

小特集 ドライエッチングの科学と技術の新局面

5. 低誘電率 (Low- k) 材料のドライエッチング

関根 誠, 堀 勝

名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター

(原稿受付: 2009年2月26日)

集積回路の配線信号遅延を緩和するために配線層間絶縁膜に使用される低誘電率 (Low- k) 膜のプラズマエッチング技術について概説する。水素と窒素ガスを使用する有機系 Low- k 膜加工では高精度の形状制御について検討し、SiOCH膜エッチングでは $C_5F_{10}O/N_2/Ar$ 混合ガスを用いた高性能プロセスを紹介し、窒素の役割を議論した。

Keywords:

etching, low- k , plasma, LSI, dielectric, semiconductor device process, reactive ion etching, surface reaction

5.1 Low- k 材料の必要性和エッチングへの要求

超大規模集積回路 (ULSI) の配線層を構成する金属と層間絶縁物には長くアルミ合金と SiO_2 が使用されてきた。しかし配線幅と間隔が300 nm程度を下回る頃から配線抵抗 R と配線間容量 C の増大に伴う配線間信号遅延 ($\tau = RC$) [1]が、スケーリングにより高速化したトランジスタの性能を引き出せないという問題が顕在化した。そこで一層の高速化に対応するために、低抵抗のCuと誘電率の低い絶縁材料が使用され始めた。同時に、Cuはドライエッチングによる微細加工が困難なため、絶縁膜に溝 (Trench) と接続孔 (Via hole) を形成し、そこへ金属をめっきで埋め込み、その後表面をCMP技術[2]で平坦化、これを繰り返すことで多層配線を形成するダマシン技術[3]が導入された。したがって、製造では絶縁物のエッチング工程が増加し、高精度かつ高い生産性が益々要求されるようになっていく。

Low- k 材料の比誘電率 (k) は、膜を構成する分子・原子の分極率と密度に依存し、低誘電率化のためには、そのどちらかを下げなければならない。低分極化には、分極率を下げる効果のある元素 (フッ素など) を添加するか、分極率の小さい有機高分子膜を用いる方法が用いられる。通常の SiO_2 ($k = 3.9 \sim 4.3$) にフッ素を添加したSiOFでは $k = 3.4 \sim 3.8$ が得られている。しかし、 k 値を小さくしていくと遊離Fの影響が顕著になり、 $k = 3.6$ 程度が実用化限界と考えられている。ポリアリルエーテル (PAE; 代表的なものとしてSiLK[®] (Dow Chemical Company) がある) のような有機膜では、SiOFよりも低い k 値 (2.6~3.0) が得られている。

低密度化では、 SiO_2 に水素(H)を添加したハイドロジェンシルセスキオキサン樹脂 (HSQ) で2.8~3.1、炭素(C)添加の塗布方式によるメチルシルセスキオキサン樹脂 (MSQ) やプラズマCVDによるSiOCHでは2.8~3.1が得られている。さらに k 値を下げる (<2.5) ために膜中に空孔

を形成するポーラス膜が使われている。

Si-O結合を骨格としてCやFを添加した材料は従来のフルオロカーボンガスを使用した SiO_2 向けのエッチングプロセスを基本的には応用できるが、材料の元素組成比が異なるために、適宜プロセスの条件を調整する必要がある。特にCが多く添加されたLow- k 膜のエッチングではレジストマスクとの選択比を得にくい。さらに、一般に安定なフルオロカーボンガスはきわめて高い地球温暖化係数 (GWP) を持つガスであり、使用量の削減が求められている。したがって、従来、プロセスやガスによる改善が行われてきているが、さらに高性能化のためには、GWPが低く、高いエッチング特性を発現する新しいガスが望まれる。

一方、Siを含まない有機膜においては、酸素ガスにより高速な反応が起きるが、O原子との反応性が高いために微細な垂直形状を得ることが難しく、現在は H_2 , N_2 , NH_3 等を導入して、HとNを用いた微細加工が行われている。しかし、この反応系においてもマスク寸法 (Critical Dimension; CD) どれだけの精密な加工にはウェハ温度の細かい制御などのさらに高度な制御手法が必要であると考えられている。

さらに、Low- k 膜を加工後にレジストマスクを剥離するアッシング工程において、Low- k パターン側面に発生するダメージ (膜中のC量の減少などによる k 値の上昇) が問題となっている[4, 5]。

本章では、Low- k 膜のドライエッチング技術として、有機Low- k 膜 (SiLK[®]) およびSiOCH膜の加工について概説する。

5.2 有機 Low- k 膜のエッチング

5.2.1 実験方法

水素と窒素の混合ガスのプラズマで有機Low- k 膜のエッチング特性を評価した。装置は、100 MHzのVHF帯高周波

(RF) でプラズマを励起し、ウェハを配置する下部電極には 2 MHz のバイアス電力を印加する容量結合型プラズマ (CCP) 方式である [6]。チャンバ内径は 261 mm, 下部電極には 100 mm 径のウェハを載置できる。ウェハは静電チャック機構により温調された下部電極に固定した。Si ウェハ上に有機 Low- k 膜を厚さ 240 nm に塗布し、65 nm 幅にパターン形成した SiO₂ 膜をマスクとした。上部電極への 100 MHz RF 電力は 400 W, 下部電極の 2 MHz RF は自己バイアス電圧 (Vdc) が -500V となるように設定した。水素と窒素混合ガスの圧力は 2.0 Pa, 全流量は 100 sccm と設定した。

図 1 下に示すように、水素と窒素のラジカル密度を計測するためにチャンバ壁には真空紫外吸収分光法 (VUVAS) [7, 8] のシステムを構築した。計測に使用した遷移線は、水素 Lyman α (121.6 nm) と窒素の次の遷移である。

$$2p_2 3s \rightarrow 4p_{5/2} - 2p_3 4s^{\circ}_{3/2} \quad (119.995 \text{ nm})$$

$$2p_2 3s \rightarrow 4p_{3/2} - 2p_3 4s^{\circ}_{3/2} \quad (120.022 \text{ nm})$$

$$2p_2 3s \rightarrow 4p_{1/2} - 2p_3 4s^{\circ}_{3/2} \quad (120.071 \text{ nm})$$

5.2.2 ラジカル密度とエッチング特性

VUVAS により計測したラジカル密度の絶対値と、導入した水素と窒素ガスの流量比 ($H_2 / (H_2 + N_2)$) の関係を図 2 に示す。N ラジカルの密度は H_2 流量が増加するとともに低下する傾向にある。一方、H ラジカル密度は流量比 75% までは上昇するが、さらに H_2 流量を増加すると H ラジカルは減少する。プラズマ密度は N_2 100% の時に $4.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

であり、 H_2 流量の増加とともに単調に減少し、 H_2 100% では $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。 H_2 ガスの流量が多い条件で H ラジカル密度が低下するのは、プラズマ密度の減少が一つの要因と考えられる。しかし、チャンバ壁での再結合確率変化による H ラジカル寿命の変化や電子温度の変化も考慮する必要がある、さらに検討が必要である。

次に有機 Low- k 膜のエッチング速度のガス流量比依存性を求めた。これと図 2 の結果から、H と N のラジカル密度の比率を横軸にエッチング速度の値をまとめたものが図 3 である。エッチング速度は、H ラジカル比の上昇とともに増加し、 $H / (H + N) = 0.78$ の時に 180 nm/min の最大値を示した。

図 4 にエッチング形状の断面を SEM で観察した写真を示す [9]。(a) が $H / (H + N) = 0.78$, (b) が 0.52 の場合であり、(a) の条件においてパターン側面がマスク端部より細くなるボーイングが発生していることがわかる。H ラジカルは有機膜材料と容易に反応することが知られており、H ラジカル密度が高いために発生したと考えられる。N ラジ

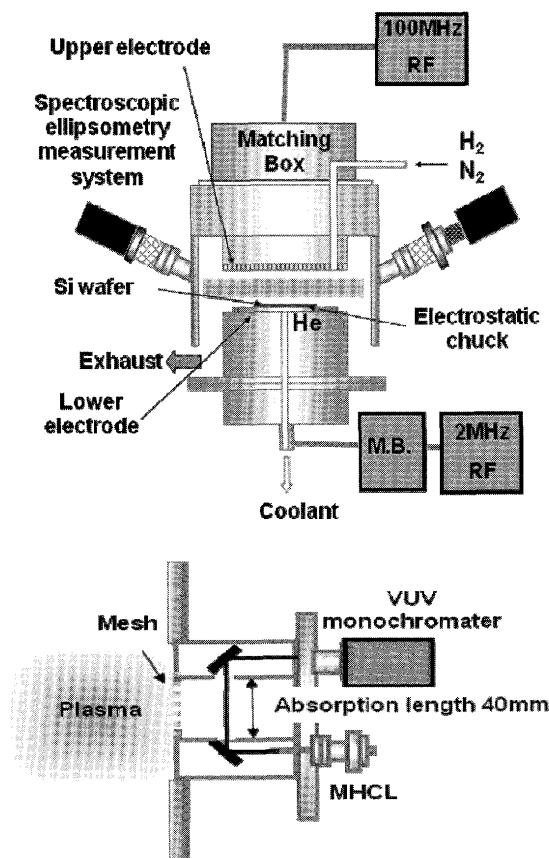


図 1 実験装置の概略と装置壁に設置した真空紫外吸収分光システムの構成。

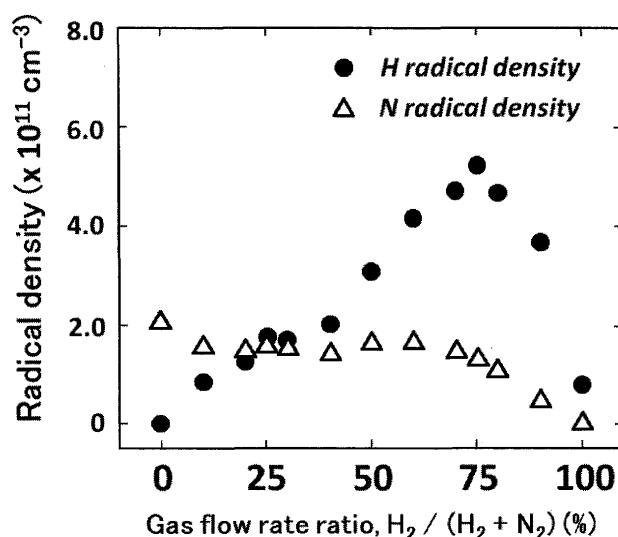


図 2 VUVAS 法により計測したラジカル密度の絶対値と導入した水素と窒素ガス流量比 ($H_2 / (H_2 + N_2)$) の関係。

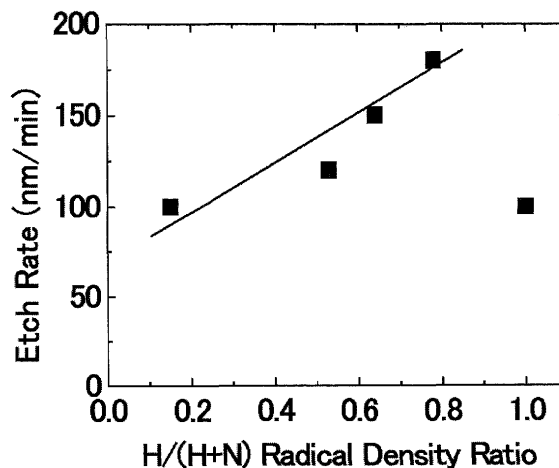


図 3 H と N のラジカル密度の比率に対する有機 Low- k 膜のエッチング速度の変化。

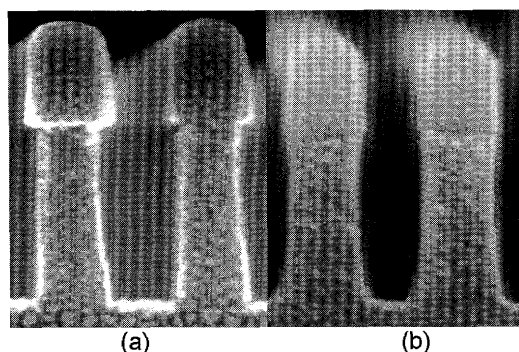


図4 ラジカル比; $H/(H+N)=0.78$ (a)および、 0.52 (b)の時のエッチング後のパターン断面形状。

カル量を $H/(H+N) = 0.52$ まで増加させることで有機膜材料表面が窒化されて、 H との反応が抑制され、図4 (b)のようにボーイングが減少し、溝の下部で側面がテーパ状になったものと推測される。

5.2.3 基板温度によるエッチング形状の改善

図4 (b)においてまだ残るボーイング形状を改善し、垂直形状に加工することを試みた[9]。有機 Low- k 材料と H が自発 (spontaneous) 的に反応することから、エッチング中のウェハの温度を変化させてその影響を調査した。具体的には、電極内部に流す冷媒の温度を変えて実験を行った。冷媒の設定温度をパラメータにして、 H , N ラジカルの密度比の変化に対するボーイング量を評価した結果を図5に示す。ここでボーイング量とは、エッチング後の Low- k パターンの一番細くなった部分とマスク幅との差で定義した。また、溝底部の幅がマスク間隔より狭くなった場合はテーパ形状として、図5の縦軸ではマイナスで表記した。なお、ウェハは静電チャックで固定し、電極との間に He ガスを導入して熱伝導率を上げて温調しているが、エッチング中にプラズマに照射され、およそ $20\sim 30^{\circ}C$ 高い温度になる。

この結果から、温度が高い場合には H ラジカルの比率が低い場合でも大きくボーイングが発生することがわかる。温度を下げることにより、 H が $60\sim 70\%$ 程度においてテーパ形状へと変化していく。しかし、 $4^{\circ}C$, $-8^{\circ}C$ の条件では、図で点線の矢印で示したように、底部はテーパ形状となりながら(点線矢印下側の○, ■のプロット)、パターン側面にボーイングが発生(点線矢印上側の○, ■のプロット)している。まさに図4 (b)の形状となり、垂直形状に加工できる条件がないことがわかる。

この原因は、エッチング開始からプラズマに晒されてウェハ温度が徐々に上昇することに起因すると考えた。すなわち、冷媒温度を低く設定した条件においては、エッチング開始当初はテーパ形状となり、その形状が時間とともに下方へ進行していくが、徐々にウェハ温度が上昇するためにパターン側面の上～中部では H ラジカルとの反応でボーイングが生じていくと推測される。ここで側壁保護効果のある N ラジカルの比率と、冷媒の設定温度をさらに調整することで形状が改善される可能性はあるが、図5からその範囲が非常に狭いことがわかる。したがって、マスク

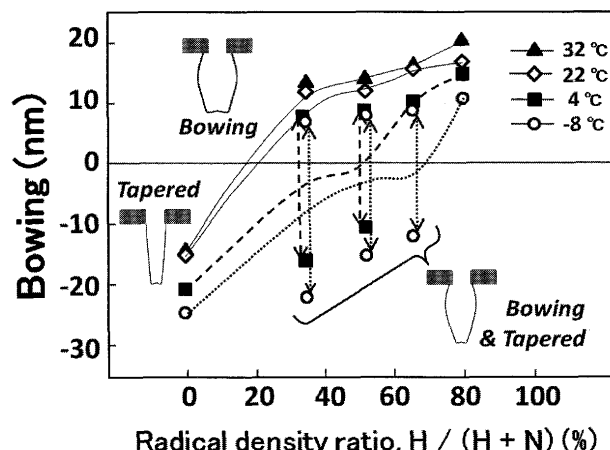


図5 冷媒の設定温度 (T) をパラメーターとして、 H , N ラジカルの密度比を変化させて有機 Low- k 膜をエッチングした時のボーイング量の変化。

寸法どおりの垂直形状を得るためにはウェハ温度を常に一定に保つか、ウェハ温度の変化に対応させて H , N ラジカルの密度比を変化させるアクティブなプロセス制御が必要であることがこのモデルから示唆される。

数分のエッチング時間の中で急激に冷媒と電極の温度を変化させることは容易ではないが、ラジカル組成比は比較的容易に変えることができる[10]。しかし、エッチング中のウェハ温度の計測[11]は生産装置においては特に困難であるが、今後必須となると考えられる。

5.3 SiOCH 系ポーラス Low- k 膜のエッチング

5.3.1 実験方法

GWP の低いフルオロカーボンガスとして PPVE (Perfluoropropyl Vinyl Ether, $C_5F_{10}O$: $CF_3-CF_2-CF_2-O-CF=CF_2$) ガスを使用し[12]、従来使用されている C_4F_8 ガスと特性を比較した。PPVE は二重結合を持ち、大気に放出された場合に分解されやすく GWP が低い。また、 SiO_2 エッチングの研究で高いエッチングイールドを持つと報告されている CF_3 のイオンやラジカルを大量に発生させ、高いエッチング特性が期待できる[13]。装置は、 SiO_2 のエッチングで広く使われている CCP 装置 (チャンバー内径 400 mm, 200 mm 径ウェハの処理が可能) を用い、上部電極に 60 MHz, ウェハを載置する下部電極にバイアスとして 2 MHz の高周波電力をそれぞれ 1200 W 印加した。ガス圧力は 10 Pa として、フルオロカーボンガスに N_2 を添加し、 Ar で希釈した。なお、下部電極へ印加した RF 電力のピークツーピーク値 (V_{pp}) は約 1 kV であった。

従来の SiO_2 エッチングでは O_2 を添加してフルオロカーボンガスによる過剰なポリマー形成を制御した[14]が、 O ラジカルが $SiOCH$ 膜の CH_x を選択的にエッチングし k 値を上げるダメージ要因となるために、 N_2 を添加する[15-17]。ガス流量は、 $N_2/Ar/C_5F_{10}O$ (あるいは C_4F_8): $x/1000-x/4$ sccm として、 N_2 と Ar の合計流量を 1000 sccm とした。

5.3.2 エッチング特性と CF 系ラジカル計測

図6に $N_2/Ar/C_5F_{10}O$ (あるいは C_4F_8) の混合ガスを使用し、窒素ガス流量を変化させた時の $SiOCH$ 膜とマスク

のレジスト膜のエッチング速度の変化を示す[12]。また、図7に $C_5F_{10}O$ 混合ガスによるエッチング形状を示す。これはエッチングの途中で観察したものであり、底面に残渣状の凹凸が観察されるが、窒素添加のない場合を除き、エッチング終了後には平坦な下地膜があらわれる。

窒素を添加しない場合は表面にフルオロカーボンのポリマー膜が形成され(図7左端の写真)、エッチング速度は低い。しかし、窒素流量を増加させるとポリマー形成は抑制されエッチング速度は急激に上昇し、 $1\mu\text{m}/\text{分}$ 近くまで達する。 CF_x ラジカルの絶対密度を計測した結果を図8に示す。まず、 $C_5F_{10}O$ 混合ガスの場合に窒素を添加していくと CF 、 CF_3 が低下している。特に CF は表面吸着確率が高く[18]、ポリマーを形成しやすいことから、この減少が上記の原因と理解できる。

一方、 C_4F_8 の場合も同様に窒素ガス流量の増加により CF 、 CF_3 ラジカル密度が低下し、エッチング速度の上昇が観察されるが、速度の絶対値は $C_5F_{10}O$ ガスの場合と比較して大きくない。これは、 $C_5F_{10}O$ ガスからエッチングイールドの高い CF_3 活性種が多く生成された結果と理解できる。

実際、 $C_5F_{10}O$ と C_4F_8 ガスをそれぞれ四重極質量分析計(QMS)へ導入し、イオン化電子のエネルギーを変化させて CF_x の生成を観察すると、 $C_5F_{10}O$ では14 eV付近から CF_3^+ に対応する信号が急激に立ち上がるのに対し、 C_4F_8 ではしきい値も高く(19 eV～)、信号強度も弱いことがわかっている。さらに、それぞれのプラズマの気相の活性種をQMSで評価した結果、 $C_5F_{10}O$ で実際に特に強い CF_3^+ の信号を得た[12]。

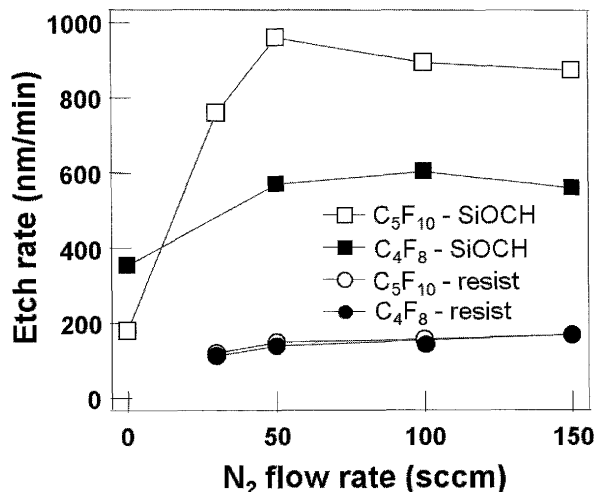


図6 $N_2/Ar/C_5F_{10}O$ (あるいは C_4F_8) の混合ガスを使用し、窒素ガス流量を変化させた時のSiOCH膜のエッチング速度の変化[12]。

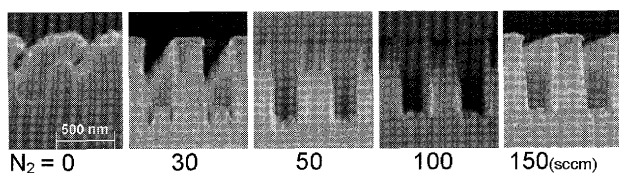


図7 $N_2/Ar/C_5F_{10}O$ の窒素ガス流量を変化させた時のSiOCH膜のエッチング途中の形状[12]。

さらに注目されるのは、レジストのエッチング速度がどちらのガスでもほぼ同等であり、したがって $C_5F_{10}O$ ガスでは高い選択比が得られる。レジストのエッチング速度はイオンエネルギーに依存することから、今後バイアス電力や圧力などの依存性を調べて機構を解明する必要がある。図9に N_2 流量50 sccmの条件でエッチングしたパターン断面形状を示す。選択比(～7)が高いため、良好な加工形状が得られている。

5.3.3 窒素添加ガスの役割

窒素ガスの添加により、気相においては CF ラジカルが減少し、エッチング表面へのポリマー膜形成が抑制されることがわかった。また、有機Low- k 膜を N_2 プラズマに晒した後のX線光電子分光法(XPS)の Cl_{1s} スペクトル観察から $C(sp^2)=N$ と $C(sp^3)-N$ の結合が形成され、 $C(sp^3)-N$ が多く形成された表面ではHラジカルとの反応が抑制されることが報告されている[19]。すなわち、表面にCNが形成され保護膜として作用していることが示唆された。そこで、 CF 系ガスにおいても同様の効果が期待できると考え、調査した。

実験は、まずSiOCH膜を CF 系ガスを含まない N_2/Ar プラズマに晒す前処理を行う。その後、 $Ar/C_5F_{10}O$ の混合ガスプラズマで短時間のエッチングを行い、そのエッチング速度が前処理時間によりどのように変化するかを検討した。結果を図10に示す[20]。また、前処理による表面状態

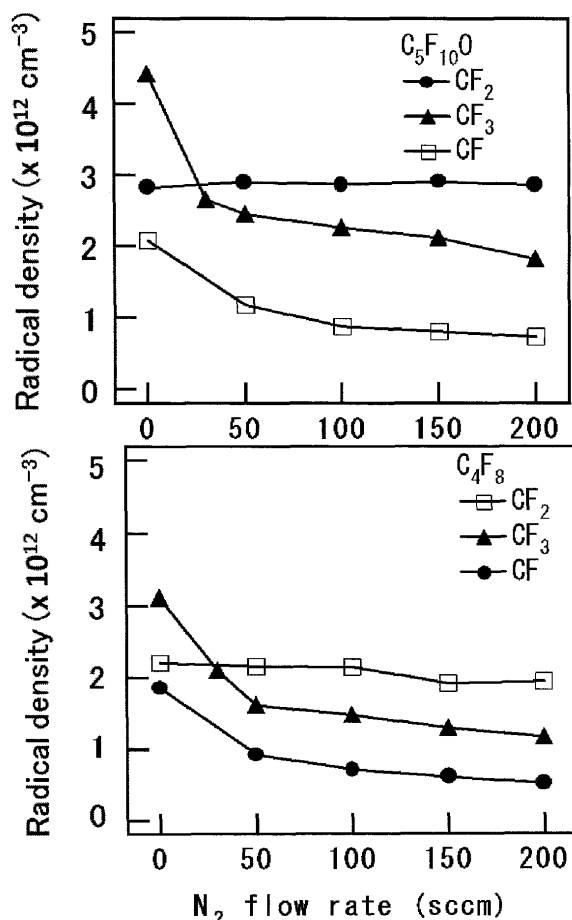


図8 $N_2/Ar/C_5F_{10}O$ あるいは C_4F_8 混合ガスのプラズマ中の CF_x ラジカル絶対密度の窒素ガス流量依存性[12]。

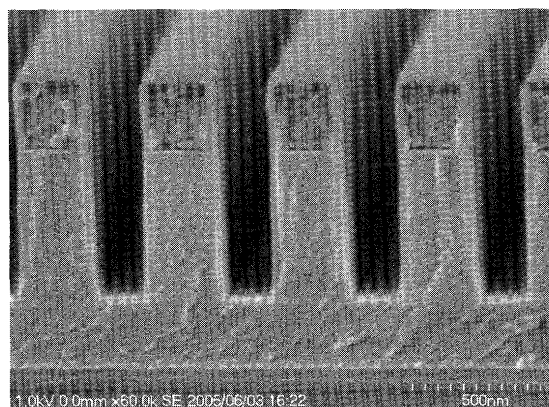


図9 $N_2/Ar/C_5F_{10}O$ ガスプラズマによる SiOCH 膜のエッチング形状[12].

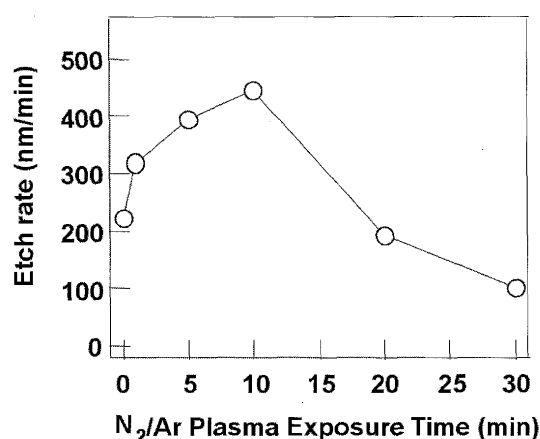


図10 N_2/Ar 前処理プラズマ後に $C_5F_{10}O/Ar$ ガスプラズマにより短時間エッチングした時の SiOCH 膜のエッチング速度の前処理時間依存性[20].

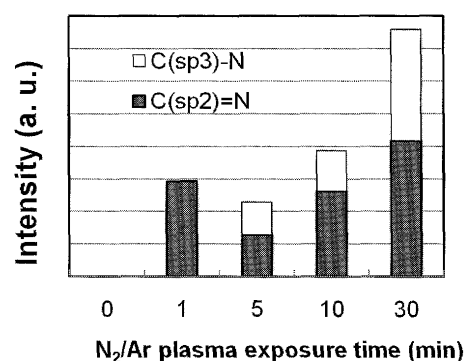


図11 XPS により評価した SiOCH 膜表面の $C(sp^2)=N$ と $C(sp^3)-N$ 信号強度と N_2/Ar 前処理プラズマ時間の関係[20].

の変化を XPS で計測した結果を図11に示す。

図10より $Ar/C_5F_{10}O$ ガスプラズマによるエッチング速度は前処理時間により変化し、10分までは増加し、その後低下に転じることがわかった。XPS による解析から、前処理時間の増加とともに膜表面付近の元素組成に占める窒素の割合が増加し、前処理時間10分程度で飽和することがわかった。図11に XPS の $N 1s$ スペクトルの中の $C(sp^2)=N$ と $C(sp^3)-N$ に対応する信号強度の変化を示す。前処理により、まず $C(sp^2)=N$ が形成され、処理時間の増加とともに

に $C(sp^3)-N$ に対応する信号強度が増えてくる。

以上から、 $Ar/C_5F_{10}O$ ガスプラズマによるエッチング速度が前処理時間10分程度までの条件で増加していることは、気相で N_2 ガスを添加した場合にエッチング速度が増加する(図6)ことと同様に、膜中に取り込まれた N 元素が表面での CF 膜形成を抑制したためと考える。さらに長時間の前処理では比較的エッチング耐性のある $C(sp^3)-N$ の構造が形成されて反応が抑制されたと推定した。

したがって、SiOCH 膜のエッチングにおいても、有機 Low- k 膜[6]と同様に N ラジカルに長時間晒されるパターン側面において $C(sp^3)-N$ が形成され活性ラジカルと膜材料の反応を抑制する効果があることが示唆される。この詳細なメカニズムについては不明な点も多く、さらに今後の検討が必要である。

5.4 まとめ

本章では、代表的な Low- k 膜である有機系膜 (SiLK[®]) と SiOCH 膜のエッチング技術について、プラズマで生成される活性種と表面反応の機構を交えて概説した。

有機膜では、水素と窒素を含むガスを使用し、H ラジカルが高い反応性を持つために形状制御が課題である。エッチング特性は H と N ラジカルの密度比で良く説明でき、エッチング形状にはウェハの温度が影響する。特に精密な加工のためには、エッチング中に温度上昇に対応したラジカル密度制御が必要ながわかった。

SiOCH 膜のエッチングは、フルオロカーボンガスを使用し、ポリマー膜制御のために窒素ガスを添加する。地球温暖化係数の低い代替ガス $C_5F_{10}O$ を使用して、窒素添加量に対してエッチング特性を評価し、高速、高選択のエッチングが可能であることを示した。 $C_5F_{10}O$ ガスは CF_3 基を持ち、プラズマ中で大量の CF_3 イオン、ラジカルを発生する。これらは高いエッチングイールドを持つため、高速の加工が実現した。

添加ガスである窒素の表面反応における効果を検討し、ポリマー膜形成を抑制し、エッチングを促進するとともに、比較的長く N ラジカルに晒されるパターン側壁では CN 膜が形成され保護膜として作用する可能性が示唆された。

参考文献

- [1] M. T. Bohr, Tech. Digest IEEE Int. Electron Device Meeting 241 (1995).
- [2] W. J. Patrick, W. L. Gurthie, C. L. Standley and P. M. Schiavale, J. Electrochem. Soc. **138**, 1778 (1991).
- [3] K. Kikuta, T. Nakajima, K. Ueno and T. Kikkawa, Inter. Electron Devices Meeting Proc. 11.7.1 (1993).
- [4] N. Posseme, T. Chevolleau, T. David, M. Darnon, O. Louveau and O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B **25**, 1928 (2007).
- [5] X. Hua, M. Kuo, G. S. Oehrlein, P. Lazzeri, E. Iacob, M. Anderle, C. K. Inoki, T. S. Kuan, P. Jiang and W. Wu, J. Vac. Sci. Technol. B **24**, 1238 (2006).
- [6] H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori and T. Goto, J. Appl. Phys. **91**, 2615 (2002).

- [7] S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito and K. Yoneda, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 599 (2001).
- [8] M. Hori and T. Goto, *Appl. Surf. Sci.* **192**, 135 (2002).
- [9] H. Yamamoto, H. Kuroda, M. Ito, T. Ohta, M. Sekine and M. Hori, *Submitted to J. Appl. Phys.*
- [10] K. Takahashi, R. Kawauchi, S. Den, T. Katagiri, H. Kano, T. Suzuki, T. Ohta, M. Ito and M. Hori, *Proc. Int'l Symposium on Dry Process* (Japan Society of Applied Physics, Tokyo, 2009) p. 261.
- [11] K. Takeda, Y. Tomekawa, T. Shina, M. Ito, Y. Okamura, and N. Ishii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7737 (2004).
- [12] M. Nagai, T. Hayashi, M. Hori and H. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7100 (2006).
- [13] K. Karahashi, K. Yanai, K. Ishikawa, H. Tsuboi, K. Kurihara and M. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1166 (2004).
- [14] M. Sekine, *Appl. Surf. Sci.* **192**, 270 (2002).
- [15] X. Hua, X. Wang, D. Fuentevilla, G.S. Oehrlein, F.G. Celii and K.H.R. Kirmse, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1708 (2003).
- [16] N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier and P. Mangiagalli, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2432 (2003).
- [17] M. Nagai and M. Hori, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 1760 (2006).
- [18] K. Miyata, H. Arai, M. Hori and T. Goto, *J. Appl. Phys.* **82**, 4777 (1997).
- [19] H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Hori and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L212 (2003).
- [20] E. Shibata, M. Sekine, H. Okamoto and M. Hori, *Submitted to J. Vac. Sci. Technol.*