11) S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, and O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. A 30, 040801 (2012).
- 12) P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, J. Appl. Phys. 110, 113302 (2011).
- 13) S. Samukawa and K. Terada, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 3300 (1994).
- 14) N. Fujiwara, T. Maruyama, and M. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 2450 (1996).
- 15) S. Sakamori, T. Maruyama, N. Fujiwara, and H. Miyatake, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 2321 (1998).
- 16) M. Okigawa, Y. Ishikawa, Y. Ichihashi, and S. Samukawa, J. Vac. Sci. Technol. B 22, 2818 (2004).
- 17) M. Sumiya, H. Tamura, and S. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 856 (2002).
- 18) S. Kuroda and H. Iwakuro, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 1846 (1998)

- 19) M. Matsui, F. Uchida, M. Kojima, T. Tokunaga, F. Yano, and M. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, 117 (2002).
- 20) M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 2089 (2001).
- 21) K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu, Y. Gotoh, and O. Okada, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2, 645 (1984).
- 22) D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2008).
- 23) A. B. Thompson and D.W. Woods, vol.176, *Nature* (1995).
- 24) T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Morishita, M. Matsui, and M. Sekine, *Proc. Dry Process Symp.*, 1998, p. 46.
- 25) F. Yano, A. Hiraoka, T. Itoga, A. Matsubara, H. Kojima, K. Kanehori, and Y. Mitsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 2707 (1996).
- 26) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and W. Littmark, *The Stopping and Ranges of Ion in Matter* (Pergamon, New York, 1985) Vol. 4.
- 27) M. Matsui, F. Uchida, T. Tokunaga, H. Enomoto, and T. Umezawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 2124 (1999).
- 28) T. Ohchi, S. Kobayashi, M. Fukasawa, K. Kugimiya, T. Kinoshita, T. Takizawa, S. Hamaguchi, Y. Kamide, and T. Tatsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 5324 (2008).
- 29) M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa, and T. Tatsumi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 041301 (2011).
- 30) H. Sugai, K. Nakamura, Y. Hikosaka, and M. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 887 (1995).
- 31) R. J. Gasvoda, Z. Zhang, S. Wang, E. A. Hudson, and S. Agarwal, *J. Vac. Sci. Technol. A* 38, 050803 (2020).

第5章 パルスプラズマを用いた Si_3N_4 エッチング

5.1. 緒言

最先端の大規模集積回路デバイスには、微細化による高集積化、高性能化、製造コストの低減が求められている¹⁻³⁾。こうした要求に応えるため、先端半導体デバイスの製造には、3次元ゲート構造を持つ Fin ベース電界効果トランジスタ (FinFET) が用いられている。FinFET 構造には、高選択的かつ異方性をもった Si_3N_4 エッチングが必要である⁴⁻⁸⁾。図 5-1 は、FinFET 構造における Si_3N_4 スペーサーエッチングの課題を示している。この工程では、Si の Fin 周りの Si_3N_4 を取り除き、ダミーゲート側壁に形成された Si_3N_4 をエッチングせずに残す必要がある。Si の Fin 損失なく Si_3N_4 をエッチングする高い $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 選択比エッチングが要求される。Fin 損失を抑制するためにはイオン衝撃を使わず、ラジカルでエッチングする手法が考えられる。ラジカルエッチングは Si_3N_4 を等方的にエッチングする。しかし、等方エッチではダミーゲート周辺の Si_3N_4 スペーサーが消失してしまうため、 Si_3N_4 スペーサーのエッチングにはイオンエネルギーを用いた異方性エッチングを適用する必要がある。

異方性エッチングを適用する場合、Fin 上面をイオン照射しながら、Fin 側壁の Si_3N_4 をエッチングする。Fin 上面がイオン照射に長時間さらされることで、Fin 損失が促進され、デバイス性能が劣化する^{12,13)}。そのため、 Si_3N_4 スペーサーのエッチングでは、Fin 損失を防ぐために、Si に対して極めて高い選択性が要求される。さらに、 Si_3N_4 スペーサーのエッチングは、高アスペクト構造の狭い空間で、Fin 周辺の Si_3N_4 層を完全に除去する必要がある⁴⁻⁸⁾。そのため、パターン下部に残渣やフットイングが発生するという課題がある。この残渣やフットイングを除去するためには、長時間のオーバーエッチングが必要となり¹⁴⁾、Fin 損失を誘発する要因になっている。Fin 損失を最小限に抑えるためには、イオン衝撃による Fin 損失を制御し、最小のイオンエネルギーで異方性エッチングを確実に行う必要がある。パターン下部の Si_3N_4 エッチングを効率的に促進し、Si の Fin へのイオン衝撃を抑制するエッチャントを選択することが重要である。先端デバイス製造には、 Si_3N_4 エッチングの異方性と Si への高い選択性を組み合わせたアプローチが必要である。

パルス化技術は、エッチングの材料選択性と異方性エッチングのトレードオフを解決する有効な手段である。高周波ウエハバイアス (RF バイアス) とソースパワーに対するパルス化技術が研究されている¹⁵⁻²¹⁾。時間変調 (TM) バイアス (バイアスパルシング) は、TM バイアスのパルス周波数、Duty Cycle、ピーク電力を調整

することにより、イオンエネルギーと入射イオンフラックスを制御するために開発された²²⁻²⁶⁾。従来の連続波(CW)バイアスと比較して、高い選択性と異方性エッチングが得られることが報告されている^{24,26)}。一方、ソース電力をパルス化したパルスプラズマも広く研究されている²⁷⁻³³⁾。パルスプラズマは、パルス化によって電子温度とプラズマ密度を変化させることができる。ここで、解離による反応種の選択はガスケミストリーに強く依存する。 Si_3N_4 のエッチングでは、フッ化メチル(CH_3F)ガスが半導体産業で広く使用されている。 CH_3F を用いた高選択的 Si_3N_4 エッチングについて多くの研究が行われてきた³⁴⁻⁴²⁾。プラズマは CH_3F を解離させ、ラジカルを生成する。生成されたラジカルはエッチング材料表面にデポ膜を形成し、イオンアシストや自発的な反応をすることでエッチングが行われる。そのためデポ膜の組成を決定するラジカル種を制御することで、エッチングの選択性を制御できる。

第4章で poly-Si エッチングでの SiO_2 選択比がパルスプラズマによる解離調整で制御できることを示した。 CH_3F を用いた高選択的 Si_3N_4 エッチングについても解離制御が可能なパルスプラズマが有効と考え、12インチのブランケットウエハにより Si_3N_4 と poly-Si のエッチレートを CW プラズマとパルスプラズマで比較することで解離低減による効果を確認した。エッチングレートは V_{pp} の関数として測定された。エッチングには $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ガスを使用した。 $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{Ar}$ のガス流量は 50/20/30 ml/min で、圧力は 0.6 Pa に調整した。DTM モードでは、パルスプラズマの Duty Cycle は 50% に固定した。ウエハバイアスの Duty Cycle は、STM モードと DTM モードの両方で 50% に固定した。ウエハバイアスパワーは、イオンエネルギー制御のために V_{pp} にて調整した。マイクロ波出力は、パルスプラズマのオン期間中のピークパワーが 800W に設定された。

図 5-2(a) と (b) は、それぞれ CW プラズマ とパルスプラズマでの Si_3N_4 と poly-Si のエッチレートと選択比を示している。エッチングレートが負の値は、ウエハ上への堆積を示す。 Si_3N_4 のエッチレート比較では、CW プラズマは、 $V_{pp} : 260\text{V}$ の以下でエッチストップを引き起こす。一方、パルスプラズマは、エッチストップを引き起こさない。poly-Si エッチングレートの比較は、CW プラズマとパルスプラズマが同じ傾向を示した。 V_{pp} を下げることで、poly-Si エッチングを防ぐことができた。 V_{pp} を $<260\text{V}$ に下げた場合、パルスプラズマは、poly-Si 上に堆積する Si_3N_4 エッチングストップを引き起こさず、 $V_{pp} : 240\text{V}$ で $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 選択比は無限大となった。パルスプラズマは、一定の V_{pp} を維持しながら Si_3N_4 を Si 損失無しにエッチングできることを示している。イオンエネルギー調整ウィンドウの拡大は、異方性エッチング

による形状制御性を高める。パルスマイクロ波 CH_3F プラズマは、異方性で高選択な Si_3N_4 エッチングを可能とすることがわかった。低 V_{pp} 領域で観察される Si_3N_4 と poly-Si のエッチストップは、ウエハ表面への堆積によるものと考えられ、デポがイオンエネルギーを低下させるバッファ層として機能することでエッチングの進行を妨げる。

Si_3N_4 エッチレートの V_{pp} 依存性は、CW プラズマとパルスプラズマで異なっていた。CW とパルスマイクロ波のプラズマ生成手法の違いにより、プラズマ生成種が異なることに起因している。パルスプラズマによるプラズマパラメーターの変調は解離を制御する。プラズマの解離状態は、ウエハ上に供給される反応種を決定する。ウエハ上に供給される反応種がデポの場合、デポの成分は解離状態に依存すると考えられる。Duty Cycle は、パルスプラズマの特性を制御する。Duty Cycle によるプラズマ密度とラジカル生成を調査することで、パルスプラズマによる解離制御の方向性が明らかになる。エッチャントを供給する主要ガスである CH_3F の解離状態は、エッチング特性を決定する上で重要な役割を果たすと考えられる。パルスプラズマでの高選択性 Si_3N_4 エッチングのメカニズムを解析するためにはプラズマの解離とウエハ表面反応の関係を明らかにする必要がある。

本研究では、まず CH_3F ガスの解離におけるパルスプラズマと CW マイクロ波プラズマの違いに着目し、ウエハバイアス無しで CH_3F プラズマの影響を調べた。 CH_3F プラズマによるデポ膜の解析、イオン電流密度測定によるプラズマ密度の推定、プラズマ発光分析による解離種の調査を行った。パルスプラズマと従来の CW プラズマで生成されたラジカルの違いは、ラザフォード後方散乱分光法(RBS)でウエハ上のデポ膜を分析することで明らかになった。時間分解イオン電流フラックス(I_{cf})測定を行い、プラズマをパルシング中のプラズマ密度変化と解離の相関を調べた。時間分解発光分光法(OES)を用いて、プラズマ発光のパルス Duty Cycle による解離の変化を観測した。さらに、ブランケットウエハのクーボンサンプルを用いて $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{Ar}$ で実際にウエハバイアスを用いたエッチングを実施。エッチング後のサンプル表面を XPS で分析。イオンエネルギーとプラズマの解離によるウエハ表面層の組成やデポ膜の厚さを確認した。同様のサンプルを熱反応させ TDS で分析することにより表面反応で発生する反応種を調査した。パターンサンプルを用い、パターン底のデポについても CW プラズマとパルスプラズマで比較を行い、FinFET エッチングへの適性を確認した。

5.2. 実験方法

本研究は、日立ハイテック社製のマイクロ波 ECR エッチング装置を用いて行った。STM と DTM を比較すると、ウエハバイアスの影響が共通であるため、同じ TM バイアス条件を用いてパルスプラズマと CW プラズマを比較することが可能である。ソース電力およびウエハバイアスともにパルス周波数は 1kHz に固定し、Duty Cycle を変化させて評価した。RBS 分析は、CH₃F プラズマによって生成されたウエハ上のデポ膜の組成を測定した。この分析により、XPS では測定できなかった H 含有量を観察することができる。Si₃N₄ のエッチングでは、H 原子は Si-N 結合の N 原子と結合して HCN や FCN の形で揮発性物質を形成し、エッチングを促進するため、非常に重要である^{34,39,40,46})。CW およびパルスプラズマによって Si 基板ウエハ上に生成されたデポ膜を分析した。CH₃F ガス流量は 60mL/min で、圧力は 0.3Pa に固定した。この実験では、イオンエネルギーの影響を受けずに、CW プラズマとパルスプラズマの解離の違いだけを同定するために、ウエハバイアスは印加しなかった。ここでは、パルスプラズマの Duty Cycle は 50% に設定された。

プラズマ密度の挙動を調べるために、ラングミュアプローブを用いて時間分解 I_{cf} 測定を行った。I_{cf} の結果は、Duty Cycle 20%、50%、CW で比較された。同条件で OES 解析を行うため、Ar アクチノメトリーが可能となるよう CH₃F/Ar にて評価を実施した。CH₃F/Ar ガス流量、圧力、マイクロ波出力は、それぞれ 60/20 mL/min、0.3 Pa、800 W であった。

時間分解 OES により CH₃F /Ar プラズマ発光を観測し、プラズマから生成したラジカルの変化を明らかにした。プラズマ発光の測定には、リアルタイムマルチチャンネル分光器を用いた。プラズマの揺らぎを補正するために Ar 発光を用いた Ar アクチノメトリーでの評価も行った。プラズマ発光分析は、ウエハステージ上に Si ウエハを置き、ウエハバイアスなしで CW およびパルスプラズマを用いて行った。OES 測定では、プラズマ条件は I_{cf} 測定分析と同条件とした。パルスプラズマの Duty Cycle は 20% と 50% であった。マイクロ波パワーは、CW プラズマとパルスプラズマの両方で 800 W に設定した。

Si₃N₄、SiO₂、poly-Si 膜のブランケットウエハのクーポンを Si ウエハ上に貼り付け、パルスプラズマによってエッチングした。エッチング条件は 5.1 節のエッチレート評価と同じ条件、CH₃F/O₂/Ar=50/20/30 ml/min、圧力は 0.6 Pa とした。ウエハバイアス電圧(V_{pp})は 0 から 572 V まで変化させた。エッチング処理したブランケットのクーポンサンプルを XPS (Thermo Fisher Scientific Theta Probe) 分析した。

また、パターンウエハでのパルスプラズマの効果を調べるために、パターンサンプルでも XPS 分析を行った。パターン底面に堆積した膜の組成を測定した。評価したパターンサンプルは以下の手順で作製した。まず 32nmL/S パターンの未処理ウエハを 20mm×20mm 程度のクーポン化し、Si ウエハ上に貼り付けた。Si ウエハに張り付けた状態で poly-Si エッチングにより通常の poly-Si の L/S パターンを形成した。このエッチングで作製されたパターンサンプルを 0.5%フッ酸(HF)に浸漬して洗浄した後、CH₃F プラズマ中で V_{pp} : 350V を印加して 60 秒間エッチングした。CH₃F プラズマによるエッチング後、試料は XPS を備えた分析チャンバーにて測定された。XPS 分析は、単色 Al K α X 線源を用いて 400 μ m の空間分解能で行った。ブランケットウエハの分析に使用した取り出し角は 36° であった。パターンサンプルの底部の組成も、電子銃を使って XPS 分析した⁴⁷⁾。パターン分析用の XPS セットアップの概略図を図 5-3 に示す。電子銃は、電子エネルギー 25 eV、ビーム電流 100 μ A の低エネルギー電子をマスク表面のみに照射するために用いた。マスク表面にのみ電子を照射するため、電子の入射角は 20° に設定した。パターン底面から放出される光電子を検出するため、離脱角は 90° とした。

HFC 層と Si₃N₄ 層の熱反応性を調べるため、CH₃F プラズマによるエッチング後のブランケットサンプルの Si₃N₄ 表面を TDS で分析した。XPS 分析と同じくエッチング処理した Si₃N₄ ブランケットクーポンサンプルを使用した。Si₃N₄ ブランケットクーポンサンプルを室温(RT)から 700°Cまで 30°C/分の加熱速度で加熱し測定を行った。

5.3. 結果と考察

5.3.1. パルスプラズマの CH₃F 解離状態の検討

5.3.1.1. CH₃F プラズマによるデポ膜の原子組成

CH₃F プラズマにより Si ウエハ上に形成されたデポ膜の原子組成を確認した結果、CW プラズマとパルスプラズマの違いが明らかになった。電子衝突による CH₃F ガスの解離に着目し、他のガスの影響を避けるため、CH₃F ガスのみを使用し、プラズマで生成されるデポの評価を行った。CH₃F の分圧は 0.3Pa とし、エッチングレート実験に近い条件とした。ウエハバイアスを印加せず、CH₃F 以外のガスを使用しないことで、ウエハ表面での反応を最小限に抑えた。

図 5-4(a)と 5-4 (b)は、それぞれ CW とパルスプラズマのウエハ上のデポ膜の RBS 分析の結果を示している。表 5-1 にこの結果のデポ膜の元素組成比を示す。図

5-4に示すように、Si上にハイドロフルオロカーボン（HFC）層が形成されている。HFC層の深さ方向の濃度分布は、CWプラズマでもパルスプラズマでもほぼ均一である。表1は、得られたデポ膜の深さ10-15 nmにおける平均元素組成比を示している。デポ膜の元素組成分析の結果、Fの含有率はCWプラズマで3.0%、パルスプラズマで6.2%であった。パルスプラズマの場合、Fの比率が増加したため、CとHの比率が低下した。その結果、C/F比はCWプラズマで19.3%、パルスプラズマで9.0%であった。パルスプラズマは、FリッチHFC層を形成している。FはSiと結合して SiF_x 、FCNなどを形成し、 Si_3N_4 のエッチングに寄与する。^{34,39,40,46}。パルスプラズマによるエッチングは、FリッチなHFC層を含み、CWに比べて Si_3N_4 との反応性を高めるため、エッチストップが起こりにくいと考えられる。対照的に、CWプラズマは、ウエハ上にCリッチなHFC層を形成した。Fの含有量が低いため、HFC層の Si_3N_4 に対する反応性は低い。そのため、HFC層は消耗することなく、イオンエネルギーのバッファ層として機能し⁴³、低イオンエネルギーでのエッチストップを引き起こす。第4章の結果からパルスプラズマは、CWプラズマと比較して解離が低いプラズマを提供するといえる。パルスプラズマは、 CH_3F ガスから低解離のラジカルを生成することでFリッチHFC層をウエハ表面に形成すると考えられる。

5.3.1.2. イオン電流フラックス(I_{cf})の変化

解離と相関するプラズマ密度を調べるため、 I_{cf} 測定を行った。測定は、OES実験で確認されたプラズマ発光結果と比較するために、同条件の $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$ プラズマで行った。OES実験では、Arアクチノメトリーにおけるプラズマバックグラウンドの揺らぎを補正するために、 CH_3F にArガスを加える必要があった。図5-5に $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$ プラズマにおけるDuty Cycleの関数としての I_{cf} の測定結果を示す。CWプラズマとパルスプラズマのソースパワーのピーク出力はともに800Wである。オン期間の入力パワーは、CW、Duty Cycle：50%、Duty Cycle：20%のどの条件も同じであるが、 I_{cf} は異なる値となった。Duty Cycleの増加とともにオン期間の I_{cf} は増加した。図5-5に I_{cf} に対応するプラズマ密度を見積もった値を示す。プラズマ密度の算出には、電子温度：3.1eVを採用した。この値は、同じ実験装置において、Arガス流量100 mL/s、0.4 PaのCW Arプラズマで得られたものである。パルスプラズマでは、オン期間中の電子温度はDuty Cycleにほとんど依存しない⁴⁸。そこで、CWプラズマの電子温度を用いて、パルスプラズマのプラズマ密度を見積もった。

図5-5に示すように、推定されたプラズマ密度はCWプラズマとパルスプラズマ

で約 $2.6\text{-}4.6 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ であった。パルスプラズマのオン期間のプラズマ密度は、Duty Cycle : 20%及び 50%のいずれにおいても、CW プラズマよりも低かった。パルスマイクロ波では、マイクロ波のピーク出力はオン時間帯に維持される。パルス周波数が一定で Duty Cycle を下げると、オン時間の比率が短くなり、プラズマ生成時間が短くなる。オフ時間は長くなり、プラズマ密度の減衰時間も長くなる。従って、Duty Cycle を下げるとプラズマ密度は低下する。その結果、パルスマイクロ波のオン時間中のプラズマ密度は、CW プラズマのプラズマ密度に達しない。これらの結果は、Duty Cycle が平均プラズマ密度だけでなく、オン期間のプラズマ密度も制御するパラメーターであることを示している。

電子とガス分子の衝突は解離を決定する⁴⁹⁾。オン期間の解離を検討するために、衝突時間を見積もった。CH₃F の衝突断面積は $26.78 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ とした⁵⁰⁾。Duty Cycle : 20%、50%、CW の場合、推定衝突時間は $10^{-1}\text{-}10^{-2} \mu\text{s}$ のオーダーであった。パルスのオン期間は衝突時間に比べて十分に長いことがわかる。よって複数の衝突がオン期間中に発生する。Duty Cycle を下げると、オン期間が短くなり、衝突回数が減少する。またプラズマ密度が低くなると衝突回数も減少する。すなわち Duty Cycle を下げると、オン期間とプラズマ密度の両方が減少するため、衝突回数が減少し、解離が抑制される。

5.3.1.3. プラズマ発光解析

CW とパルスプラズマによる解離の特性を調べるため、OES によるプラズマ発光分析を行った。図 5-6 に CH₃F /Ar プラズマにおける典型的なスペクトルの例を示す。大きな発光ピークを持つ CH と H に着目した。CH については 431 nm ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) と 389 nm ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) の波長を、H については 656 nm (H_α) と 486 nm (H_β) の波長を選択した。図 5-7 は、Duty Cycle をパラメーターとしたパルスサイクル内での CH 波長の変化を示している。パルスオン期間中の CH 発光は、Duty Cycle が低いほど高くなった。波長 431 nm と 389 nm でも同じ傾向が見られる。I_{cf} の測定結果から、パルスプラズマは、CW プラズマよりもオン期間中のプラズマ密度が低いと考えられる。しかし、オン期間中の CH 発光強度は、パルスプラズマの方が CW プラズマよりも高い。CH 発光強度とプラズマ密度は、Duty Cycle の変化に対して逆の傾向を示した。図 5-8 は H 発光強度の結果である。656nm、486nm とともに Duty Cycle の増加とともにオン期間の発光強度が上昇し、CW での発光強度に近づいた。I_{cf} の結果との比較から、プラズマ密度が高いほど、より多くの H が生成され

ることが示唆される。表 5-2 に分子軌道法を用いて計算された CH_3F ガスの解離反応と解離エネルギーを示す。プラズマ密度が大きいほど解離衝突が進み、 CH_3F から H が生成される。

バックグラウンドのプラズマ変動の影響を補正するために、Ar 発光 (697nm : $1s5 \rightarrow 2p2$) で規格化したアクチノメトリーで評価を行った。図 5-9 は、Duty Cycle の関数として、Ar で規格化した CH と H の時間平均発光強度の変化を示している。Duty Cycle が高いほど CH は減少し、H は増加した。この傾向は OES の時間分解測定と同じであり、バックグラウンドの変動が発光の変動に影響を及ぼさないことを示している。これらの結果から、Duty Cycle で CH_3F プラズマの CH/H 比が決定されていることを示している。パルスプラズマを用いると、プラズマ中のラジカルの種類の選択は、Duty Cycle を用いた解離制御によって可能となる。Duty Cycle 調整により、ウエハに供給されるエッチャントと堆積成分を制御することができる。プラズマ中で生成されるラジカル種は、プラズマ密度と衝突周波数で決まると考えられる。パルスプラズマでは、Duty Cycle がオン期間中のプラズマ密度とプラズマのオン期間の長さを制御する。その結果、パルスプラズマでは、 CH_3F プラズマは CH_2F や CH_3 のような解離度の低いラジカルを多く生成する^{35), 51-54)}。CW プラズマでは、プラズマ密度とラジカル密度が高いため、解離度の高いラジカルが多く存在する。したがって、CW プラズマで Duty Cycle が高い場合には、解離が進むにつれて H が増加する。

これらの結果は、図 5-10 に示すように、 CH_3F の化学反応に対するパルスプラズマと CW プラズマの影響の違いが生じることを示唆している。CW プラズマでは大量の H ラジカルや高解離の F ラジカルが発生し、HFC 層で高解離の H や F と反応して HF として消費される³⁵⁾。HFC 層の F 比率が低下し、C リッチな HFC 層となる。一方、パルスプラズマは、オン期間中に低密度のプラズマを生成する。 CH_3F では CH_2F と CH_3 が低エネルギーで生成されることが知られている^{35), 51-54)}。 CH_2F と CH_3 は HFC 層での CH_xF の生成を促進する。F は CH_xF として HFC 層に存在するため、HF として消費されない。そのため F は HFC 層に留まることが可能となり、F リッチな HFC 層を形成する。

エッチレート測定時には、ウエハに TM バイアスが印加され、イオンエネルギー、平均入射イオンフラックス、エッチング反応生成物が V_{pp} や Duty Cycle で調整されている⁵⁵⁾。イオン衝撃は HFC 層と Si_3N_4 表面の反応を促進する。よって Si_3N_4 のエッチング反応を明らかにするためには、プラズマにより生成された HFC 層がイオン

衝撃でどのような影響を受けるかを調査する必要がある。エッチングレート測定と同様に $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ガスケミストリーを用いて TM バイアスを印加した場合の HFC 層の解析を XPS 分析及び TDS 分析を使って行った。

5.3.2. エッチング処理後サンプルの表面解析

5.3.2.1. XPS による表面分析

ブランケットウエハのクーボンサンプルでの Si_3N_4 、 SiO_2 、poly-Si のエッチレートを V_{pp} の関数として図 5-11 にプロットした。CW プラズマとパルスプラズマのいずれの場合も、 V_{pp} が 500V を超えると、 Si_3N_4 が poly-Si と SiO_2 に対して高選択的にエッチングされたが、CW プラズマの場合、 V_{pp} が 316V を下回ると Si_3N_4 はエッチストップした。この結果は、5.1 節で示した 12 インチブランケットウエハでのエッチレート測定結果と同じ傾向を示しており、クーボン評価でも特性を再現することができた。よってクーボンでのエッチング処理サンプルを用いて表面解析を行うことで 5.1 節のエッチレート特性のメカニズムを検討可能である。エッチング中の poly-Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 表面の違いを調べるために、各材料のエッチング処理後のクーボンサンプルを XPS で分析した。

パルスプラズマによってエッチングされたブランケットクーボンサンプル(a)poly-Si、(b) SiO_2 、(c) Si_3N_4 表面の XPS スペクトルの例を図 5-12 に示す。poly-Si と SiO_2 表面から得られた XPS スペクトルでは、C 1s, F 1s, O 1s, Si 2p のピークが観測され、 Si_3N_4 表面から得られたスペクトルでは、C 1s, F 1s, O 1s, Si 2p, N 1s のピークが観測された。poly-Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 表面から得られた C 1s スペクトルには、炭化水素(CH)成分のピークとフッ化炭素(CF)成分のピークが観測された。poly-Si 表面から得られた Si 2p スペクトルには SiF_xO_y 成分からのピークと Si 成分に由来する Si 2p_{1/2,3/2} の 2 つのピークが観測された。 SiO_2 表面から得られた Si 2p スペクトルでは、 Si^{4+} のピーク位置に SiF_xO_y 成分と SiO_2 成分に由来するピークが観測された。 Si_3N_4 表面から得られた Si 2p スペクトルでは、 Si^{3+} のピーク位置に $\text{SiF}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 成分と Si_3N_4 成分に由来するピークが観測された。また、 Si_3N_4 表面から得られた N 1s スペクトルには、CN 成分と Si_3N_4 成分に由来する 2 つのピークが観測された。poly-Si および SiO_2 表面の XPS 分析のこれらの結果は、エッチングされた材料 (poly-Si および SiO_2) 上に SiF_xO_y 層が形成され、 SiF_xO_y 層上に HFC 層が形成されたことを示している。 Si_3N_4 サンプルでは、 $\text{SiF}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 層が Si_3N_4 表面に形成され、HFC 層が $\text{SiF}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 層上に形成された。HFC 層は SiF_xO_y 層上に形成されているが、このよう

な現象は $C_4F_8/Ar/O_2$ ガスを用いたエッチング材料 (Si 、 SiO_2 、 Si_3N_4) を精密に観察した先行研究でも確認されている^{47,56,57)}。これらの研究では、CF 層が SiF_xO_y 層上に形成されていることが明らかになった。

HFC 層とその下の SiF_xO_y 層または $SiF_xN_yO_z$ 層の変化を定量的に解析するために、XPS スペクトルにおいて CH_x 成分および CF 成分として観測された HFC 層の厚さを見積もった。HFC 層の厚さは、下地のエッチング材料である poly-Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 から放出される Si 2p 光電子の強度低下から見積もった^{47,56)}。HFC 層はポリマー (PET) の密度で膜密度は一定とし見積もりを実施。HFC 層中の Si 2p 光電子の脱出深さは 3.0nm と仮定した⁵⁸⁻⁶⁰⁾。エッチングされた材料上に形成された HFC 層の膜厚を V_{pp} の関数としてプロットしたものを図 5-13 に示す。 V_{pp} が 500 V より高い場合、すべてのエッチング材料上の HFC 層は 4.0 nm より薄かった。 V_{pp} が 350 V のとき、poly-Si と SiO_2 上に形成された HFC 層の厚さは 4.0 nm より大きかった。 Si_3N_4 表面では、CW プラズマで形成された HFC 層の厚さは 4.0 nm であったのに対し、パルスプラズマで形成された HFC 層の厚さは 2.7 nm であった。エッチストップを引き起こしている条件の場合、すべての材料に形成された HFC 層は 4.0 nm より厚くなっていることがわかる。この結果は、 Si_3N_4 のエッチストップが、パルスプラズマによって、薄い HFC 層が形成されることによって防止されたことを示している。厚い HFC 層は、HFC 層と被エッチング材料との界面への有効なイオンエネルギー供給を減少させる緩衝層となることにより、被エッチング材料のエッチングを抑制する。下層の Si または Si_3N_4 層のエッチングを抑制するポリマー層の同様の役割は、 $C_4F_8/Ar/O_2$ ガスケミストリーを用いた他の研究によって既に報告されている^{47,56,57)}。HFC 層の厚さの測定によると、 Si_3N_4 エッチレートは HFC 層の厚さに強く依存し、HFC 層と被エッチング材料との界面における有効なイオンエネルギーを制御する。

イオンエネルギーと反応深さを関連付けるために、Ar イオンの投影飛程を見積もった。典型的なイオンエネルギーは、おおよそ V_{pp} に相当すると仮定した。Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) モデルを用いた投影飛程の計算⁶¹⁾によると、エネルギー 350eV と 500eV における Si 中の Ar イオンの投影飛程は、それぞれ 1.9nm と 2.3nm と計算された。ここでは、HFC 層中の Ar イオンの投影飛程は Si 中のそれとほぼ同じであると仮定した。また、エネルギー 350eV と 500eV における Ar イオンの飛程の縦方向の揺らぎ (標準偏差) は、それぞれ 1.1nm と 1.3nm と計算された。 CH_3F プラズマでは、C, F, H, CH_xF イオンも反応深さに影響を与える。エネルギー 350eV と 500eV における Si 中の C イオンの投影飛程はそれぞれ 2.5nm と 3.1nm と計算され

た。350eV と 500eV のエネルギーにおける F イオンの予測範囲は、それぞれ 2.1nm と 2.7nm であった。また、350eV と 500eV のエネルギーにおける Si 中の H イオンは、それぞれ 7.1nm と 9.7nm と計算された。CH_xF (x=1,2)の投影飛程は分子量に依存するため、Ar イオンの投影飛程と同等であると見積もられた。先行研究では、HBr/O₂ プラズマ中の H イオンは、H イオンの衝突によって Si 原子が転位した深いダメージ層を生成することが明らかにされている⁶²⁾。この実験では、被エッチング材料上に形成された HFC 層の厚さは、Ar、C、F、CH_xF イオンの投影飛程とほぼ同じであった。CH₃F プラズマで Si₃N₄ 膜をエッチングするためには、HFC 層とその下の Si₃N₄ との界面に H 原子だけでなく F 原子も供給する必要がある。さらに、HFC 層に付着した CH_xF ラジカル(x=1,2)は、Ar、C、F、CH_xF イオンの照射により、下層の SiF_xN_yO_z 層に拡散される。

図 5-14 に、エッチングされた材料上に形成された反応層中の C と F の原子濃度比を V_{pp} の関数としてプロットした。V_{pp} が 350V より低い場合、パルスプラズマによってエッチングされたすべての材料上に F リッチな HFC 層が形成された。この結果は、被エッチング材料中の Si との反応性が高い F の濃度が、パルスプラズマによって形成された HFC 層中で高いことを示している。V_{pp} が 500V より高い場合、Si₃N₄ 表面の C/F 比は CW プラズマとパルスプラズマの両方で高かった。これは、HFC 層の F が SiF₂ または SiF₄ を形成することで、Si₃N₄ のエッチングに寄与し消費されたためである。一方、poly-Si および SiO₂ 表面では、V_{pp} が 570V 以上で C/F 比が低くなった。この結果から、CH 成分はプラズマからの高エネルギーイオンの照射によって容易にスパッタリングされることが確認された。V_{pp} : 350V 以下で材料表面に堆積している F リッチ HFC 層は、パルスプラズマ中の CH₃F の弱い解離によって形成されると考えられる。CH₃F プラズマからの生成物の RBS 分析及びプラズマ発光解析の結果からパルスプラズマでは弱解離により CH_xF (x=1,2) ラジカルが生成されていると示されており、CH₃F の低解離ラジカル生成起因で形成された F リッチ HFC 層と考えられる。

5.3.2.2. Si₃N₄ 試料の TDS 分析

HFC 層と Si₃N₄ との熱反応性も TDS で分析した。図 5-15 の (a) CW プラズマに、(b) にパルスプラズマによってエッチングされた Si₃N₄ 表面から得られた TDS スペクトルを示す。最も高いフラックスは、HFC 層から脱離した ¹⁹F⁺ から得られた。¹H⁺、²H₂⁺、¹⁸H₂O⁺、²⁸N₂⁺、²⁸CO⁺ も観測され、これらは H₂O、N₂、CO₂ などの残留空

気成分に由来する。パルスプラズマでエッチングした Si_3N_4 試料から得られた $^{19}\text{F}^+$ のピークフラックスは、CW プラズマでエッチングした Si_3N_4 試料から得られた $^{19}\text{F}^+$ のピークフラックスの 1.4 倍であった。この結果は、図 5-15(b) に示すように、最も高い $^{19}\text{F}^+$ フラックスが、XPS によって F リッチであることが判明したパルスプラズマによる HFC 層から得られたため、妥当な結果だと言える。2 つのプラズマでエッチングされた試料からは、 $m=z$ の 17, 16, 15 でも高いフラックスが得られた。300°C のピークは $^{17}\text{NH}_3^+$, $^{16}\text{NH}_2^+$, $^{15}\text{NH}^+$ で、それぞれ $m=z$ が 17, 16, 15 であり、 NH_3 に由来すると考えられる⁶³⁾。600°C のピークは $^{16}\text{CH}_4^+$, $^{15}\text{CH}_3^+$ で、それぞれ $m=z$ が 16, 15 であり、 CH_4 に由来すると考えられる⁶⁴⁾。 H_2O に由来する $^{17}\text{OH}^+$ フラックスは、 $m=z$ が 17 のフラックス値に含まれるはずである。 $^{17}\text{NH}_3^+$ フラックスを推定するために、 $^{18}\text{H}_2\text{O}^+$ フラックスとパターン係数から推定される $^{17}\text{OH}^+$ フラックス値⁶⁵⁾を $m=z$ が 17 の全フラックス値から差し引いた。500°C でブロードなピークを持つ N を含む脱離生成物である $^{26}\text{CN}^+$ と $^{27}\text{HCN}^+$ のフラックスも検出された。 NH_3 に由来する $^{17}\text{NH}_3^+$ ピークの脱離温度は HCN に由来する $^{26}\text{CN}^+$ ピークの脱離温度よりも低いため、 NH_3 は HCN よりも脱離しやすかった。

一方、Si を含む脱離生成物である SiF_x ($x=1,2,3$) のフラックスは、いずれの試料からも検出されなかった。これらの TDS の結果から、 NH_3 と HCN は N を含む脱離生成物として検出され、Si を含む脱離生成物は検出されなかった。この結果は、HFC 層が Si_3N_4 に含まれる N との反応性が高いことを示している。上記の実験結果に基づき、HFC 層の形成という観点から、ブランケットサンプルのエッチングメカニズムを検討した。

CW プラズマとパルスプラズマによってエッチングされた Si_3N_4 表面の HFC 層形成のモデルをそれぞれ図 5-16(a) と図 5-16 (b) に示す。プラズマ密度測定及びプラズマ発光分析の結果から、パルスプラズマの場合、解離の弱いため、HFC 層に F 原子を供給する CH_2F ラジカルの濃度が高くなると考えられる。このため F リッチな HFC 層が形成された。一方、CW プラズマの場合は、解離度の高い F ラジカルや H ラジカルが HFC 層と反応して脱離し、HF を形成して F を消費したため、C リッチな HFC 層が形成された。C リッチな HFC 層は、主に CW プラズマで生成した解離度の高い CH_x ラジカルが多く含まれることにより形成された。両プラズマによって形成された HFC 層は H を含んでおり、下地の Si_3N_4 との熱反応性が高い。TDS の結果によると、 NH_3 と HCN が N を含む脱離生成物として検出されたが、Si を含む脱離生成物は検出されなかった。HFC 層はプラズマからのイオン照射がなくとも

Si₃N₄中のNと高い反応性を持つ。

実際のプラズマエッチングプロセスでは、プラズマからのイオン照射によってエッチング反応が促進される。CHF₃やC₄F₈などのフルオロカーボンプラズマを用いたエッチングプロセスでは、Siを含む材料がエッチングされ、SiF_xが形成されることが報告されている⁶⁶⁾。これらのプロセスでは、イオンアシストエッチングにより、FリッチCF層がSiを含む材料と容易に反応することが確認されている。今回の実験では、CH₃Fプラズマで形成されたHFC層のF濃度が低く、Siとの反応生成物であるSiF_xの信号は低い信号強度を示した。

Si₃N₄エッチングでは、図5-11に示すように、V_{pp}:500V以上でエッチングが進行していた。Si₃N₄層のNはHFC層と反応してNH₃またはHCNとなり、Si₃N₄層のSiはHFC層のFと反応してSiF_xとなったと考えられる。V_{pp}が350V程度の場合、パルスプラズマによってSi₃N₄のみがエッチングされた。これは、パルスプラズマで形成されたFリッチなHFC層がSi₃N₄中のSiとの反応性が高いためである。パルスプラズマ下でのFリッチHFC層とSi₃N₄層とのエッチング反応により、HFC層は350VのV_{pp}でも薄くなり、イオンアシストエッチングを促進した。しかし、CWプラズマで形成されたCリッチHFC層は、Si₃N₄中のSiとの反応性が低い。その結果、CWプラズマ下で形成された厚いHFC層は、HFC層とSi₃N₄との界面における有効イオンエネルギーを減少させることにより、Si₃N₄がエッチングされるのを防ぎエッチストップを引き起こしたと考えられる。

これらの結果から、Si₃N₄エッチングの反応は次のようなモデルと考えられる。CWプラズマでは、プラズマ密度が高くCH₃Fガスの解離が促進される。これによりFラジカルやHラジカルなど、高い解離のラジカル種が多く生成される。CH₃Fからの解離種がウエハ上に堆積しHFC層を形成する。FラジカルやHラジカルはHFC層内で結合してHFを形成するため、HFC層のFは消費される。そのため、CリッチHFC層となる。CリッチHFC層はSi₃N₄表面と反応せず、堆積が進みHFC層は厚くなる。厚いHFC層はイオン衝撃に対する緩衝層となり、イオンエネルギーが低い場合にはエッチストップを引き起こす。SiやSiO₂のエッチングレートを低くし、ダメージを防ぐためにはイオンエネルギーの低下が必要であるが、Si₃N₄がエッチストップしてしまうため、高選択エッチングは困難である。

一方、パルスプラズマはプラズマ密度を低くすることができるため、解離衝突を抑制することができる。よって低解離ラジカルであるCH₂FラジカルやCH₃ラジカルを生成する。これにより、CH₂FラジカルやCH₃ラジカルを含んだHFC層がウエ

ハ上に形成される。HFC 層内では F や H は CH_2F や CH_3 などに結合した状態で存在する。そのため HF による F 消費は無く、F は HFC 層に保たれるため、F リッチ HFC 層となる。イオン衝撃が F リッチ HFC 層に加わると、 Si_3N_4 表面と F リッチ HFC 層が反応し、 SiF_x 、 NH_3 、 HCN を形成し、HFC 層が消費される。その結果、HFC 層は薄くなる。Si や SiO_2 の削れを抑えるためにイオンエネルギーを低くしても薄い HFC 層ではイオンは Si_3N_4 表面に到達できる。また HFC 層には多くの F が含まれていることから、エッチング反応が進み、エッチストップを発生させない。また Si や SiO_2 上では NH_3 、 HCN の形成はないことから、Si や SiO_2 上では HFC 層は消費されず厚くなり、イオン衝撃に対する緩衝層となる。よって低イオンエネルギー化することで、 Si_3N_4 エッチングは進行し、Si や SiO_2 のエッチングを抑制できる。この結果、パルスプラズマでは低イオンエネルギーを用いることで、Si や SiO_2 に対し高選択な Si_3N_4 エッチングを実現できる。

5.3.3. L/S パターンの底部に形成された反応層の XPS 分析

実際の Si_3N_4 スペーサーエッチングではダミーゲートパターンの底部にある Fin 周りの Si_3N_4 をエッチングする必要がある。ブランケットエッチングで得られた特性がパターン底部でも得られるかを検証するため、パターンサンプルの底部に形成された反応層を XPS で分析した。パターン底部の組成を分析し、パターン底部における、パルスプラズマで形成された HFC 層の C/F 比と CW プラズマで形成された HFC 層の C/F 比の違いを調べた。Si 表面に形成された HFC 層の C/F 比は、 Si_3N_4 表面に形成された HFC 層の C/F 比とほぼ同じであった。XPS 分析では、ボトム表面から放出された光電子とマスク表面から放出された光電子を光電子エネルギーの差によって分離した。

パルスプラズマで処理したパターンサンプルから得られた典型的な XPS スペクトルを図 5-17 に示す。マスク面から発生したピークと底面から発生したピークが分離している。パルスプラズマと CW プラズマで処理したパターンサンプルのマスク上と底面に形成された HFC 層の C/F 比を図 5-18 に示す。マスク表面とパターン底部の両方について、パルスプラズマで形成された F リッチ HFC 層を分析した。ブランケットサンプルでは、図 5-16 に示すように、F リッチ HFC 層がパルスプラズマで形成された。F リッチ HFC 層が形成されたのは、HFC 層に F を供給する CH_2F ラジカルの濃度が、解離の弱いパルスプラズマの方が高かったためである。CW プラズマでは、解離度の高い CH_x ラジカルが多く発生したため、エッチングされた Si_3N_4 表面上

に C リッチな HFC 層が形成された。高解離した F ラジカルは、H を含む HFC 層と反応し、脱離し、HF を形成した。これに対し、パターン底の表面でも、同様にパルスプラズマ中の CH_3F の低解離の結果として、F リッチな HFC 層が形成された。一方、CW プラズマでは、パターン底面に C リッチ HFC 層が形成された。これは、解離度の高い CH_x ラジカルが多く、解離度の弱い CH_2F ラジカルが少ないためである。

CW プラズマとパルスプラズマによってエッチングされた L/S パターン上の HFC 層の形成の模式図を、それぞれ図 5-19(a)と図 5-19 (b)に示す。CW プラズマで生成された解離度の高い $\text{CH}_x(x=1,2)$ または $\text{CH}_{x-1}\text{F}(x=1,2)$ ラジカルは、ラジカルのダンダリングボンドが多いため付着しやすく側壁の上部に形成された。パターンの底部には主に解離度の低い CH_2F または CH_3 ラジカルによる HFC 層が形成された。パルスプラズマでは、この解離度の低いため付着係数の低い CH_2F 、 CH_3 ラジカルが多く生成され、パターン底に輸送されるため、パターン底の HFC 層の C/F 比は CW プラズマより低くなる。すなわち、より多くの F を含んだ HFC 層をパターン底に形成可能である。

パターン底部の Si_3N_4 エッチングストップを防ぐためには、パルスプラズマにより CH_3F プラズマの解離を制御することで、 CH_2F ラジカルを大量に供給する必要がある。

5.4. 結論

パルスプラズマと TM バイアスを用いて、 $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{Ar}$ プラズマ中で Si 上の高選択的 Si_3N_4 エッチングを行った。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ の選択性は 240V の V_{pp} で無限大であった。エッチレート、デポ膜の成分、プラズマ密度、ラジカル種を CW プラズマと比較した結果、パルスマイクロ波の特性が明らかになった。 Si_3N_4 のエッチングレート確認結果から、CW プラズマは V_{pp} が 260V 未満でエッチストップを引き起こしたが、パルスプラズマは Si_3N_4 のエッチストップを引き起こさなかった。 V_{pp} を下げることにより、CW プラズマとパルスプラズマの両方で、poly-Si のエッチングレートが低下する。その結果、パルスプラズマは、低 V_{pp} 領域で poly-Si の高選択的 Si_3N_4 エッチングを可能にした。この結果から、パルスプラズマでは、CW プラズマとは異なるラジカルが生成されることが示された。

CH_3F ガスの解離に着目し、 CH_3F プラズマについて、CW プラズマとパルスプラズマで生成された堆積膜の違いを、RBS 分析によるウエハの原子組成分析で調べた。パルスプラズマは、CW プラズマと比較して、F リッチな HFC 層をウエハ上に生成

した。一方、CW プラズマでは C リッチな HFC 層が形成された。プラズマへのマイクロ波入力電力の影響を調べるために、時間分解 I_{cf} 測定を、CW プラズマとパルスプラズマの両方で同じピークマイクロ波電力を用いて行った。パルスプラズマは CW プラズマと同じピークマイクロ波パワーを持つが、パルスオン期間中の I_{cf} 値は CW プラズマの値よりも低かった。プラズマ密度は I_{cf} から推定した。 I_{cf} の変化はプラズマ密度の変化として表すことができる。したがって、Duty Cycle を調整することにより、パルスオン期間中のプラズマ密度を調整することができる。Duty Cycle は、プラズマ密度と、電子とガスとの衝突回数を決定するパルスオン時間の変更を可能にする。Duty Cycle 調整により衝突回数を制限し、解離を制御する。パルスプラズマを用いた CH_3F 反応生成物種を制御は OES 分析により確認された。パルスプラズマは、解離が少ないため、CW プラズマよりも多くの CH を生成した。 CH_3F プラズマからは CH_2F や CH_3 が低エネルギーで生成される³⁵⁾ことが知られており、解離の低いパルスプラズマは CH_2F や CH_3 を多く生成している。CW プラズマはプラズマ密度が高く、解離衝突が多く起こるため、高解離となり多くの H ラジカルが生成された。Duty Cycle は、CH/H 比を制御し、パルスプラズマで解離種の比を調整できることを示している。

CH_3F プラズマでは CW プラズマとパルスプラズマで、異なる HFC 層を供給できることがわかった。CW プラズマでは、解離が強いため、より多くの H や F がウエハ上に供給される。そのため、HFC 層中の解離度の高い F は、解離度の高い H と結合して HF を形成し、その結果、F が少なくなる。このようにして、C リッチな HFC 層が形成した。一方、パルスプラズマでは、 CH_2F のような解離度の低いハイドロフルオロカーボンのラジカルがウエハ表面に到達し、HFC 層で CH_xF を形成する。その結果、HFC 層内の F を維持する効果があり、F リッチな HFC 層を形成した。

実際の Si_3N_4 エッチングでは CH_3F プラズマに O_2 、Ar が含まれ、更にイオンエネルギーが適用されている。 $CH_3F/O_2/Ar$ プラズマでイオンエネルギーをウエハに印加した場合のウエハ表面デポ膜の状態を確認するためにブランケットウエハのクーポンを用いて poly-Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 のエッチレート測定を行い、エッチング処理時に形成された表面反応層を XPS 及び TDS で分析した。

処理した poly-Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 のクーポンのエッチレートはブランケットウエハのエッチレートの特性を再現し、パルスプラズマで Si_3N_4 エッチストップは発生せず、CW プラズマで Si_3N_4 エッチストップが発生した。XPS 分析結果から、poly-Si と SiO_2 表面には SiF_xO_y 層が形成され、 SiF_xO_y 層には HFC 層が堆積していた。 Si_3N_4

表面では、 $\text{SiF}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 層が形成され、HFC 層が $\text{SiF}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 層に堆積していた。XPS の結果は、エッチング処理されたウエハ上の poly-Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 表面に厚い HFC 層が形成された場合には、各材料がエッチングされないことを示している。厚い HFC 層の形成は、HFC 層と被エッチング材料との界面における有効イオンエネルギーを減少させることにより、被エッチング材料のエッチングを防止する。350V の V_{pp} では、 Si_3N_4 のエッチングは、パルスプラズマを用いた薄い HFC 層の形成によって促進された。 V_{pp} が 350V より低い場合、パルスプラズマによってエッチングされたすべての材料上に F リッチ HFC 層が形成されていた。これは CH_3F プラズマからのデポの分析結果とも一致しており、 CH_3F ガスの解離がエッチング時の材料表面状態を決定していることを示す。プラズマ発光測定の結果から F リッチ HFC 層は、 CH_3F パルスプラズマで生成した CH_2F や CH_3 ラジカルなどの弱解離種から形成されていた。この結果は、エッチングされた材料中の Si と反応する F の濃度が、パルスプラズマで形成された HFC 層中で高いことを意味する。HFC 層の膜厚測定の結果から、パルスプラズマ適用時には低 V_{pp} でも HFC 層が薄くなっており、イオンアシストエッチングが促進される状態であることが確認された。さらに、TDS の結果から、 Si_3N_4 層中の N が HFC 層と熱反応して NH_3 または HCN を形成していることが明らかになった。

実際のエッチングプロセスでは、CW プラズマでは解離が高いラジカルが生成され、F ラジカルや H ラジカルが多く生成される。F ラジカルや H ラジカルはウエハに堆積した HFC 層内で HF を形成し、HFC 層内の F は消費され C リッチ HFC 層を形成する。C リッチ HFC 層は Si_3N_4 表面と反応しないため、厚くなる。厚い C リッチ HFC 層はイオン衝撃に対し緩衝層となるため、イオンエネルギーが低い場合にはエッチストップを発生する。これに対し、パルスプラズマでは解離が少なく、 CH_2F や CH_3 ラジカルが多く発生し、ウエハ上に堆積する。F や H は CH_2F や CH_3 という形で HFC 層に存在するため、HF 形成による消費はなく、F リッチ HFC 層をつくる。イオンエネルギーのアシストにより F リッチ HFC 層と Si_3N_4 表面の反応が進み、 SiF_x 、 NH_3 、 HCN を形成することで HFC 層が消費されながらエッチングが進行する。その結果、HFC 層は薄くなる。薄い HFC 層は緩衝層とならず、低イオンエネルギーでもエッチストップを引き起こすことなく、 Si_3N_4 エッチングが進行する。Si や SiO_2 上では NH_3 、 HCN 形成のような反応がないため、HFC 層の消費が起こらない。そのため HFC 層が厚くなり、緩衝層として働くため、低イオンエネルギー時には Si や SiO_2 のエッチングが進行しない。このため、低イオンエネルギーでは Si_3N_4 エッ

チングで高い Si 選択比、SiO₂ 選択比を得ることができる。

パターン底部の F リッチ HFC 層も XPS で分析した。XPS の結果は、L/S パターンの底部における HFC 層の形成は、パルスプラズマを用いることで制御できることを示している。また、多数の CH₂F ラジカルがパターンの底部に到達し、底部表面に F リッチな HFC 層を形成していることも示された。この層は、パルスプラズマによって生成された弱解離 CH₂F 種を供給することにより、パターン底面での Si₃N₄ エッチングストップを防止する。パターン底部でもパルスプラズマによりデポの成分比制御が可能であることがわかった。

これらの結果からパルスプラズマは、解離を制御することにより、ウエハ上に供給するラジカルの種類を選択することができ、FinFET の Si₃N₄ スペーサーエッチング求められる高選択 Si₃N₄ エッチングを可能にすると言える。

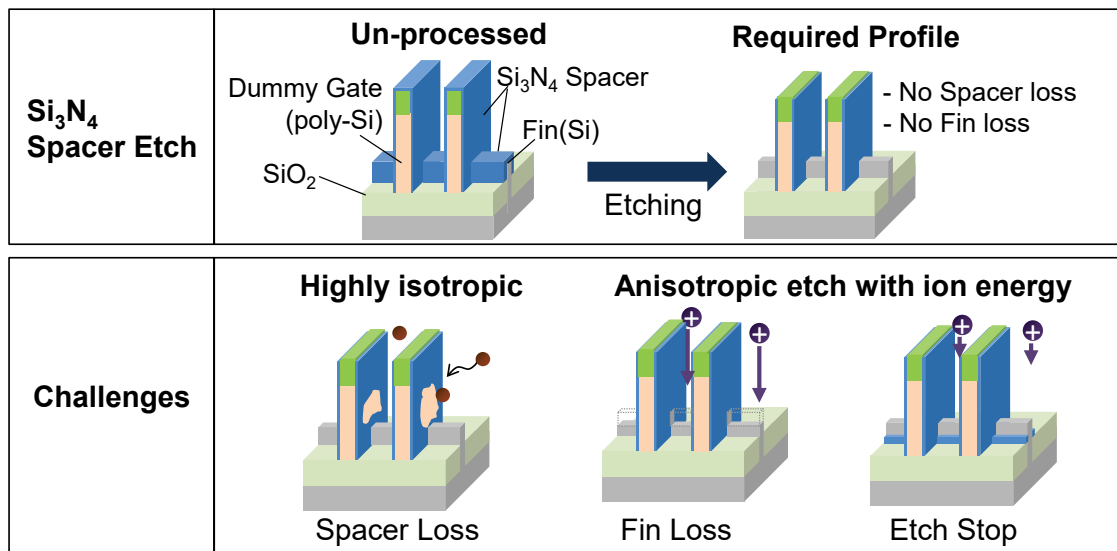


図 5-1 Si₃N₄ スペーサーエッチングの課題

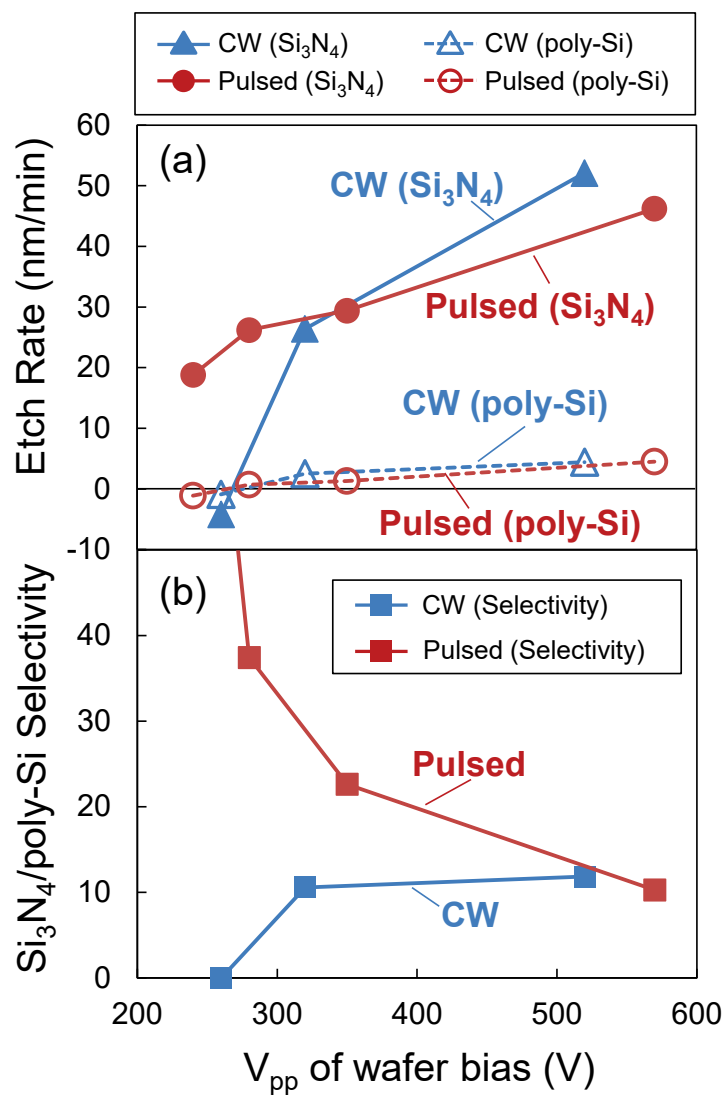


図 5-2 ブランケットウエハ(12inch)でのエッチレート測定結果

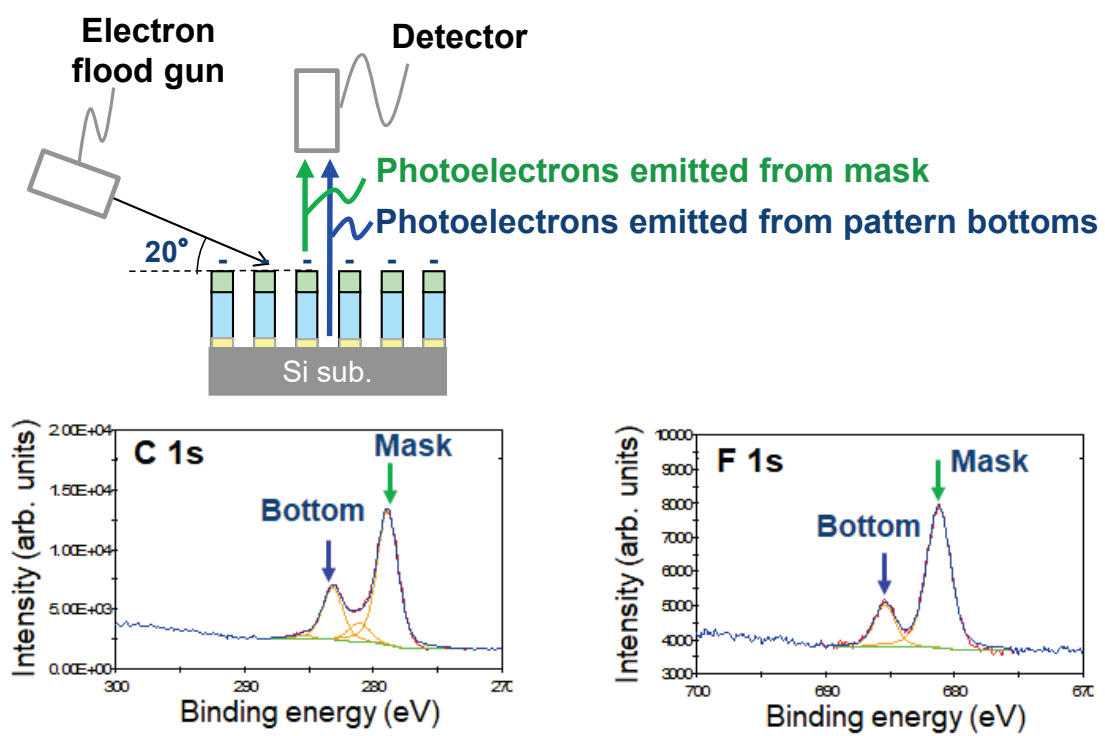


図 5-3 パターン底部デポ膜の XPS 測定方法

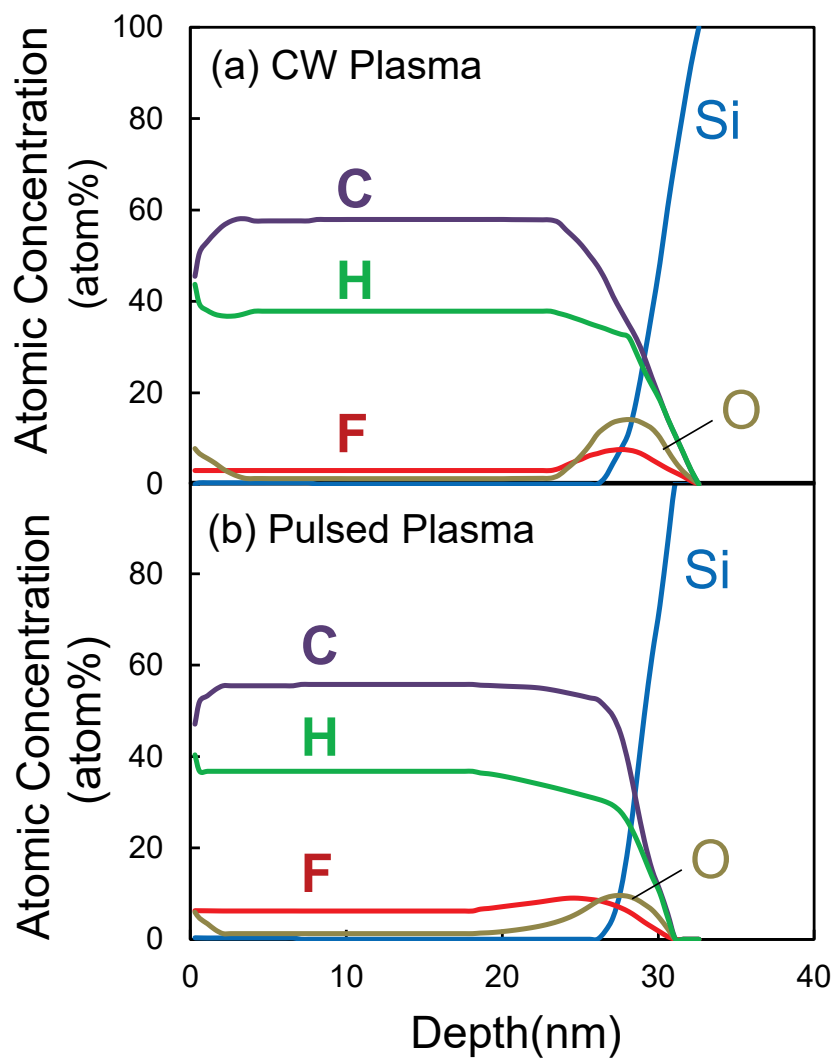


図 5-4 ブランケットクーポンサンプル表面のデポ膜のRBS分析結果

表 5-1. CH₃F プラズマによるデポ膜の元素組成比
(Pulsed Plasma : TM frequency=1kHz, duty cycle=50%)

Element	CW plasma	Pulsed microwave plasma
C (atom%)	57.9	55.8
H (atom%)	37.8	36.8
F (atom%)	3.0	6.2
O (atom%)	1.2	1.3
C/F ratio	19.3	9.0

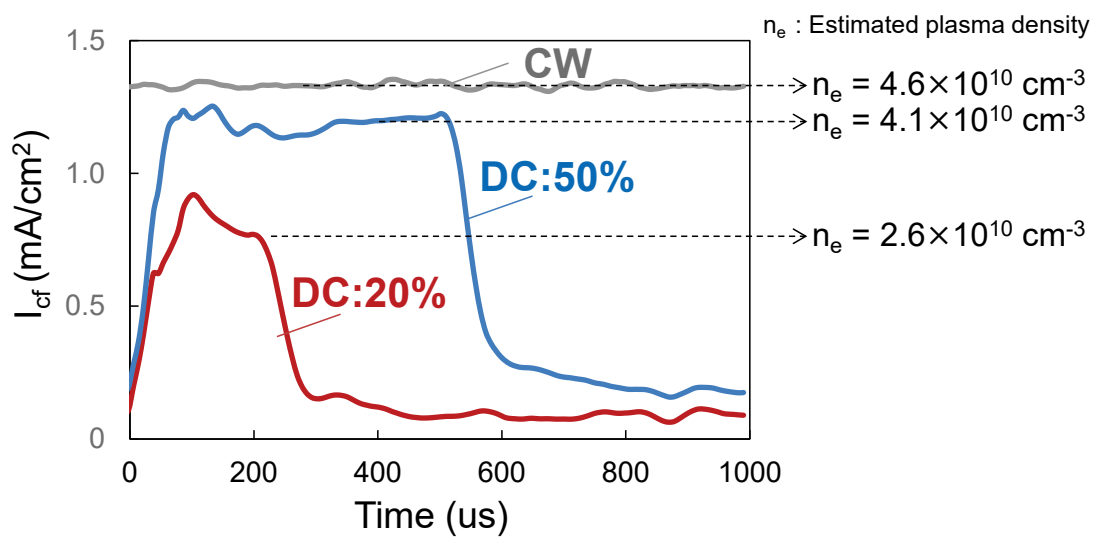


図 5-5 CH₃F プラズマのイオン電流フラックス(I_{cf})時間分解測定結果

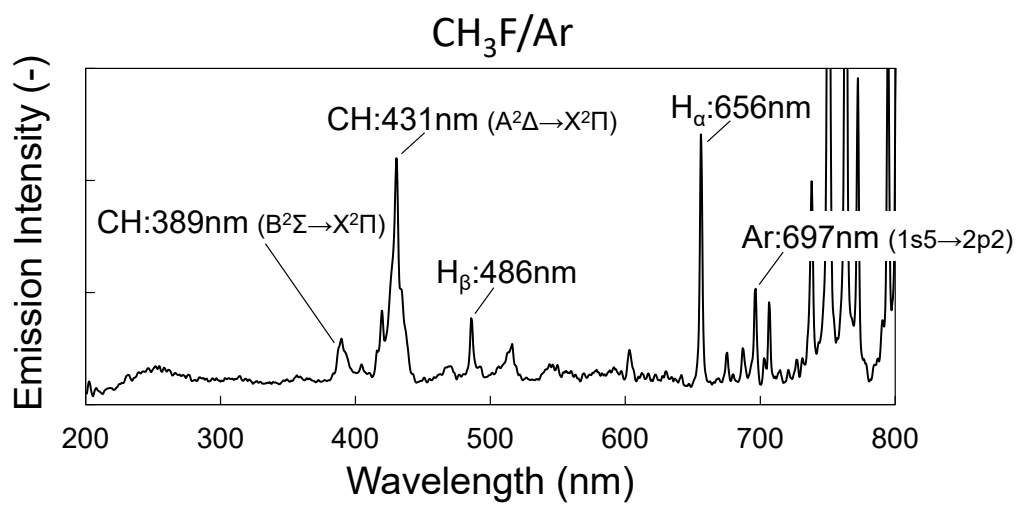


図 5-6 $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$ プラズマの典型的な発光スペクトル

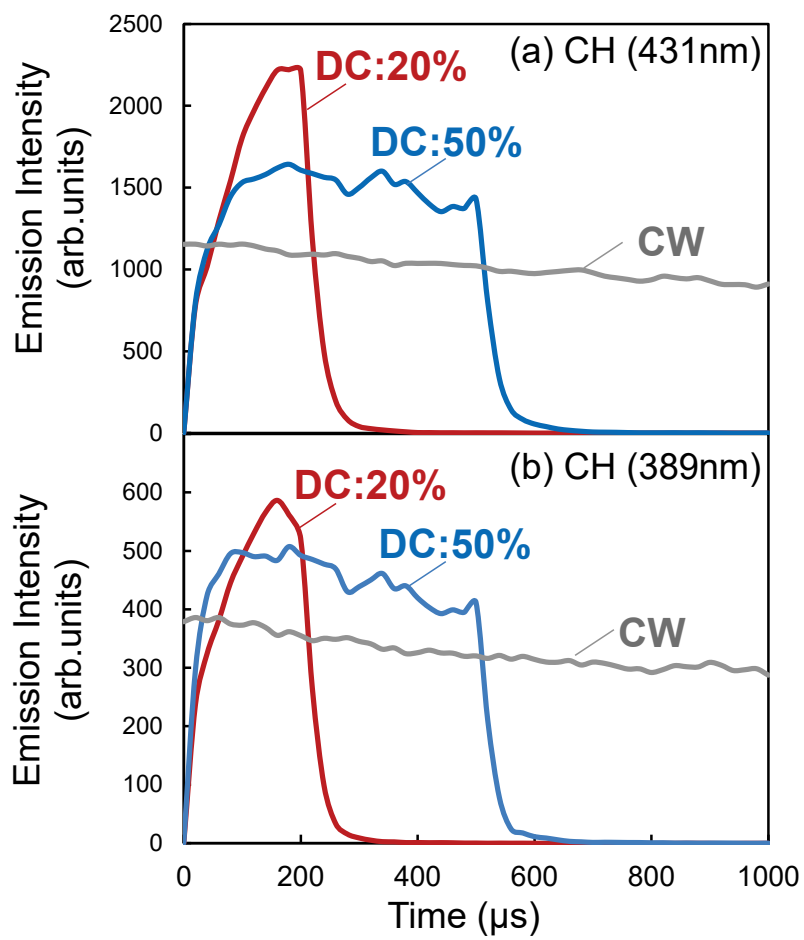


図 5-7 CH スペクトルの Duty Cycle 依存性

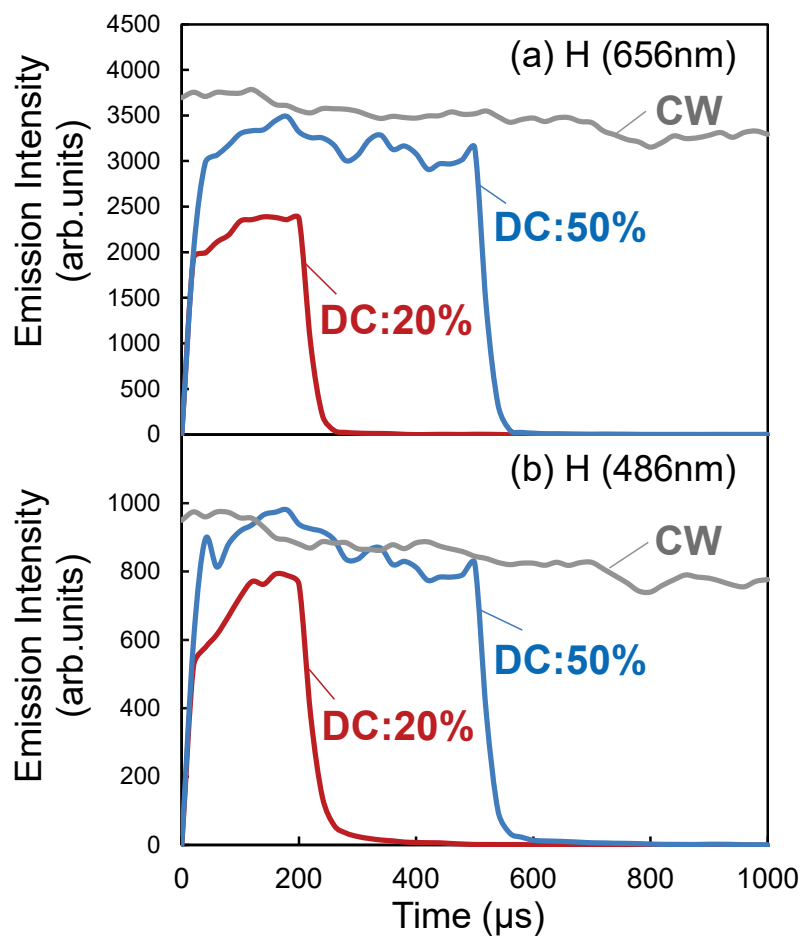


図 5-8 H スペクトルの Duty Cycle 依存性

表 5-2 CH₃F の解離反応と解離エネルギー

解離反応	解離エネルギー ΔH_d
CH ₃ F → CH ₂ F + H	4.2
CH ₃ F → CH ₃ + F	4.6
CH ₂ F → CHF + H	4.2
CH ₂ F → CH + HF	3.7
CHF → CH + F	5.2
CHF → CF + H	3.1
CH → C + H	5.3
CF → C + F	7.4
HF → H + F	5.7
CH ₃ → CH + H ₂	4.6
H ₂ → H + H	4.5

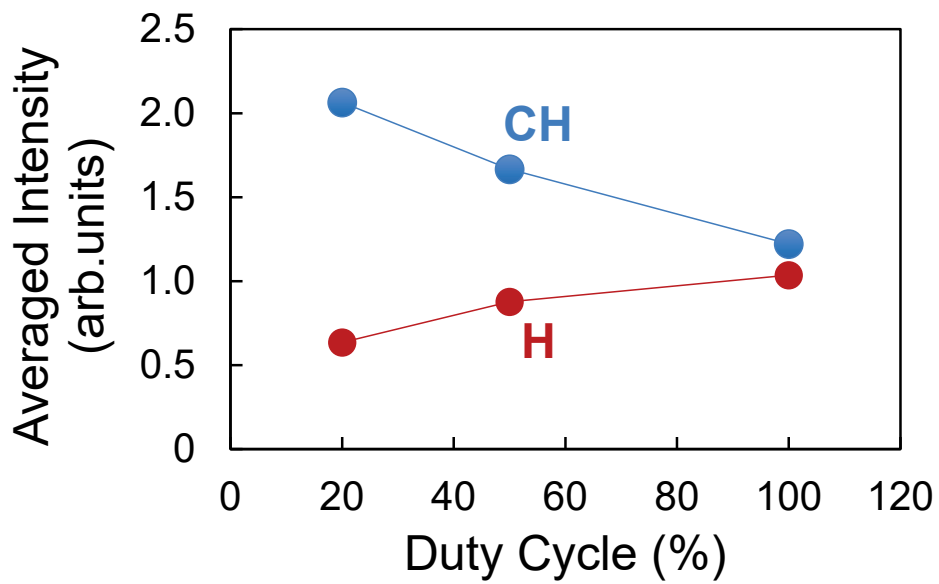


図 5-9 Ar で規格化した時間平均発光強度の Duty Cycle 依存性

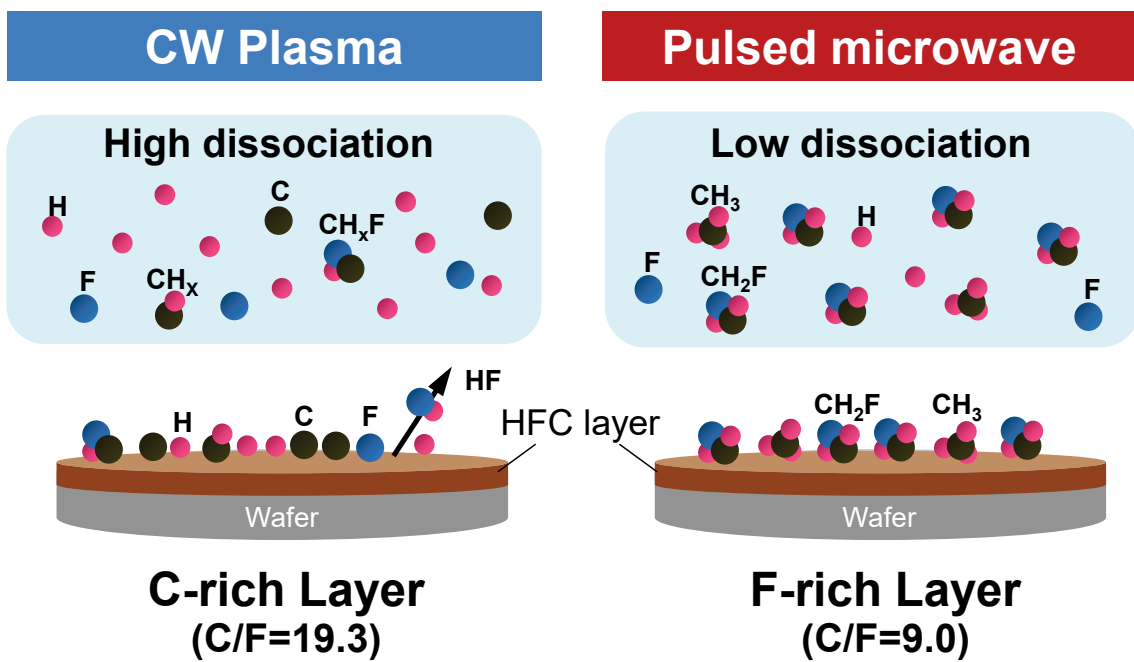


図 5-10 CW プラズマとパルスプラズマのウエハ上デポ形成モデル

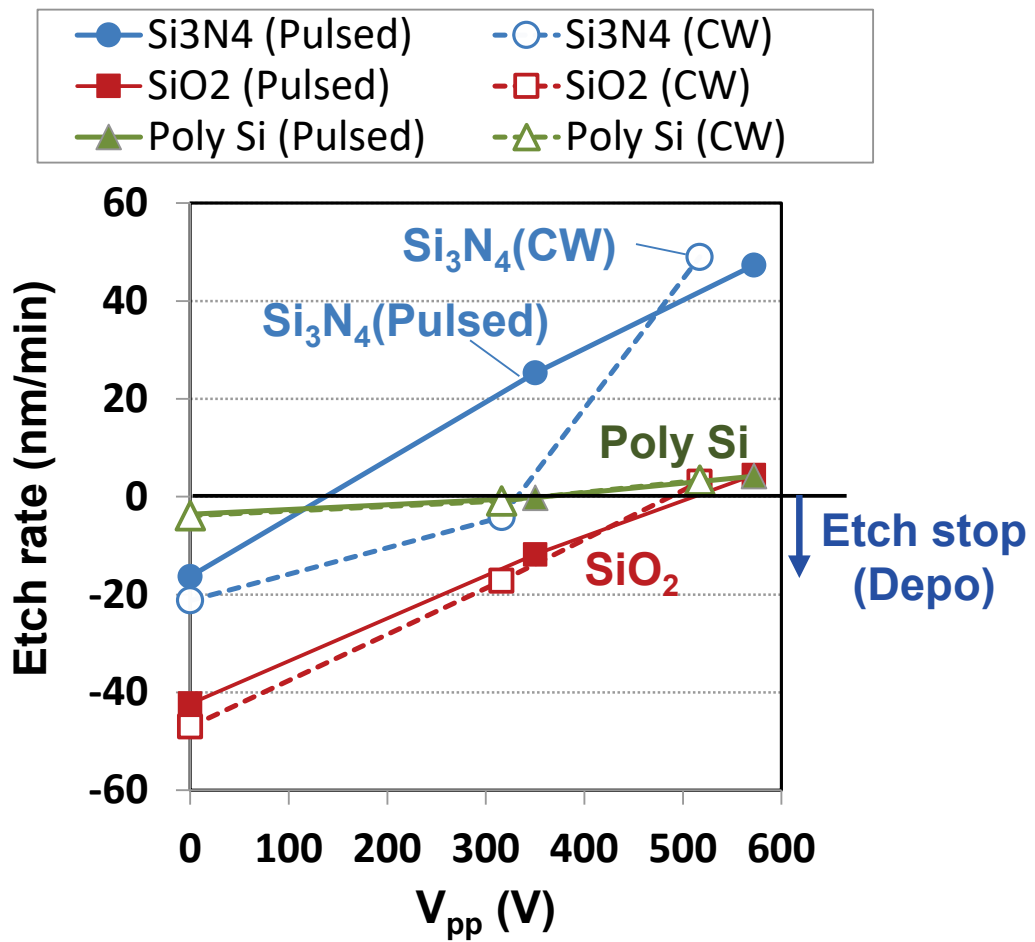


図 5-11 クーボンサンプルのエッチレート

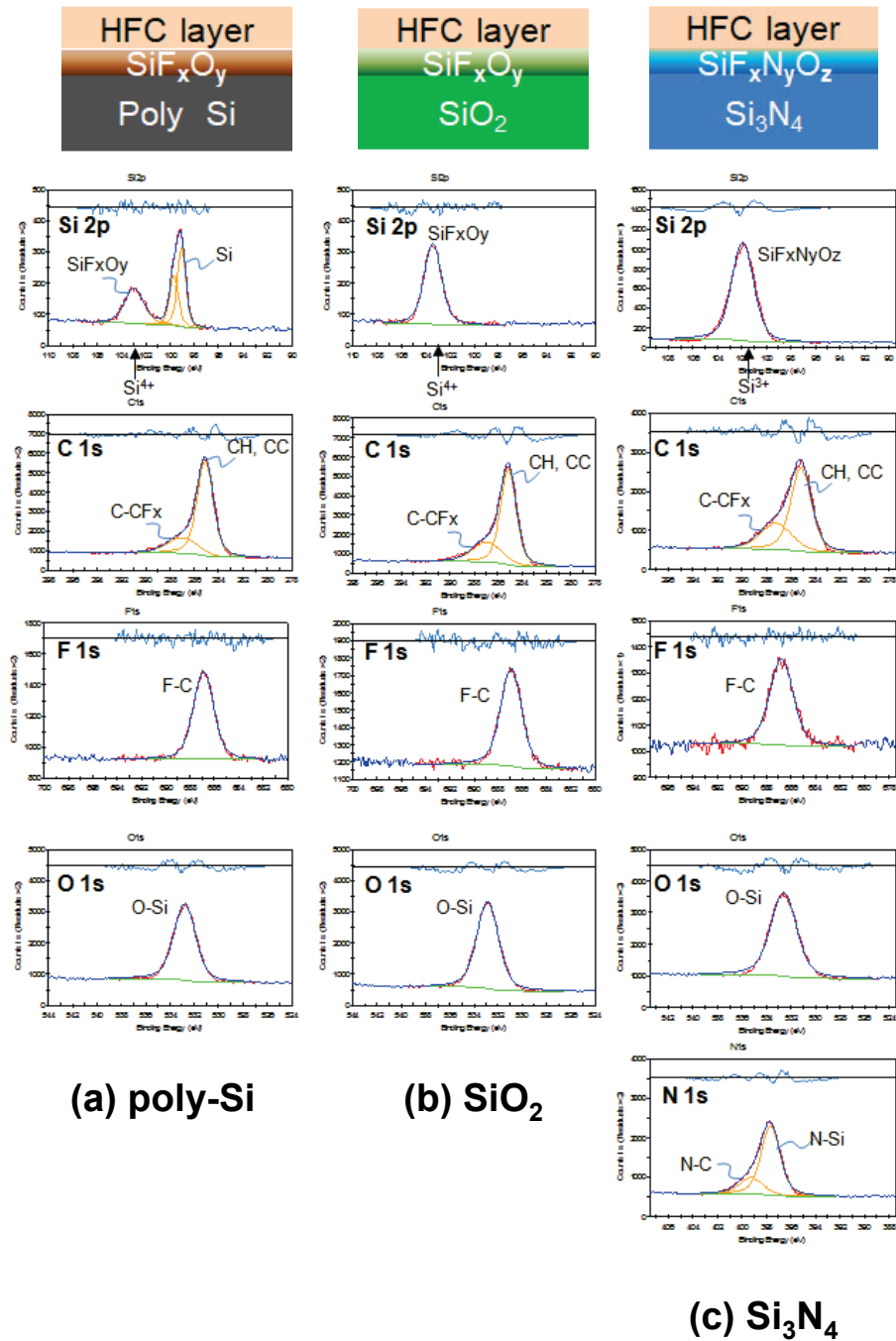


図 5-12 クーボンサンプル上のデポ膜の XPS スペクトル例

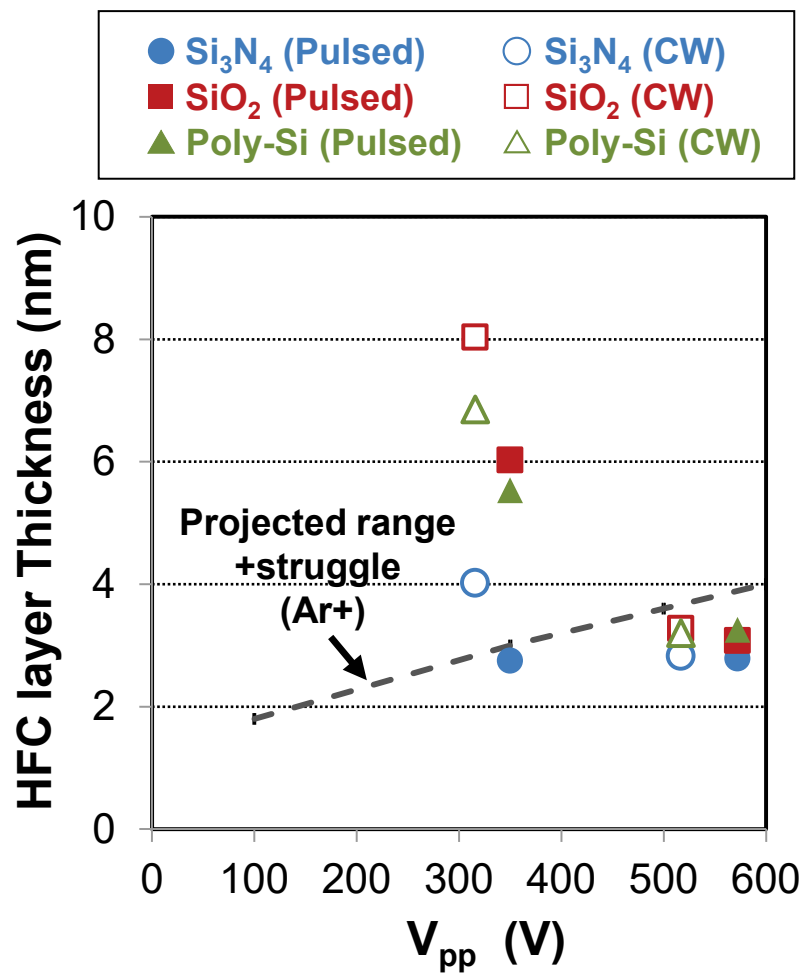


図 5-13 エッチング処理された材料表面の HFC 層厚さと V_{pp} の相関

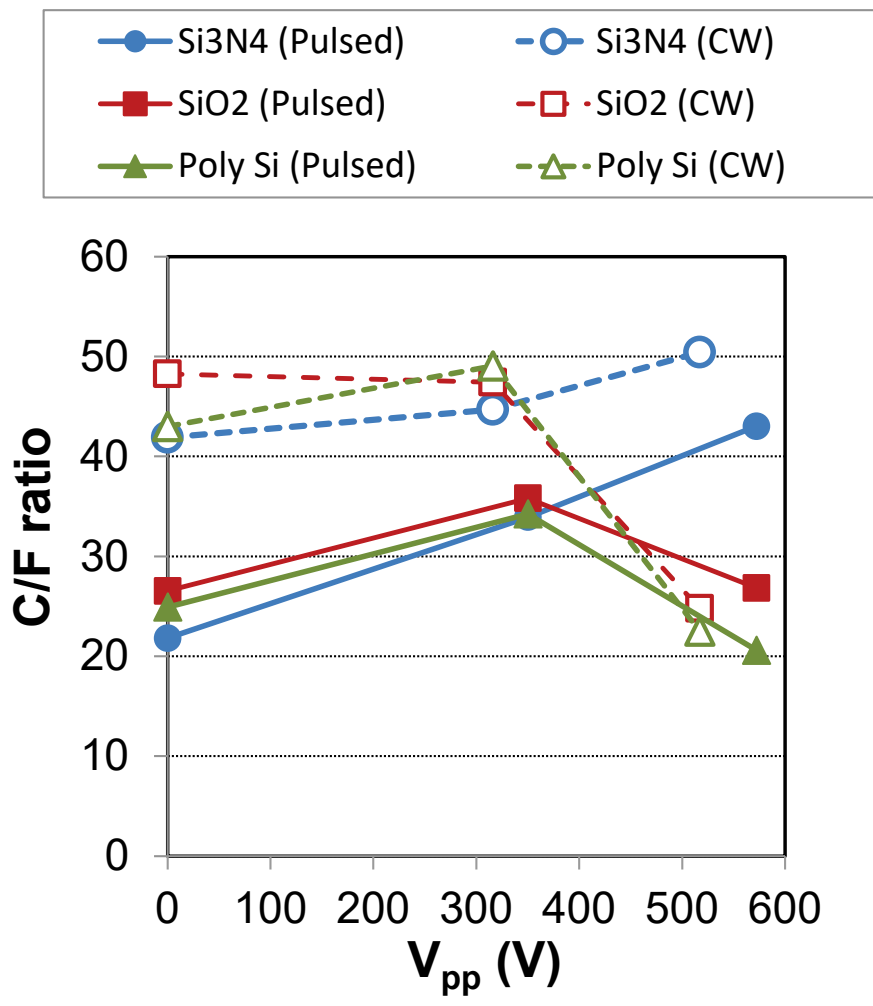
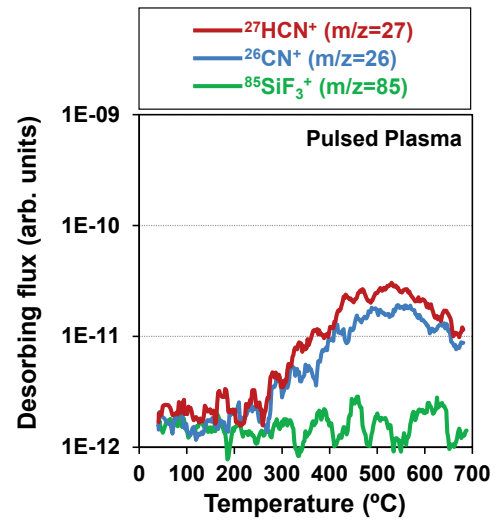
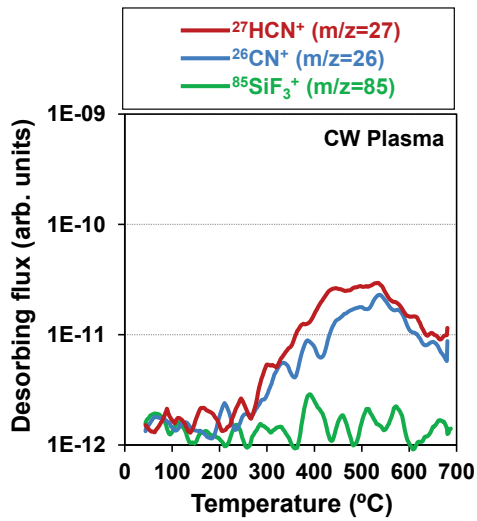
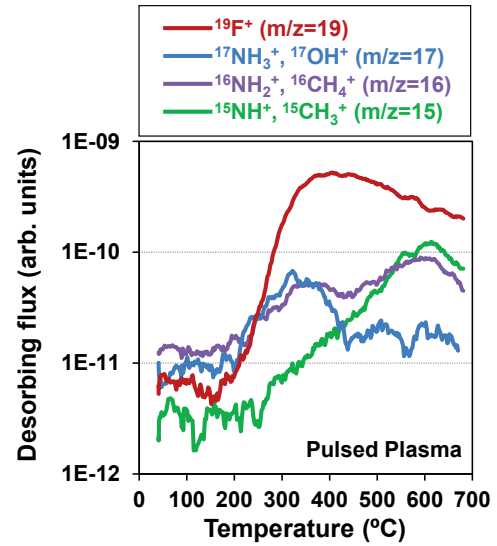
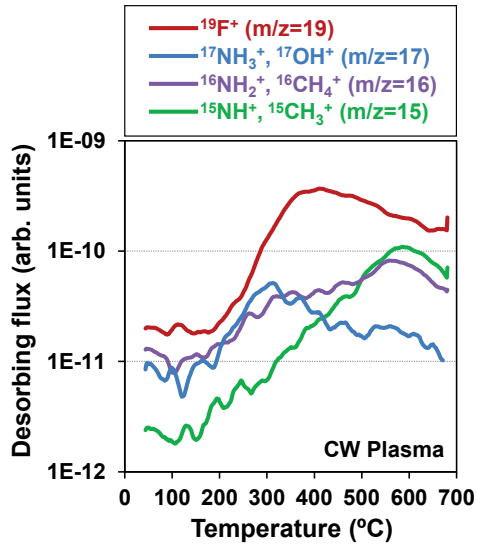


図 5-14 HFC 層の C/F 比



(a) CW Plasma

(b) Pulsed Plasma

図 5-15 Si₃N₄表面から得られた TDS スペクトル

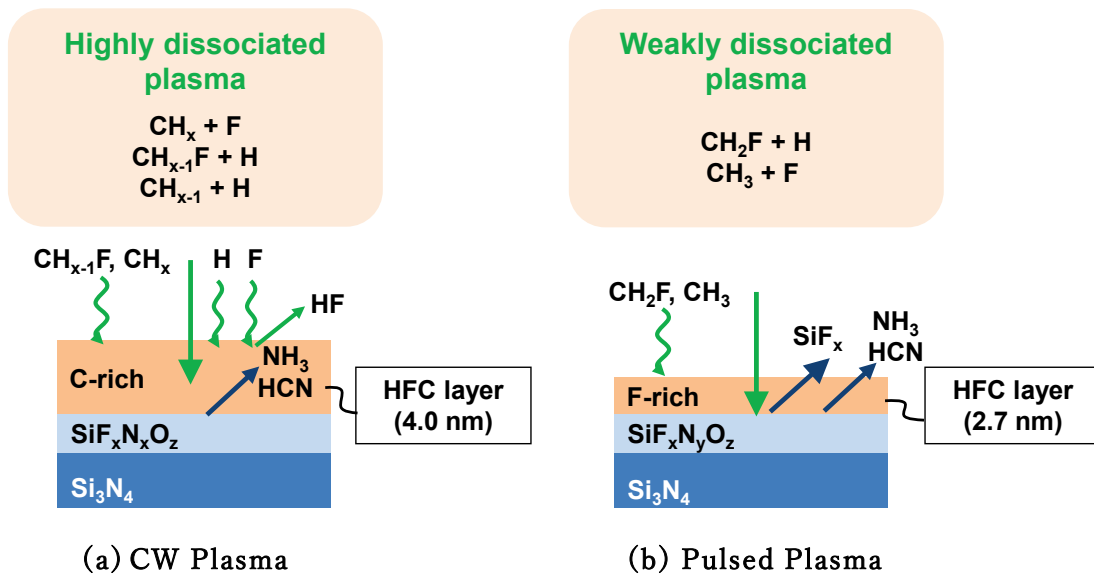


図 5-16 Si_3N_4 エッチング時の HFC 層形成モデル

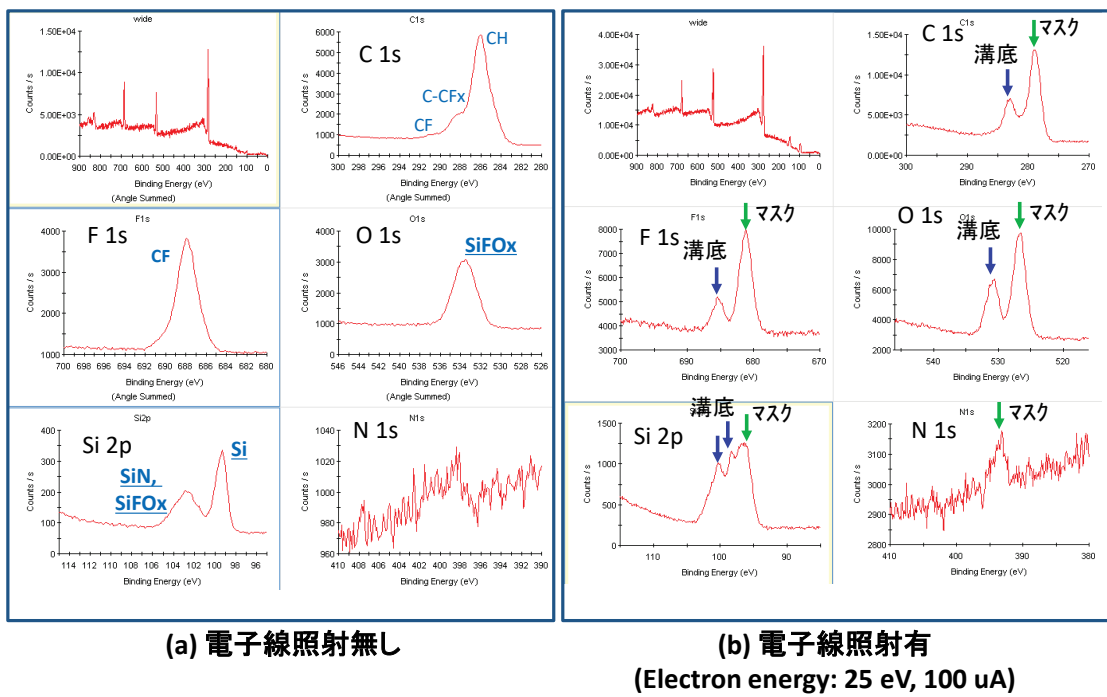


図 5-17 パターンサンプルから得られる XPS スペクトルの例
(パルスプラズマ $V_{pp}:350V$)

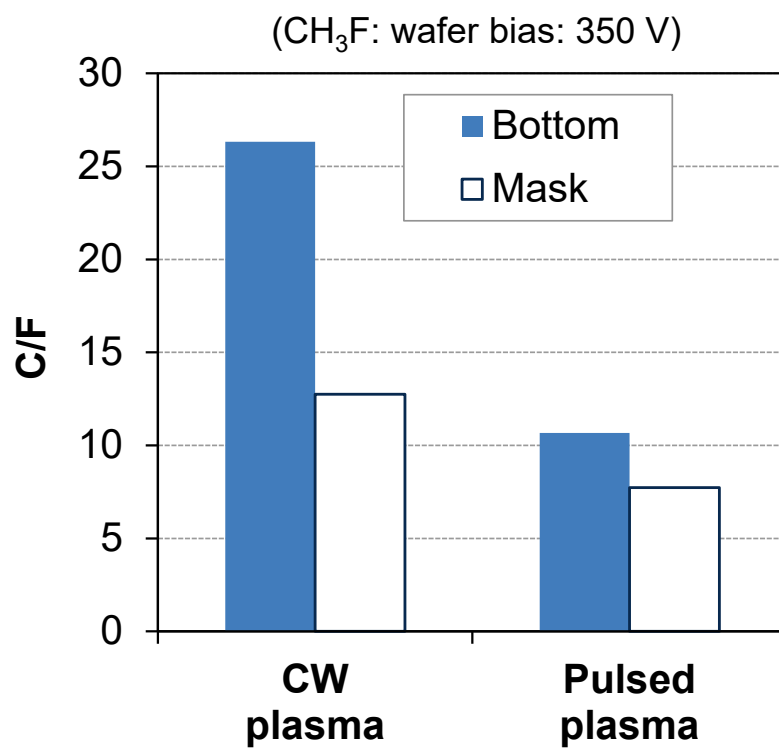
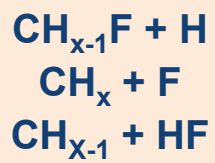
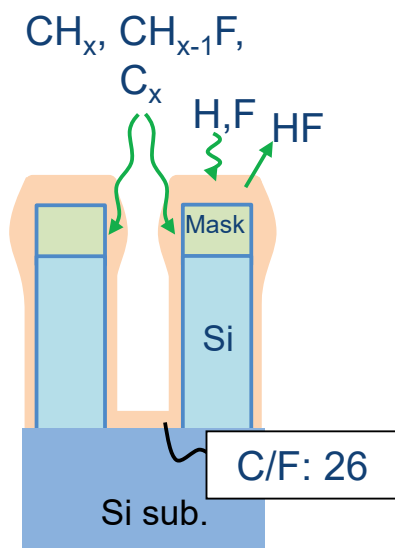
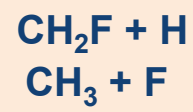


図 5-18 パターンマスク上と底部での HFC 層の C/F 比

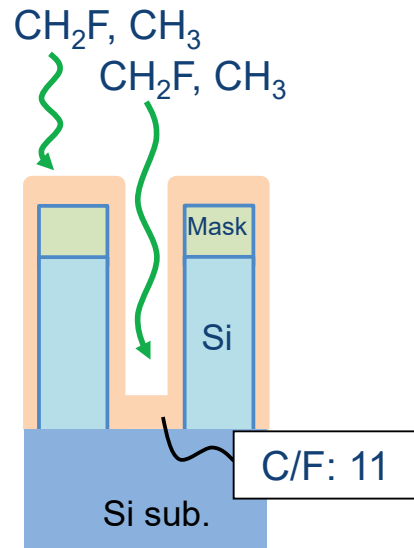
Highly dissociated plasma



Weakly dissociated plasma



(a) CW plasma



(b) Pulsed plasma

図 5-19 パターンサンプルでのデポ膜形成モデル

5.5. 参考文献

- 1) D. Hisamoto, T. Kaga, Y. Kawamoto, and E. Takeda, IEDM Tech. Dig. 833 (1989).
- 2) X. Huang, W.-C. Lee, C. Kuo, D. Hisamoto, L. Chang, J. Kedzierski, E. Anderson, H. Takeuchi, Y.-K. Choi, K. Asano, V. Subramanian, T.-J. King, J. Bokor, and C. Hu, IEEE Trans. Electron Devices. 48, 880 (2001).
- 3) B. Yu, L. Chang, S. Ahmed, H. Wang, S. Bell, C.-Y. Yang, C. Tabery, C.Ho, Q. Xiang, T. J. King, J. Bokor, C. Hu, M.-R. Lin, and D. Kyser, IEDM Tech. Dig., 251 (2002).
- 4) H. Miyazoe, N. Marchack, R. L. Bruce, Y. Zhu, M. Nakamura, E. Miller, S. Kanakasabapathy, T. Suzuki, A. Ito, H. Matsumoto, S. U. Engelmann, and E. A. Joseph, J. Vac. Sci. Technol. B. 36, 032201 (2018).
- 5) S. U. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, N. C. M. Fuller, W. S. Graham, E. M. Sikorski, M. Kohjasteh, Y. Zhu, M. Nakamura, A. Ito, H. Matsumoto, G. Matsuura, and T. Suzuki, J. Vac. Sci. Technol. B. 35, 051803 (2017).
- 6) N. Marchack, H. Miyazoe, R. L. Bruce, H. Tsai, M. Nakamura, T. Suzuki, A. Ito, H. Matsumoto, S. U. Engelmann, and E. A. Joseph, J. Vac. Sci. Technol. B. 36, 031801 (2018).
- 7) V. Jovanović, T. Suligoj, M. Poljak, Y. Civale, and L. K. Nanver, Solid-State Electronics. 54, 870 (2010).
- 8) O. Joubert, M. Darnon, G. Cunge, E. Pargon, D. Thibault, C. Petit-Etienne, L. Vallier, N. Posseme, P. Bodart, and L. Azarnouche, Proc. SPIE 8328, 83280D (2012).
- 9) S. Mochizuki, B. Colombeau, L. Yu, A. Dube, S. Choi, M. Stolfi, Z. Bi, F. Chang, R. A. Conti, P. Liu, K. R. Winstel, H. Jagannathan, H.-J. Gossmann, N. Loubet, D. F. Canaperi, D. Guo, S. Sharma, S. Chu, and J. Boland, 2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 35 (2018).

- 10) A. Soussou, T. Schram, K. Miyaguchi, I. Chakarov, B. Parvais and J. Ervin, Extended. Abstracts of the 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials, VIRTUAL conference, 45 (2020).
- 11) V. Bacquié, A. Tavernier, F. Boulard, O. Pollet, and N. Possémé, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 39, 033005 (2021).
- 12) S. Lee, J. Oh, K. Lee, H. Sohn, and *J. Vac. Technol. B*. 28, 131 (2010).
- 13) N. Possémé, M. Garcia-Barros, C. Arvet, O. Pollet, F. Leverd, and S. Barnola, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 38, 033004 (2020).
- 14) O. Pollet, V. Ah-Leung, S. Barnola, and N. Posseme, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 38, 063007 (2020).
- 15) R. W. Boswell, and D. Henry, *Appl. Phys. Lett.* 47, 1095 (1985).
- 16) S. Samukawa, and S. Furuoya, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2044 (1993).
- 17) K. Takahashi, M. Hori, and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L1088 (1993).
- 18) M. Schaepkens, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 18, 856 (2000).
- 19) N. Fujiwara, T. Maruyama, and M. Yoneda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 2450 (1996).
- 20) Y. Saito, K. Shibata, K. Takahashi, S. Mukaigawa, K. Takaki, K. Yukimura, H. Ogiso, and S. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59, SHHE04 (2020).
- 21) M. Matsui, M. Morimoto, N. Ikeda, and K. Yokogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 03DD04 (2014).
- 22) K. Tsujimoto, S. Tachi, K. Ninomiya, K. Suzuki, T. Kure, S. Okudaira, and S. Nishimatsu. Extended. Abstracts of the 18th Conference on Solid State Devices and Materials. 229 (1986).
- 23) N. Kofuji, K. Tsujimoto, and T. Mizutani. (1995). Proceedings of the Dry Process Symposium, 39.
- 24) T. Ono, H. Miyazaki, T. Mizutani, Y. Goto, and T. Kure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 5292 (1999).
- 25) M. Matsui, and K. Kuwahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018).
- 26) T. Ono, T. Mizutani, Y. Goto, and T. Kure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 5003 (2000).
- 27) S. Samukawa, and K. Terada, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 12, 3300 (1994).

- 28) M. Sumiya, H. Tamura, and S. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 856 (2002).
- 29) S. Samukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 2133 (1994).
- 30) H. Ohtake, B. Jinnai, Y. Suzuki, S. Soda, T. Shimmura, and S. Samukawa, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 24, 2172 (2006).
- 31) M. Moriyama, N. Nakahara, A. Mitsuya, H. Suzuki, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59, SJJB03 (2020).
- 32) M. Moriyama, N. Nakahara, K. Kurihara, D. Iino, H. Fukumizu, H. Suzuki, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 60, 016001 (2021).
- 33) K. Tokashiki, H. Cho, S. Banna, J.-Y. Lee, K. Shin, V. Todorow, W.-S. Kim, K.-H. Bai, S. Joo, J.-D. Choe, K. Ramaswamy, A. Agarwal, S. Rauf, K. Collins, S.-J. Choi, H. Cho, H. J. Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, J. Yoon, W. Han, and J.-T. Moon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009).
- 34) L. Chen, L. Xu, D. Li, and B. Lin, *Microelectron. Eng.* 86, 2354 (2009).
- 35) E. Karakas, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, *J. Appl. Phys.* 113, 213301 (2013).
- 36) R. Blanc, F. Leverd, T. David, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 31, 051801 (2013).
- 37) R. Blanc, C. Jenny, S. Lagrasta, F. Leverd, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 32, 021806 (2014).
- 38) Q. Lou, S. Kaler, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 33, 021305 (2015).
- 39) H. Ohtake, T. Wanifuchi, and M. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 086502 (2016).
- 40) S. S. Kaler, Q. Lou, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 34, 041301 (2016).
- 41) K. Shinoda, N. Miyoshi, H. Kobayashi, M. Izawa, T. Saeki, K. Ishikawa, and M. Hori, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 37, 051002 (2019).
- 42) A. Hirata, M. Fukasawa, J. U. Tercero, K. Kugimiya, Y. Hagimoto, K. Karahashi, S. Hamaguchi, and H. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, 066002 (2022).

- 43) M. Matsui, M. Morimoto, and N. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 06GB02 (2015).
- 44) D. M. Manos, and D. L. Flamm, *Plasma Etching : An Introduction* (Academic Press, New York, 1989) p. 104.
- 45) M. Izawa, M. Tanaka, N. Yasui, and M. Morimoto, *ECS Trans.* 66, 143 (2015).
- 46) Y. Ishii, K. Okuma, T. Saldana, K. Maeda, N. Negishi, and J. Manos, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 06HB07 (2017).
- 47) M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 2089 (2001).
- 48) P. Subramonium, and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* 96, 82 (2004).
- 49) M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing* (Wiley-Interscience, New York, 1994), p. 45.
- 50) M. T. do N. Varella, C. Winstead, V. McKoy, M. Kitajima, and H. Tanaka, *Phys. Rev. A.* 65, 022702 (2002).
- 51) S. Motlagh, and J. H. Moore, *J. Chem. Phys.* 109, 432 (1998).
- 52) I. Torres, R. Martínez, and F. Castaño, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 35, 4113 (2002).
- 53) A. Matsugi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 15128 (2018).
- 54) C. J. Cobos, G. Knight, L. Sölter, E. Tellbach, and J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 2627 (2018).
- 55) M. Morimoto, M. Tanaka, K. Koga, and M. Shiratani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, SI1011 (2023)
- 56) M. Matsui, F. Uchida, M. Kojima, T. Tokunaga, F. Yano, and M. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, 117 (2002).
- 57) M. Matsui, T. Tatsumi, and M. Sekine, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 1282(2001).
- 58) K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu, Y. Gotoh, and O. Okada, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2, 645 (1984).
- 59) D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2008).
- 60) A. B. Thompson and D.W. Woods, vol.176, *Nature* (1995).

- 61) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *The Stopping and Ranges of Ions in Matter* (Lulu Press, Raleigh, NC, 2008).
- 62) M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa, and T. Tatsumi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 041301(2011).
- 63) S. Tokitoh, H. Uchida, H. Uchida, Y. Okuno, K. Fushimi, G. Liu, Y. Sakaya, and N. Hirashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 1021 (1995).
- 64) J. M. Shieh, S. C. Suen, K. C. Tsai, B. T. Dai, Y. C. Wu, and Y. H. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 780 (2001).
- 65) S. Tokiwa, T. Nishide, A. Hashizume, and N. Miyabayashi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 52, 45 (2004).
- 66) N. Ikegami, N. Ozawa, Y. Miyakawa, N. Hirashita, and J. Kanamori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 2020 (1992).

第6章 結論

6.1. 結論

FinFET デバイスのエッチング課題を解決するために必要な高精度で高選択性のエッチングを、パルス技術を用いた技術であるパルスプラズマと TM バイアスを用いて評価した。

poly-Si ゲートパターンサンプルを用いて、TM バイアスのエッチング形状制御性を評価した。CW バイアスではイオンエネルギー増加で Dense パターンを垂直化可能であるが同時に Iso パターンがテーパーになる。よってパターン間形状差である I-D CD loading が改善できない課題があった。パルスのオフ時間を増加させることで、Iso パターンが垂直化することがわかった。これによりウエハバイアスとパルスオフ時間の増加を同時に行うことで、I-D CD loading を最小化できることがわかった。またオフ時間の増加は Si_3N_4 ハードマスク選択比を向上し、マイクロレンチを低減可能とした。エッチング形状に対するオフ時間の効果を明らかにするために、Dense パターンと Iso パターンのエッチレートの評価を行った。Dense パターンと Iso パターンの間で、エッチレートのオフ時間トレンドに差は見られなかった。オフ時間中のデポ堆積とラジカルエッチの影響は無視できることがわかった。異なるオン時間での Duty Cycle 依存性を確認した。Duty Cycle が等しい場合には、オン時間が異なってもエッチレート、エッチング形状に顕著な差は見られなかった。このことから、オンオフの過渡期間、パルス周波数、タイムスケールの影響も非常に小さいことがわかった。Duty Cycle により、エッチング性能が決定されている。エッチング形状はデポの蓄積と除去で決定するが、実験結果から、プラズマ気相からのラジカルによるデポの堆積や除去の影響は無視できることがわかった。プラズマ気相以外からのデポはエッチング反応生成物である。

TM バイアスによるエッチング反応生成物の挙動を明らかにするためにシミュレーションとプラズマ発光解析を行った。Duty Cycle を低下し、オフ時間比率を増加することで、排気によりエッチング反応生成物密度が低下することが示された。同じ Duty Cycle が適用されても、オン時間が異なれば、エッチング反応生成物密度の変動の振幅の大きさが異なる結果となった。しかしながら、平均エッチング反応生成物密度はオン時間に依存せず、Duty Cycle で決定されていることが示された。Duty Cycle によるウエハ上の平均エッチング反応生成物密度の変化により、エッチング形状を決定することがわかった。Iso パターンはオープンエリアの構造であり見込み角

が大きく、エッチング反応生成物はパターン側壁へ堆積しやすい。Iso パターンの形状を制御するには、Duty Cycle によりエッチング反応生成物密度を制御することが有効である。Dense パターンでは、高アスペクト比構造により、エッチング反応生成物やイオンのパターンへの侵入が抑制される。エッチング反応生成物の影響が少ないことから、Vpp 増加はエッチング反応生成物が増加してもテーパー形状を引き起こさない。よって Vpp 増加によるパターン下部でのイオンアシストエッチングの促進は、異方性エッチングにつながる。Vpp を高くすることは、Dense パターンの垂直形状形成に不可欠である。しかしながら、Vpp 増加は多量のエッチング反応生成物を生成し、Iso パターンをテーパー形状化する。これによりパターン間形状差である I-D CD loading の拡大を引き起こす。エッチング形状形成のモデリングと実験データのフィッティングからも、高イオンエネルギーと低エッチング反応生成物の組み合わせにより、Dense パターンと Iso パターンの両方でエッチング異方性を高め、パターン間形状差を低減することが示された。

TM バイアスは、Duty Cycle を使用することで Vpp に依存せず、エッチング反応生成物密度を独立して制御することが可能である。この特性を利用し、Duty Cycle の調整によりパターン間形状差の制御が実現できる。

TM バイアスの poly-Si ゲートエッチングのゲート酸化膜選択比への影響を poly-Si ゲートパターンサンプルを用いて調査した。従来の CW バイアスでは Vpp が 200V の時のみ、高選択なエッチングが可能であった。TM バイアスでは 300-350V の 50V の範囲にて、エッチストップ及びゲート酸化膜突き抜けが無い、高選択比エッチングが可能であることが分かった。TM バイアスにてゲート酸化膜の選択比が上がったことや、高選択エッチングの Vpp 領域が高 Vpp 側へシフトしたのは、OFF 時間にデポがパターン底へ堆積し、それがイオン衝撃に対する緩衝層になったためと考えられる。また平均の入射イオンフラックスが CW バイアスと比べ減少したことも起因している。TM バイアスを適用することで高ゲート酸化膜選択比を得られることが分かった。

TM バイアスは、従来技術に Duty Cycle という新たなパラメータを加えることで、イオンフラックス、エッチング反応生成物密度を制御し、高イオンエネルギーでのエッチング形状制御性とエッチング選択性のトレードオフ改善を可能とする機能を有することが分かった。TM バイアスは、先端デバイス製造のための高アスペクト比構造でのエッチング課題を解決する制御ノブとなるといえる。

パルスプラズマの効果を明らかにするために、TM バイアスと CW プラズマにて評

価した poly-Si ゲートエッチングのゲート酸化膜選択比評価をプラズマをパルスプラズマと同じ実験で比較することで確認した。パルスマイクロ波の Duty Cycle=50%の条件下では高選択比領域は V_{pp} : 200V-700V まで広がった。Duty Cycle=20%では V_{pp} : 160V-600V まで拡大された。パルスプラズマは低 V_{pp} 領域でのエッチストップを抑制する。また高 V_{pp} で高 SiO_2 選択比を実現することでゲート酸化膜の突き抜けを抑制し、Si ロスを防止することがわかった。パルスプラズマはゲート酸化膜選択性とエッチストップのトレードオフを改善する。

パルスプラズマの高ゲート酸化膜選択性エッチングのメカニズムを明らかにするために、プラズマ密度の指標となる I_{cf} 測定、ブランケットサンプル表面と poly-Si ゲートパターン底部に形成されたデポの XPS 分析、OES によるラジカル挙動の調査を実施した。 I_{cf} 測定からプラズマ密度はマイクロ波パワーでは大きく変更できないが、パルスの Duty Cycle により調整できることがわかった。またパルスオン期間中のプラズマ密度は Duty Cycle により決定されていた。XPS 分析の結果から、ウエハバイアス無しでのパターン底部の CH 層膜厚は Duty Cycle を下げることで増加することがわかった。CW プラズマや高 Duty Cycle では解離度が高く、付着係数の高いラジカルが生成され側壁上部に付着するため、パターン底部への到達は少なくなる。低 Duty Cycle のパルスプラズマは解離度の低いラジカルを生成する。解離度の低いラジカルは側壁へ付着せず、パターン底部に到達する。この結果は、 CH_4 ガスの解離がマイクロ波の Duty Cycle を下げることによって抑制されたことを示唆している。

ウエハバイアスを印加した場合のパターン底部のデポ膜厚を測定した。 V_{pp} が 200V 以下の CW プラズマではエッチストップが発生したが、この時のデポ膜厚はウエハバイアス無しの場合より厚くなっていた。高解離 CH_4 プラズマとウエハバイアスによるダングリングボンド形成による効果で厚い C リッチ CH 層が形成され、イオンエネルギーの緩衝層となり、エッチストップを引き起こした。低 Duty Cycle の低解離プラズマで形成される H リッチの CH 層は、ウエハバイアス印加によるイオン照射によって薄くなりやすいが、C/Br 比は高くなることがわかった。CW プラズマでは、450V 以上の V_{pp} でゲート酸化膜の突き抜けが発生したが、パルスプラズマでは発生しなかった。CW プラズマでは C/Br 比が高く、エッチャントである Br を多く含んでいることからゲート酸化膜のエッチングが進行し、選択比が低下したと考えられる。パルスプラズマでは Duty Cycle を低くすることでパターン底の C/Br 比を増加できることを確認した。パルスプラズマは Duty Cycle により、エッチングを抑制する CH_x フラックスとエッチャントである Br フラックスの比である C/Br 比の

調整を行い、ゲート酸化膜選択比の制御を可能とする。

FinFET デバイスの Si_3N_4 スペースエッチングに必要な異方性高選択 Si_3N_4 エッチングについて、パルスプラズマと TM バイアスを用いてエッチング特性を観察した。エッチングガスには $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{Ar}$ を使用した。パルスプラズマの効果を確認するために、CW プラズマとパルスプラズマに TM バイアスを適用し、ブランケットウエハでの Si_3N_4 及び poly-Si のエッチングレート測定を行った。Vpp をパラメータとし、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 選択比を確認したところ、パルスプラズマでは Vpp を下げることで選択比増加がみられ、Vpp : 240V で無限大の選択比を得た。CW プラズマでは Vpp を下げると Vpp : 260V で Si_3N_4 はエッチストップとなった。パルスプラズマを適用することで CW プラズマに比べ、高い $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 選択比を得られることがわかった。パルスプラズマでは CW プラズマと異なるラジカル種が生成される。 CH_3F ガスの解離に着目しプラズマによりウエハ上に生成されたデポ膜を RBS により分析した。パルスプラズマでは F リッチ HFC 層、CW プラズマでは C リッチ HFC 層がウエハ上に生成されていることがわかった。

CH_3F ガスの解離に着目し、ウエハバイアス無しでの CH_3F プラズマについて、CW プラズマとパルスプラズマで生成されたデポ膜の違いを、RBS 分析によるウエハの原子組成分析で調べた。パルスプラズマは、CW プラズマと比較して、F リッチな HFC 層をウエハ上に生成した。一方、CW プラズマでは C リッチな HFC 層が形成された。I_{cf} 測定結果から、パルスプラズマの Duty Cycle を下げることでプラズマ密度を低下できることが示された。OES 分析による CH_3F プラズマのラジカル測定から、パルスプラズマでは CW プラズマに比べ、CH ラジカルが多く発生し、H ラジカルが少なくなる結果となった。パルスプラズマは Duty Cycle 低下による低プラズマ密度化により CH_2F や CH_3 といった低解離のラジカルを生成する。Duty Cycle を上げると H ラジカルが増える。パルスプラズマの Duty Cycle 調整により CH/H 比が制御できることがわかった。CW プラズマでは高解離度の H ラジカルや F ラジカルが生成され、ウエハ上に供給される。H や F は HFC 層で HF を生成する。HFC 層内の F 濃度は低くなり、C リッチ HFC 層が形成される。パルスプラズマでは解離度の低い CH_2F のようなラジカルがウエハ上に供給され、HFC 層内では CH_xF が形成され F は HFC 層内に維持される。その結果、F リッチ HFC 層が形成される。

$\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{Ar}$ エッチング時のウエハ上での反応を明らかにするためにブランケットウエハのクーポンを用いて poly-Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 のエッチング処理時に形成された表面反応層を XPS 及び TDS で分析した。XPS 分析による HFC 膜厚測定結果か

ら、 V_{pp} : 350V 付近では、パルスプラズマ適用の Si_3N_4 上では 2.7nm の HFC 膜厚でありエッチングが進行していたが、CW プラズマでは Si_3N_4 上で 4.0nm 程度の膜厚となりエッチストップを引き起こした。HFC 層がイオンエネルギーの緩衝層となることが示された。HFC 層の C/F 比はパルスプラズマで低く、CW プラズマの方が高くなり、ウエハバイアス無しでの CH_3F プラズマからのデポの成分結果と一致した。 Si_3N_4 ウエハ表面の HFC 層の反応を明らかにするため、TDS 測定を行った。 Si_3N_4 層中の N が HFC 層と熱反応して NH_3 または HCN を形成していることが明らかになった。

これらの結果から、 Si_3N_4 エッチングは次のような反応と考えられる。CW プラズマでは CH_3F から強い解離により、F ラジカルや H ラジカルが多く生成される。F ラジカルや H ラジカルはウエハ上の HFC 層内で HF を形成し、HFC 層内の F は消費され、ウエハ上に C リッチ HFC 層を形成する。C リッチ HFC 層は Si_3N_4 表面と反応せず、厚くなる。厚い C リッチ HFC 層はイオン衝撃に対し緩衝層となり、イオンエネルギーが低い場合にはエッチストップを引き起こす。パルスプラズマでは弱い解離により CH_2F や CH_3 ラジカルが発生し、ウエハ上に堆積する。F や H は CH_2F や CH_3 という形で HFC 層に存在するため、HF 形成による消費はなく、F リッチ HFC 層が形成される。F リッチ HFC 層がイオン衝撃を受けることにより、 Si_3N_4 表面と反応し SiF_x 、 NH_3 、 HCN を形成することで HFC 層が消費されながらエッチングが進行する。その結果、HFC 層の膜厚は薄くなるため、低 V_{pp} でもエッチングが進行し、エッチングストップは発生しない。Si や SiO_2 上では NH_3 、 HCN 形成の反応が起こらず、HFC 層の消費が起こらない。このため厚い HFC 層がウエハ上に形成され、イオン衝撃の緩衝層となりエッチングを妨げる。よってパルスプラズマでは低 V_{pp} でエッチストップを生じず、Si や SiO_2 に対し高選択な Si_3N_4 エッチングが実現される。

パターンウエハでの効果を確認するためにパターン底部の HFC 層を XPS 分析した。パルスプラズマにより生成された低解離の CH_2F ラジカルがパターン底部に到達し、F リッチ HFC を形成していることがわかった。ブランケットウエハの分析結果と同様の傾向を示しており、ブランケットウエハで得られた高選択 Si_3N_4 エッチング特性がパターンウエハでも得られる見込みを得た。

パルスプラズマは、Duty Cycle による解離調整によりウエハ上に供給されるラジカル種を選択可能とし、FinFET の Si_3N_4 スペースエッチング求められる高選択 Si_3N_4 エッチングを実現できる。

6.2. 今後の課題

本研究において、パルスプラズマと TM バイアスはオンとオフによる 2 レベルのパルスによって実現された。今後の 3 次元デバイス製造ではより精密な加工が求められることから、3 レベル以上のパルスについても検討する必要がある。また、パルスプラズマと TM バイアスの組み合わせ手法について、位相の効果や、異なる周波数での組み合わせなど、エッチング形状の調整ノブとして検討を行っていく。

パルスのパラメータや組み合わせにより、調整ノブが増えることで、エッチング形状の調整幅は広がるが、一方でパラメータの組み合わせが複雑化し、最適化に時間がかかる可能性がある。AI(Artificial Intelligence：人工知能)や機械学習(ML：Machine Learning)を用いてこれらを最適化する手法が考えられる。AI や ML では学習により精度をあげるために、非常に多量のデータにより構築されたデータベースが必要とされる。またエッチング形状とパルスパラメータをデータ化するためにはエッチング形状の数値化が必須であるが、SEM や TEM による画像の測定手法の標準化や測定ばらつきの抑制に課題がある。今後はオングストロームレベルの制御が要求されるため、測定誤差や測定サンプルの加工の影響などを考慮したデータベース構築や、測定そのものへの AI や ML の適用を検討が必要である。

謝辞

本論文の作成にあたり、多大なご指導とご助言を頂きました九州大学 大学院システム情報科学研究所の白谷正治教授に心より感謝いたします。先生から研究室に受け入れて頂き、この研究を纏める機会を頂きました。多くのことを学ばせて頂き、貴重な経験をさせて頂きました。本当にありがとうございました。

九州大学 大学院システム情報科学研究所の古閑一憲教授には、丁寧なご指導と貴重なご助言をいただきました。心より感謝いたします。論文や研究結果についての議論、様々な相談をさせて頂きました。お忙しい中、休日や夜も御指導頂き、大変お世話になりました。本当にありがとうございました。

本論文の審査にあたり、九州大学 大学院システム情報科学研究所の近藤博基教授、薮田久人教授にはご多忙の中、貴重なご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。秘書の小島亮子氏には様々な面でサポート頂きました。心より感謝いたします。

日立製作所 松井都 主任研究員には本研究や論文に関し、多大な御協力を頂きました。深く感謝いたします。いつも温かい言葉をかけてくださり、応援して頂きました。本当にありがとうございました。

日立ハイテク 伊澤勝 主管技師長には、モデリングやメカニズムについて多くの議論をさせて頂き、貴重な御助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

日立ハイテク 坂口正道 副統括本部長、武居秀則 本部長、室田篤 本部長、泉二郎氏には貴重な御助言や応援を頂きました。深く感謝いたします。

日立ハイテク 田中基裕氏にはシミュレーションや結果の検討で大変お世話になりました。多忙な中、議論をさせて頂き、深く感謝いたします。

本研究に用いた Dual Time-Modulation システムの開発において、日立ハイテク 安井尚樹 センタ長、池田紀彦氏、大越康雄 統括主任技師、大平原勇造氏には大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

日立ハイテク、日立ハイテク台湾の皆様には、御協力、応援を頂きました。関係者の皆様に感謝致します。

最後に、いつも応援し助けてくれる家族である、奈美、水月、成、そして両親に感謝致します。本当にありがとうございました。