



Title	半導体集積回路用金属・高誘電率薄膜のドライエッチングおよび信頼性評価に関する研究
Author(s)	青木, 秀充
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3108035
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

半導体集積回路用金属・高誘電率薄膜の
ドライエッチングおよび信頼性評価に
関する研究

1995年

青木 秀充

半導体集積回路用金属・高誘電率薄膜の
ドライエッチングおよび信頼性評価に
関する研究

1 9 9 5 年

青木 秀充

— 目 次 —

第 1 章 序論

1. 1 研究の背景	1
1. 2 研究の目的	2
1. 3 論文の構成	3
参考文献	5

第 2 章 シリコン酸化膜マスクを用いた Al 膜の低温エッチング

2. 1 はじめに	6
2. 2 実験方法	7
2. 2. 1 ECRドライエッチング装置	7
2. 2. 2 評価のための Al 膜試料の構造	9
2. 2. 3 エッチングガスの選択とエッチング条件	10
2. 2. 4 マスク材料の選択と側壁堆積膜の問題	11
2. 2. 5 酸化膜マスクと三層レジストを併用したマスクの作製方法 ..	14
2. 3 実験結果及び考察	16
2. 3. 1 サイドエッチングと寸法シフト量	16
2. 3. 2 Al エッチングレート及びマスク酸化膜に対する選択比 ...	18
2. 3. 3 下地酸化膜に対する選択比	20
2. 3. 4 マイクロローディング効果	21
2. 3. 4. 1 マイクロローディング効果のマスク依存性	21
2. 3. 4. 2 マイクロローディング効果の基板温度依存性	23
2. 3. 5 アフターコロージョン（腐食）	25
2. 3. 6 段差上の 0.2 μm Al 配線パターン	28
2. 4 まとめ	28
参考文献	30

第3章 A1低温エッチングの特性及び表面反応機構の解析

3.1	はじめに	31
3.2	実験結果及び実験の考察	32
3.2.1	実験結果	32
3.2.2	実験結果の考察	34
3.3	エッチング表面反応のモデリングとシミュレーション	35
3.3.1	Cl_2 のA1上への吸着過程	35
3.3.2	表面位置におけるエッチング過程	37
3.3.2.1	単一格子点近似モデル	37
3.3.2.2	クラスターモデル	40
3.3.2.3	イオンアシスト反応	44
3.3.3	副表面位置における表面反応	45
3.3.4	エッチング速度	46
3.4	シミュレーションの結果と考察	49
3.5	まとめ	54
(付録)	解析式の補足説明	55
	参考文献	57

第4章 A1配線の信頼性評価1 (昇温脱離法による残留塩素の分析)

4.1	はじめに	58
4.2	実験	59
4.2.1	昇温脱離分析法(TDS)	59
4.2.2	実験方法	62
4.3	A1合金膜エッチング後の残留塩素とコロージョン	63
4.3.1	アフターコロージョンの基板温度依存性	63
4.3.2	低温エッチング基板のTDS	63
4.3.3	TDSスペクトルの基板温度依存性	65
4.3.4	結果の検討	68
4.4	残留塩素量のA1膜の結晶粒径依存性	69
4.4.1	実験方法と試料	69
4.4.2	残留塩素のA1膜の粒径依存性	70
4.4.3	エッチング後のA1表面モフォロジー	73
4.4.4	塩素残留状態の検討	73
4.5	まとめ	77
	参考文献	78

第5章 A1配線の信頼性評価2 (TDSによる微小スルーホール内部の分析)

5.1	はじめに	79
5.2	実験方法	80
5.2.1	実験試料の作成	80
5.2.2	TDSによる測定	80
5.3	実験結果及び考察	82
5.3.1	脱離種の検索	82
5.3.2	A1F強度のオーバーエッチング量依存性	87
5.3.3	側面積の依存性	89
5.3.4	スルーホール抵抗	91
5.4	まとめ	94
	参考文献	95

第6章 高誘電率薄膜及び電極薄膜の微細加工

6.1	はじめに	96
6.2	容量のシミュレーション	99
6.2.1	シミュレーションの目的	99
6.2.2	シミュレーションの設定条件	99
6.2.3	シミュレーションの計算結果	101
6.3	SrTiO ₃ 膜のドライエッチング	102
6.3.1	実験方法	102
6.3.2	実験結果	102
6.3.2.1	エッチング速度および形状	102
6.3.2.2	SF ₆ ガス添加効果	105
6.3.2.3	基板温度依存性	107
6.3.2.4	側壁膜の除去とパターニング	108
6.4	Pt膜のエッチング	109
6.4.1	実験条件	109
6.4.2	実験結果及び考察	109
6.4.2.1	エッチング速度及び側壁膜のパラメーター依存性	109
6.4.2.2	Cl ₂ エッチングとArエッチングの比較	112
6.4.2.3	側壁膜の除去	112
6.4.3	考察	114
6.5	まとめ	115
	参考文献	116

第 7 章 結論	
.....	117
謝辭	
.....	121
研究業績	
.....	122

第 1 章 序論

1. 1 研究の背景

21世紀のマルチメディア時代へ向けて、情報の処理や伝達を一層高度化、高速化する必要がある。幕開けから今日まで情報産業の中核となってきたのは、半導体に代表される電子デバイスであり、今後も、映像情報を中心とするマルチメディア社会を支える核となるのは、より高度に集積化された電子デバイスである。中でも、シリコンをベースとした集積回路技術は今後も益々重要な役割を演じていくことになるだろう。

超大規模集積回路（ULSI）は、要素素子の極微細化により、高性能化、高集積化を実現し、テクノロジードライバとされるDRAM（Dynamic Random Access Memory）は、3年で集積度が4倍のペースでの開発が進んでいる。すでにこのDRAMでは、1チップに数1000万個の素子を集積化した64DRAMが実用段階に入り、DRAMの設計ルールに従えば、256MbitDRAMで0.25 μm 、1GbitDRAMでは、0.15 μm となることが予想されている。¹⁾

このような極微細化の推進力となっているのは、ドライエッチングやリソグラフィを中心とした微細加工技術であることは言うまでもない。

微細加工技術の進展に伴ってセル面積は世代とともに縮小化するにもかかわらず、ソフトエラーの制約から電荷を保持するキャパシタ容量を大きく保つ必要があるため²⁾、ゲート酸化膜の薄膜化、またはスタック構造³⁾、トレンチ構造⁴⁾などデバイス構造の三次元化が必須の動向である。このような三次元化構造においては、デバイス製造途上で工程が進むにつれ、下地の凹凸が大きくなる。⁵⁾

特に、Al配線の形成は、デバイス作成工程の中で後半に行われるため、既に多くの構造が形成され、Al膜の下地はかなりの凹凸を有した状態になっている。従って、Al配線の形成は、場合によっては1 μm 程度の段差上で実現していく必要が生じ、リソグラフィの焦点深度⁶⁾やドライエッチングの選択比⁷⁾等、微細加工技術への負担がより大きなものになってきている。

しかも、 $0.2\ \mu\text{m}$ レベルの微細配線を形成するためには、寸法シフト量を $0.05\ \mu\text{m}$ 以下に抑制するためのより高度な寸法制御が必要となってきた。

更に、配線材料としてのAlは、他の半導体材料とは異なり、コロージョン（腐食）やエレクトロマイグレーションといった問題を引き起こしやすく^{8) 9)}、加工後の処理に対しても注意深い扱いが必要となる。また、微細Al配線形成技術においては、従来より一層微小な領域を分析したり、極めて微量な残留不純物を分析し、管理することで高度な信頼性を確保していくことが必要になってくる。

一方、Al配線の下地の凹凸の問題を緩和するため、高誘電率膜をキャパシタ一材料として採用する試みがなされている。この高誘電率膜^{10) - 14)}を集積度の高いメモリに採用する場合、高誘電率膜や電極材料の微細加工が必要となっている。

1. 2 研究の目的

前述したような微細Al合金配線を、再現性良く信頼性高く形成するためには、新規プロセスの考案とドライエッチング過程を制限している表面反応についてより深い理解が必要である。

エッチングガスと反応性の高いAlは、エッチング時に側面部を保護しながら加工しなければサイドエッチングが生じる。従って、パターニングに用いたフォトレジストマスクをエッチングで一部分解し、側壁部を保護する膜に利用することが一般的である。¹⁵⁾ しかし、より微細な寸法を巧く制御するには、レジストマスクから発生するカーボンによる保護を期待するのではなく、表面反応を直接制御することによって寸法制御を行うことが重要となる。このアプローチとして、本研究では、エッチング時の基板温度に着目した。室温よりも低い温度領域においてラジカル反応を制御し¹⁶⁾、イオンアシスト反応を効果的に利用することで、微細加工技術をより高精度な技術にしていける可能性がある。従って、本研究では、実際に $0.2\ \mu\text{m}$ レベルの微細Al配線加工技術を確立すると共に、エッチング時の基板温度をパラメータとして、Alの表面反応を実験的に調べ、理論的に解析していくことを目的とする。

また、微細配線技術の信頼性を評価する上で、従来の技術では分析できない微細領域や微量分析についても、新規な分析方法を提案し、評価ツールを編み出し

ていく必要がある。そこで、本研究では、昇温脱離法 (TDS)¹⁷⁾を用いて、残留物の微量分析評価、サブミクロンホール内部の微細領域分析評価をしていくことを目的とする。

更に、キャパシター用の高誘電率膜として有望視されている SrTiO_3 薄膜の微細加工技術及び、その電極材料として重要な Pt 薄膜の微細加工技術について検討することを目的とする。

1. 3 論文の構成

本論文では、主に微細 Al 配線を形成するための低温エッチング技術について、実験的、理論的に表面反応を調べると共に、配線技術の信頼性を評価するための新しい技術を提案し評価した結果について論じる。

本論文は、全 6 章からなり、その構成について以下に述べる。

第 2 章では、微細 Al 配線を形成するための技術として、シリコン酸化膜をマスクに低温でドライエッチングする技術を提案し、下地の段差が大きい場所に $0.2\ \mu\text{m}$ 幅の微細 Al 配線が形成できたことについて述べる。また、この低温エッチングは、微細形状制御だけではなく、選択比向上やマイクロローディング効果抑制などのメリットがあることを述べる。

第 3 章では、低温でエッチング速度が上昇するといった、一見奇妙な実験結果をもとに、基板温度をパラメータとして表面反応のモデリングとシミュレーションを行った。新たに、低温でのエッチング機構に対してクラスターモデルを提案し、理論的にも実験事実を証明することができたことを述べる。

第 4 章では、配線用の Al 合金膜をドライエッチングした後、コロージョン (腐食) を引き起こす残留塩素について、水洗処理後もなお残留する微量な塩素を、昇温脱離法 (TDS) にて分析可能にし、Al 表面での塩素の吸着状態とコロージョンの相関について調べた結果を述べる。

第 5 章では、従来の分析技術では不可能であったサブミクロンレベルのコンタクトホール内部分析を、昇温脱離法 (TDS) によって分析可能にし、内部に残留する物質を定量的、定性的に分析すると共に、電気抵抗との相関関係について明らかにすることができたことを述べる。

第6章では、小面積で大容量キャパシターを実現できる高誘電率材料 SrTiO_3 膜、そして、その電極材料として有望視されているPt膜の微細加工技術について述べる。

第7章では、これらの研究結果を総括して結論を述べる。

参考文献

- [1] 名取 「超LSIの世界と予想される限界」 日本物理学会誌
Vol.46 (1991) 352.
- [2] 塩崙、阿部、山崎：強誘電体薄膜集積化技術, Science Forum (1992)
- [3] M.Koyanagi, H.Sunami, N.Hashimoto and M.Ashikawa:
IEEE IEDM Tech. Digest, (1978) 348.
- [4] H.Sunami, T.Kure, H.Hashimoto, K.Itoho, T.Toyabe and S.Asai:
IEEE IEDM Tech. Digest, (1987) 806.
- [5] T.Kikkawa, K.Kikuta, K.Tsunenari, K.Ohto, H.Aoki, J.Drynan,
N.Kasai, T.Kunio: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 338.
- [6] B.J.Lin, T.H.P.Chang: J. Vac. Sci & Technol., 16, 6 (1979) 1313.
- [7] M.Nakamura, M.Itoga and Y.Ban: Extended Abstracts of the Spring
Meeting of the Electrochem. Soc., st. Louis, (1980) 298.
- [8] N.N.Efremow: J. Vac. Sic. & Technol. B4 (1984) 337.
- [9] W.Y.Lee, J.M.Eidrige and G.C. Schwartzet:
J. Appl. Phys. 52 (1981) 2994.
- [10] L. H. Parker and A. F. Tasch: IEEE Circuit Devices Mag.1 (1990)17.
- [11] K. Koyama et al.: IEDM Tech. Dig., (1991) 823.
- [12] T. Eimoto et al.: IEDM Tech. Dig., (1993) 631.
- [13] Y. Ohno et al.: Symp. VLSI Tech. Proc., (1994) 149.
- [14] J. F. Scott et al., J. Appl. Phys. 64, (1988) 787.
- [15] Y.Horiike, T.Yamazaki, T.Shibagaki and M.Kurisaki:
Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) 1412.
- [16] K.Tsujimoto, S.Tachi and S.Arai, H.Kawakami and S.Okudaira:
Proc. of 10th Sympo. on Dry Process (1988) 42.
- [17] J.V.Florio and W.D.Robertoson: Surf.Sci 18 (1969) 396.

第2章 シリコン酸化膜マスクを用いた A1膜低温エッチング

2.1 はじめに

現在のA1エッチング技術では、 BCl_3 と Cl_2 の混合ガスを用いる手法¹⁾が主流で、通常これに CHF_3 や CHCl_3 等を添加²⁾することによってサイドエッチングを抑制してきた。A1のエッチングは主に化学反応によって進むため³⁾、側壁に保護膜を形成しサイドエッチングの抑制を図ることが⁴⁾、制御性向上の基本的なアプローチであるが、微細化が進む中で側壁膜による寸法シフトや再現性が問題になってきている。また、この側壁膜は、エッチング後に除去する必要があるが、除去処理により寸法シフトを生じたり、完全に除去ができずアフターコロージョンを生じたり、配線の上に層間膜を形成する場合に平坦性が悪くなる等の問題が起きる。今後、更に微細化が進むと、より高い寸法精度が要求されることから、側壁に保護膜を形成することなくサイドエッチングのない微細加工を実現していく必要がある。

A1配線の形成は、デバイス製作工程の後半で行われるため、既に多くの構造が形成されており、A1膜の下地はかなりの凹凸を有した状態になっている。従って、A1エッチングは $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の段差上で実現していく必要があり、残渣が生じないようにオーバーエッチングを施すことが要求され、高いマスク耐性が必要となる。現在多用されているレジストマスクでは、露光時にレジストの膜厚を薄くしなければ微細パターンの形成が困難とされ、薄膜化したレジストでは十分なマスク耐性が得られなくなる。そこでフォトレジストマスクに対して高い選択比を実現できる HBr 、 BBr_3 等のBrガスを含んだエッチング^{5) 6)}が試みられているが、A1配線の激しい腐食を引き起こす等の問題で実用化には至っていない。

これに対して、段差を有する基板に、光露光を施す場合に問題となる焦点深度

(DOF:Depth of Focus)や、E B (Electron Beam) 露光のバックスキッタリングの問題を解消するために利用されている多層（三層）レジスト⁷⁾がある。しかし、多層レジストを用いたA l エッチングにおいては、多層レジスト形成時に下地A l 膜が再スパッタリングされて生じる強固な側壁膜の形成や、高いマスクアスペクト比によって生じるマイクロローディング効果⁸⁾の問題がある。この側壁膜は、O₂プラズマアッシングや、溶液による剝離が困難である。更に、この側壁膜中には、エッチングガスからの塩素成分が残留するため、コロージョンを引き起こす要因にもなる。

本章では、以上のような種々の問題を抱えているA l のエッチングに対して、側壁に保護膜を形成することがないC l₂ガス単体を用い、かつ、マスク耐性の高いシリコン酸化膜をマスクとしたエッチングについて検討した結果を述べる。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 ECRドライエッチング装置

本実験で用いたドライエッチャーは、E C R (Electron Cyclotron Resonance)ドライエッチング装置で、その断面構造図を図2-1に示す。本エッチング装置は、基板温度を室温よりも低温にすることができ、その使用範囲は、-60℃～50℃である。また、基板の保持には、静電吸着方式を併用しているため、冷却効率が低い。発生する磁場は、メイン磁場コイルと、その内側にマルチポール型の磁場コイルを備えることで、均一性の高い磁場を発生することができる。また、基板ホルダーの周囲にサブ磁場コイルを備えることにより、基板近傍における磁場勾配を集束させている。

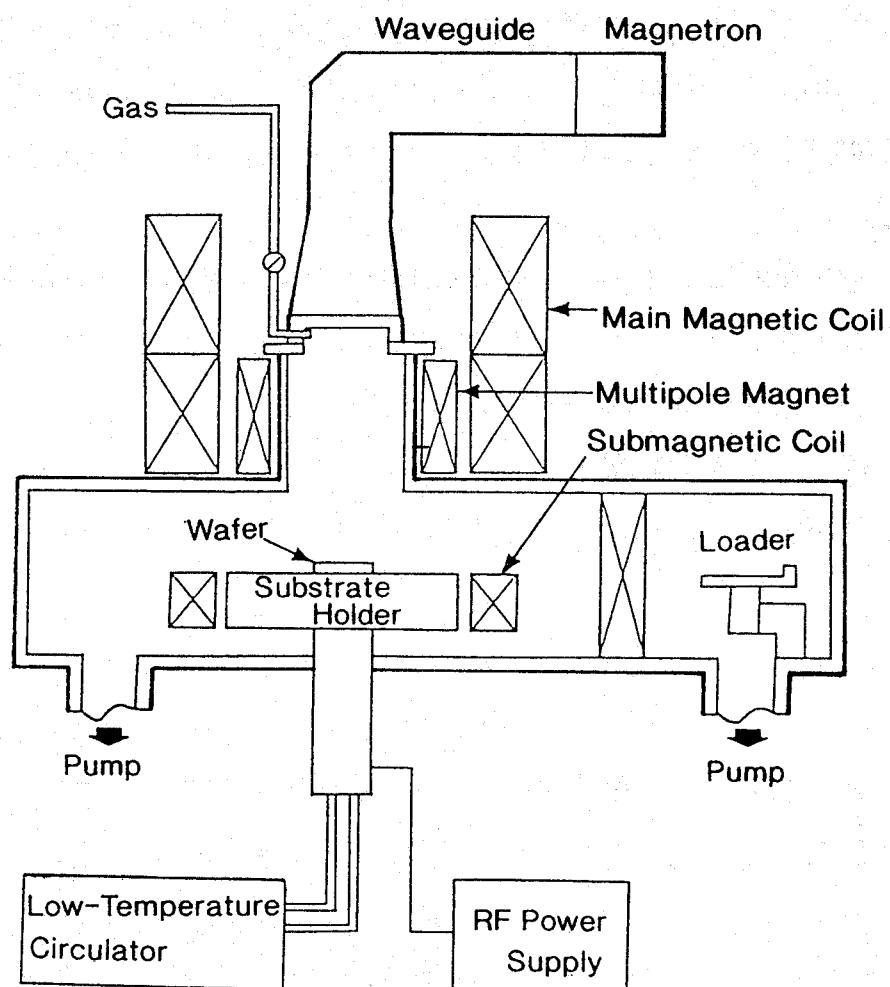


図 2 - 1 ECRドライエッチング装置の概略図
(ECR: Electron Cyclotron Resonance)

2.2.2 評価のためのAl膜試料の構造

図2-2にドライエッチング評価に用いたAl積層膜の構造図を示す。実際の集積回路の配線に用いる場合と同じく、Al積層膜は、(1)下地酸化膜の上に密着性を良くするためのTi膜(膜厚: $0.06\mu\text{m}$)、(2)下地からのSi拡散を抑制するためのバリア膜としてのTiN膜(膜厚: $0.1\mu\text{m}$)、(3)配線材料としてマイグレーション耐性を向上させるために1%のSiと0.5%のCuを含むAl-1%Si-0.5%CuのAl合金膜(膜厚: $0.25\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$)、(4)露光時の反射防止膜としてのTi膜(膜厚: $0.025\mu\text{m}$)の積層から成っている。

このような積層構造で成膜されるAl合金膜は、下地のTiN膜が柱状結晶になっていることや、Si、Cuを添加していることに影響されて、結晶粒界が $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度の多結晶Al膜となっている。

マスク形成は、水銀i線露光(レジスト厚: $1.5\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$)または、EB露光(レジスト厚: $0.5\mu\text{m}$)を用いて行った。

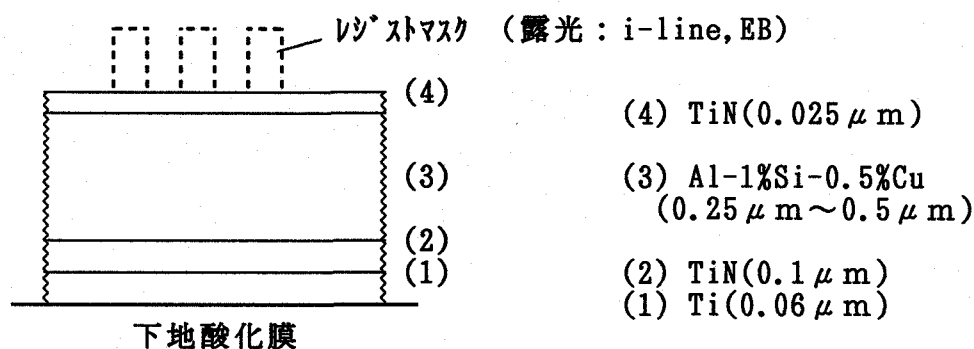


図2-2 評価に用いたAl積層膜の構造

2.2.3 エッチングガスの選択とエッチング条件

現在のAlエッチングプロセスでは、2.1節でも述べたように、BCl₃とCl₂の混合ガスをエッチングガスとして用いるのが主流である。BCl₃ガスは、ボロンの化合物が側壁膜を形成するため、サイドエッチング抑制を行うことができるが、より効果的なサイドエッチング抑制を施すために、CHF₃やCHCl₃等のガスを添加する場合もある。フォトリソistマスクを用いた場合、生じた側壁膜をアルカリ性溶液にて10数秒程度処理することで除去できるが、三層レジストマスクの場合には、角(ツノ)のように厚い膜が残り、アルカリ溶液処理やO₂にCF₄を添加したレジストアッシング処理等では除去できない。Cl₂ガスを用いた場合は、BCl₃を用いた場合より薄い膜となるが、やはり上記の処理では側壁膜の除去は困難である。

また、BCl₃ガスは、Cl₂に比べ、レジスト及び下地酸化膜のエッチングレートが速く、選択比が低下する。特に、高段差部でのエッチングを抱えるAlのエッチングに対して、残渣を除去するためには、オーバーエッチング量が多くなる。更に、微細化が進む中でより高い寸法精度が要求されることから、側壁に保護膜を形成することなく微細加工を実現していく必要がある。

以上のようなBCl₃ガスを用いる場合の問題に対して、レジスト及び下地酸化膜との選択比の向上が期待でき、しかも側壁に保護膜を形成しにくいCl₂ガス単体によるエッチングの評価を行った。

本実験におけるAlエッチングと酸化膜マスク形成の条件を表2-1に示す。

表2-1 エッチング条件

パラメーター	Alエッチング	マスク酸化膜エッチング
実験装置	ECRドライエッチャー	同 左
マイクロ波電流	300mA	同 左
RFパワー	50W~250W	50W
ガス	Cl ₂ (100sccm)	CHF ₃ (20)+CF ₄ (10)
ガス圧力	1~10mTorr	10mTorr
基板温度	-60℃~40℃	20℃

2.2.4 マスク材料の選択と側壁堆積膜の問題

実験で評価したマスク材料は、(A) 通常の写真レジストマスク、(B) 三層マスク (C) シリコン酸化膜マスクである。それぞれのマスクの特徴を表 2-2 にまとめる。

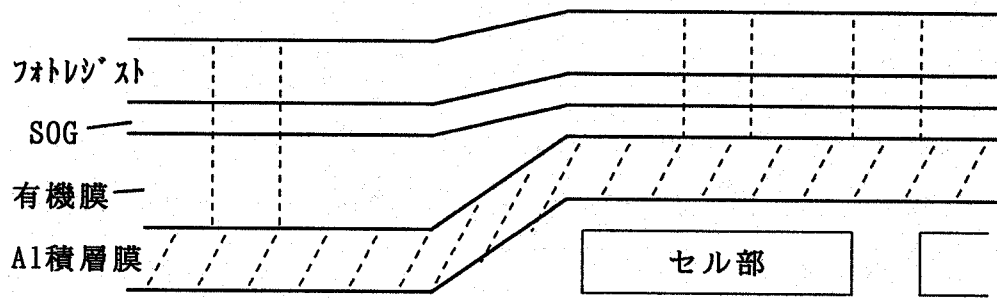
表 2-2 各マスクの特徴

	材質	下地段差への適用性
(A) 写真レジストマスク	通常の写真レジスト	露光の焦点を合わせ込めないため、段差に対応できない
(B) 三層マスク	写真レジスト/SOG/ 有機膜	有機膜で段差を緩和するので、段差に対応することができる
(C) シリコン酸化膜 マスク	プラズマ酸化膜 SOG	(B) の三層マスクと併用することで段差に対応できる

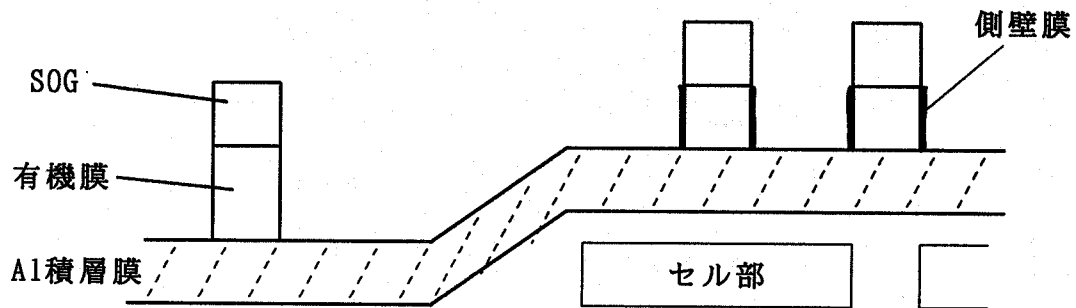
SOG(Spin on Glass)：塗布型酸化膜

従来から用いられている写真レジストマスクでは、下地に段差部があるような場合は、焦点深度の観点から、均一な露光が難しい。従って、段差に対応するためには、三層マスク構造にする必要がある。三層マスクは、図 2-3 (A) に示すように、比較的粘性の高い有機膜にて、段差を緩和し、露光時の焦点深度の問題を解決している。しかし、この三層マスクは、有機膜のパターニング（酸素ガスエッチング）時に段差上部でオーバーエッチングが施されるため、下地の A1 膜をスパッタリングして有機膜の側壁に A1 酸化物を多く堆積させることになる。（図 2-3 (B)）この側壁膜は、A1 膜をエッチングした後も図 2-3 (C) に示すように厚い角（ツノ）のような側壁堆積膜として残る。

(A)



(B)



(C)

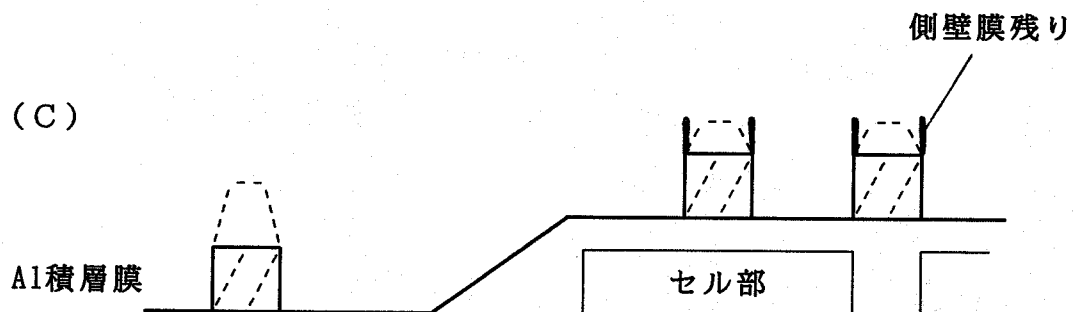


図 2 - 3 段差部分で三層レジストマスクを用いた

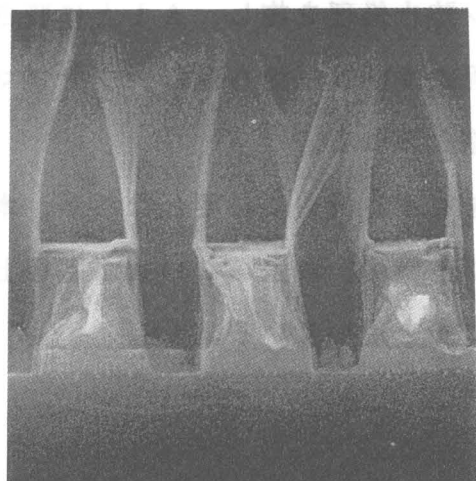
A1 膜エッチングと側壁膜の問題

図2-4に、レジストマスク(a)と酸化膜マスク(b)を用いたAl配線エッチングのSEM断面写真形状を示す。O₂ガスエッチングを用いて、有機膜を加工した三層のレジストマスクでは、図2-4(a)に示されるようにレジスト除去後も側壁堆積膜が残る。これは、有機膜をO₂ガスで除去エッチングする際に、段差の上部では100%以上のオーバーエッチングが施され、下地のAl積層膜がスパッタリングされ、側壁部分に再付着するからである。

この側壁堆積膜は、O₂プラズマアッシング処理や薬品処理では、Al配線をエッチングすることなく除去することが難しい。更に、この側壁膜中には、エッチングガスからの塩素成分が残留するため、コロージョンを引き起こす要因にもなる。

これに対して、図2-4(b)に示すようにAl膜上にマスク用の酸化膜層を形成する方法は、三層レジストエッチングの際問題となるAl膜のスパッタを抑制し、側壁膜の堆積が抑制できる。⁹⁾ このように、酸化膜マスクを三層レジストとAl積層膜に挿入した方法については、次節にてその形成方法を説明する。

(a)



(b)

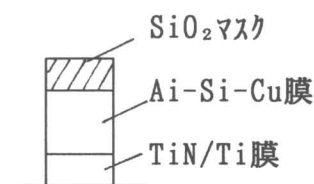
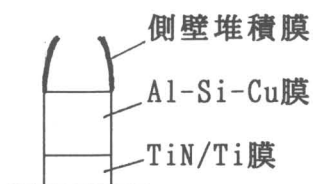
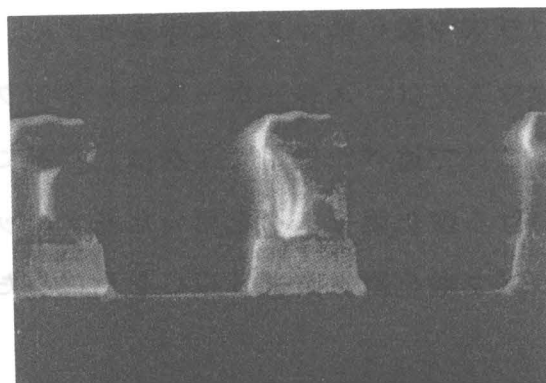


図2-4 Al配線のSEM断面写真
(a)酸化膜マスクなし、(b)酸化膜マスクあり

2.2.5 酸化膜マスクと三層レジストを併用したマスクの作製方法

酸化膜マスクと三層レジストマスクを併用したマスク構造の生成工程を図2-5 (A) ~ (F) に示す。

(A) A1配線膜の上にマスク用のプラズマ酸化膜（膜厚： $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ）を形成し、有機膜（膜厚： $1.5 \mu\text{m}$ ）、SOG (Spin On Glass) と呼ばれる塗布型酸化膜（膜厚 $0.16 \mu\text{m}$ ）を順次塗布し、EB (Electron Beam) レジスト（膜厚： $0.3 \mu\text{m}$ ）をパターンニングする。

(B) EBレジストをマスクにSOG膜をエッチングする。

(C) SOGマスクをマスクに酸素ガスにて有機膜をエッチングする。

この有機膜をエッチングする際に、最上層のEBレジストは、酸素ガスエッチングにより除去される。

(D) 有機膜をマスクにプラズマ酸化膜をエッチングする。

この場合、有機膜上のSOG膜はエッチング除去される。

(E) 有機膜を O_2 ガスプラズマにてアッシング除去する。

(F) プラズマ酸化膜のみをマスクにA1膜をエッチングする。

A1エッチング後、水洗等のコロージョン防止処理を施し、A1上に残されたプラズマ酸化膜マスクは除去せずに、次工程の層間膜堆積へ進む。プラズマ酸化膜マスクは、スルーホールエッチング時に除去される。

ここで述べた併用マスクは、実際に段差を有する構造に必要となるが、本節における酸化膜マスクを用いた基本エッチング評価は、段差のないA1基板上にプラズマ酸化膜またはSOGを形成したサンプルを用いている。

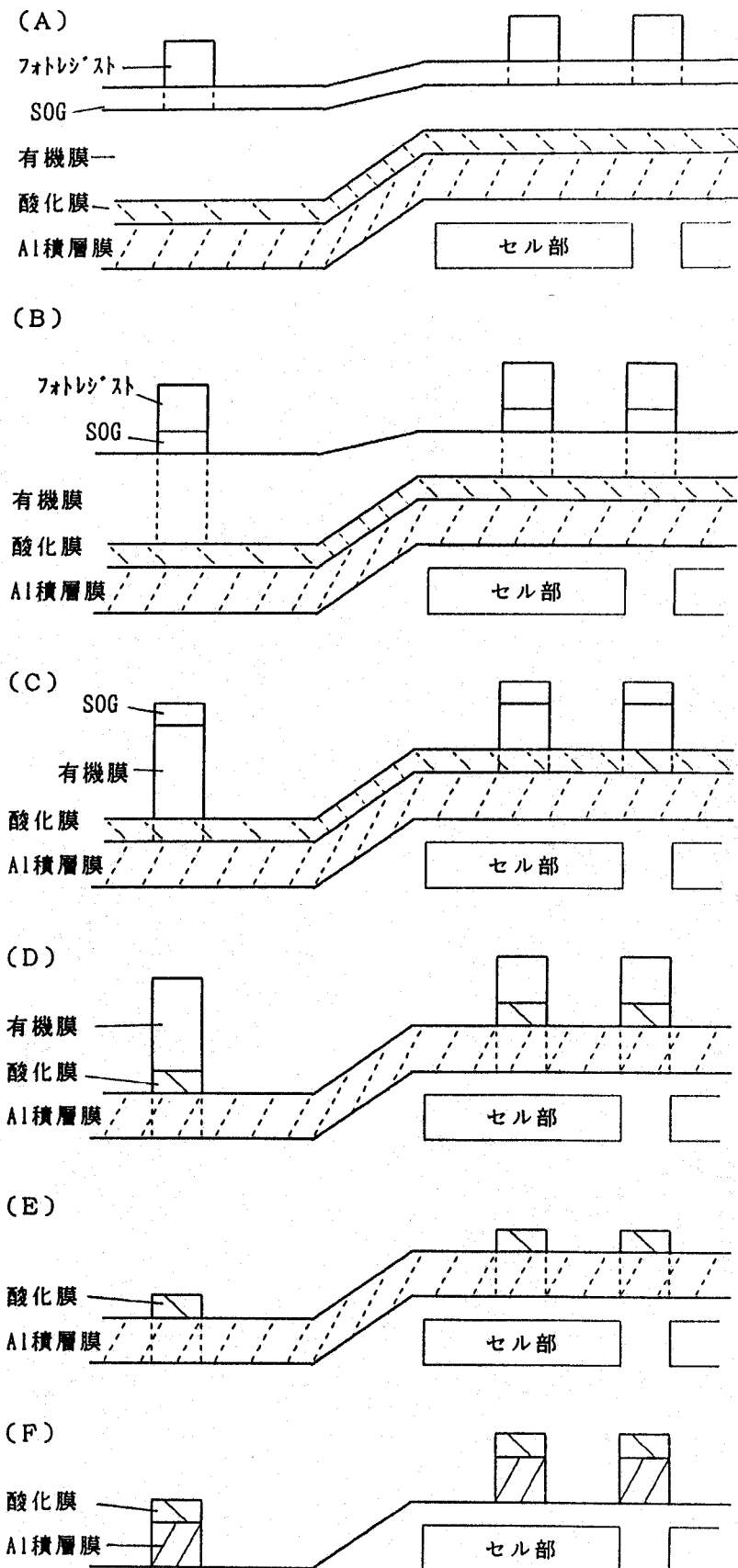


図 2 - 5 酸化膜マスクと三層レジストマスクを併用したマスク構造の生成工程

2. 3 実験結果及び考察

2. 3. 1 サイドエッチングと寸法シフト量

図2-6に、フォトリソマスク及び酸化膜マスク(SOG)を用いて基板温度 30°C 、 -60°C でAl-Si-Cu膜をエッチングした場合のSEM写真による形状を示す。フォトリソマスクでは、基板温度に依らず、サイドエッチングは生じていないが、酸化膜マスクの場合には、基板温度 30°C でサイドエッチングが生じていることがわかる。このようにサイドエッチングが生じるのは、酸化膜マスクを用いた Cl_2 ガスエッチングの場合、レジストの一部分解によるサイドプロテクトができないためである。¹⁰⁾ これに対し、基板温度を -60°C に低温化した場合は、サイドエッチングを起こさずエッチングができることがわかる。

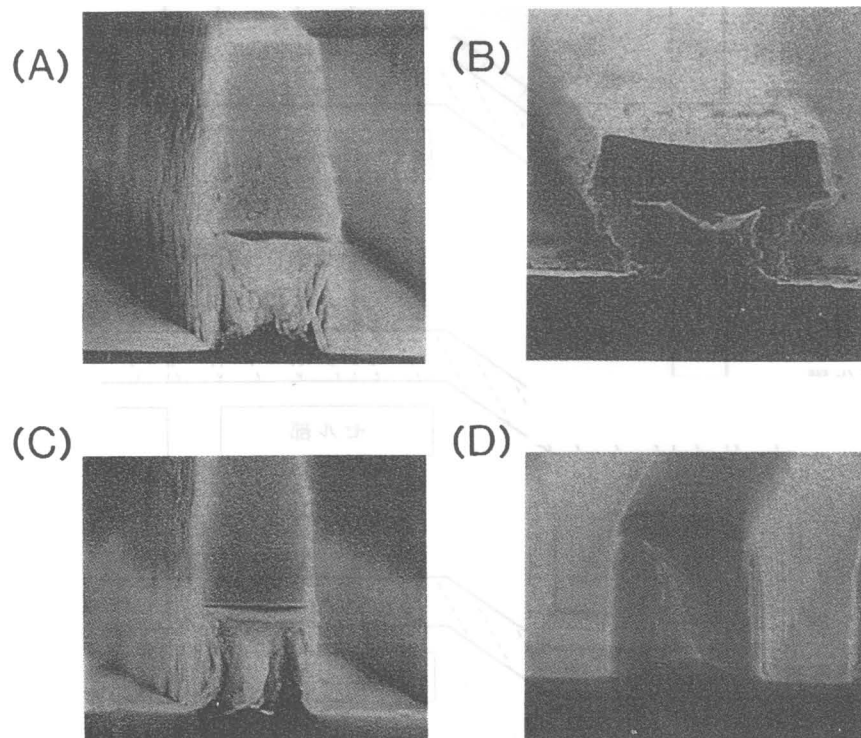


図2-6 Al-Si-Cu配線のエッチング形状のSEM写真

- (A)フォトリソマスク (基板温度: 30°C) , (B) $0.48\ \mu\text{m}$ 厚SOGマスク (基板温度: 30°C)
(C)フォトリソマスク (基板温度: -60°C) , (D) $0.16\ \mu\text{m}$ 厚SOGマスク (基板温度: -60°C)

A1は、化学反応性が高いため、室温以上の温度領域ではClラジカルによる等方エッチングで容易にサイドエッチングを生じる。しかし、エッチング時の基板温度を低下させることで、ラジカル反応を抑制し、サイドエッチング量を制御することができる。

図2-7に、Cl₂ガスエッチングによる寸法シフト量(CDshift: Critical Dimension shift)の基板温度依存性を示す。このCDシフトは、マスク寸法に対して、エッチングされたA1配線部の寸法がどの程度シフトしているかを示した値である。Cl₂ガスを用いてエッチングした場合、高い温度領域では、負のシフト、つまりサイドエッチングが生じ、-30℃においてそのシフト量はほぼ0になる。このように、基板温度を制御することによって、A1配線の加工寸法を制御できることがわかった。

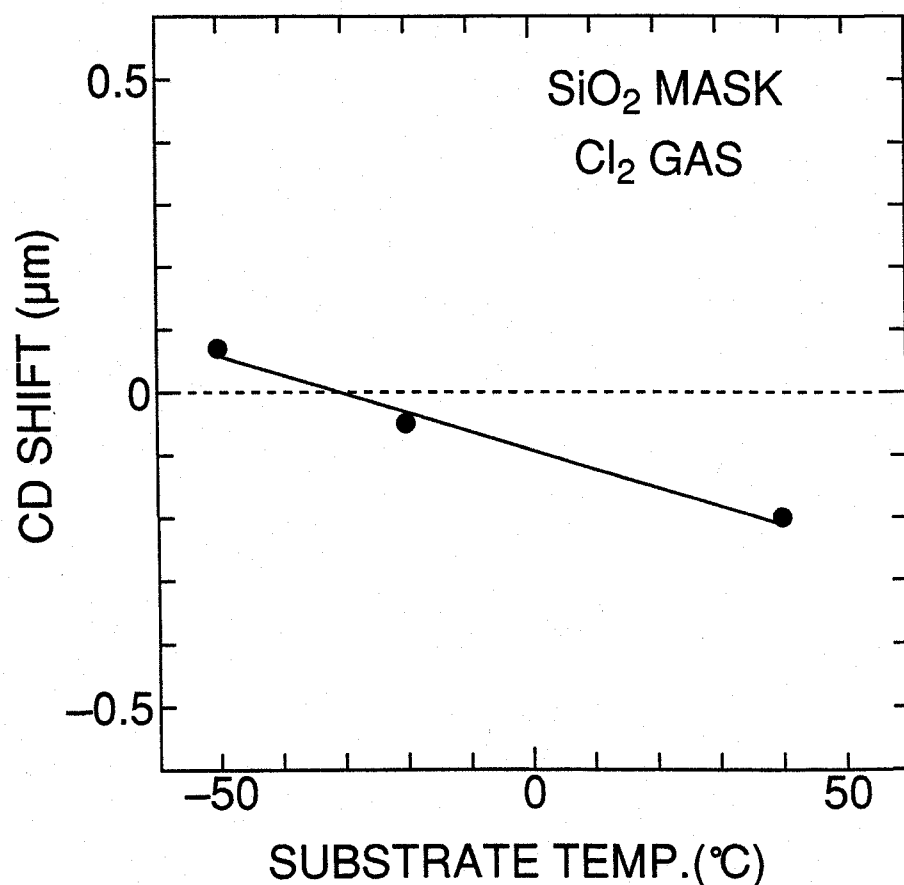


図2-7 A1エッチングパターンにおける寸法シフト量の基板温度依存性

2.3.2 Alエッチングレート及びマスク酸化膜に対する選択比

図2-8に、Al膜のエッチングレート及び、酸化膜マスクのエッチングレートの基板温度依存性を示す。表2-1の条件下では、Alのエッチングレートは、基板温度に対して殆ど依存せず、およそ $2\mu\text{m}/\text{min}$ である。(ガス圧力を高めると、低い基板温度領域でAlのエッチングレートが上昇する現象が見られるが、この詳細については第3章で述べる。)一方、酸化膜のエッチングレートは、基板温度とともに減少する傾向がある。

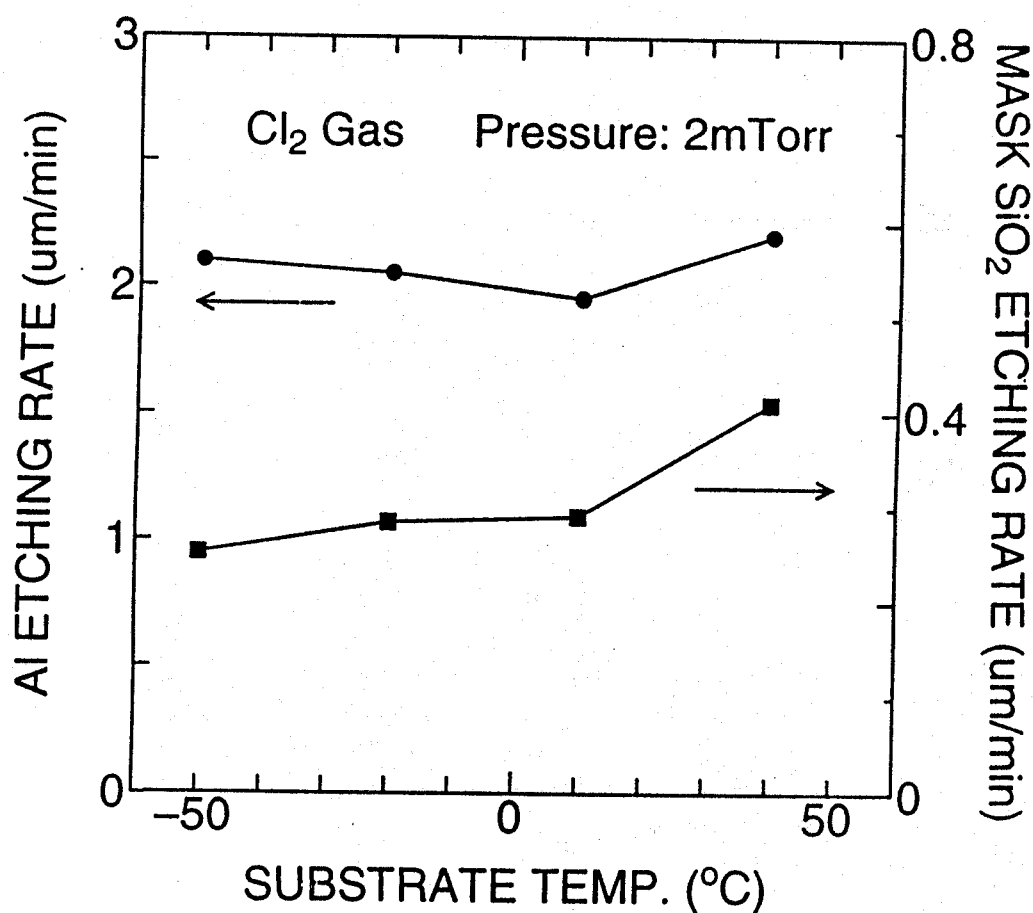


図2-8 Al膜及びマスク酸化膜のエッチングレートの基板温度依存性

図2-9に、Alと酸化膜マスクの選択比（Al/MASK）のエッチング時の基板温度依存性を示す。酸化膜マスクに対する選択比は、基板温度が低下するに従って上昇し、 -50°C における選択比は約8.3である。これに対してレジストマスクに対する選択比は、約3倍で、基板温度に対する依存性は少ない。従って、酸化膜マスクの選択比は、レジストマスクの選択比のおよそ2.3倍となる。

低温でこのように酸化膜に対する選択比が増加する原因は、 SiO_2 とClが反応して生じたエッチング生成物は、脱離し難く、保護膜として働くためと考えられる。

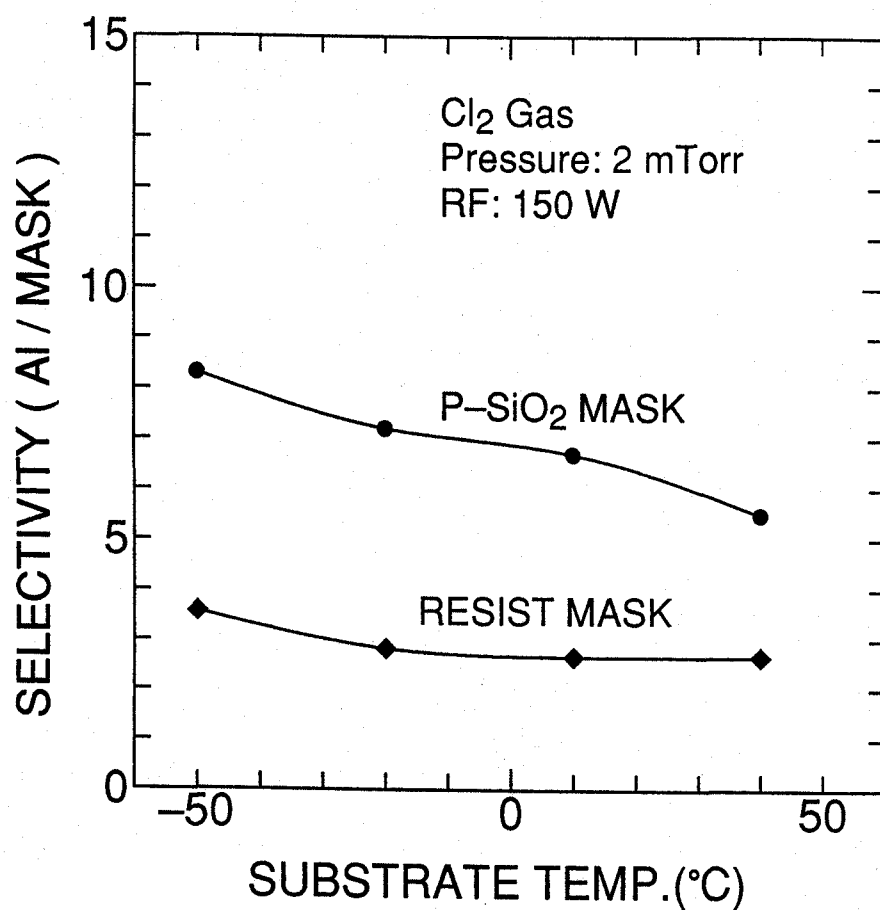


図2-9 酸化膜マスクとレジストマスクの選択比の基板温度依存性
(Alエッチングレート/マスクエッチングレート)

2.3.3 下地酸化膜に対する選択比

図2-10は、酸化膜マスクとレジストマスクを用いた場合の、Alエッチングにおける下地酸化膜に対する選択比の基板温度依存性を示す。酸化膜マスクを用いた場合、下地酸化膜に対する選択比は、基板温度の低下と共に上昇する傾向があり、 -50°C で14程度ある。レジストマスクを用いた場合、下地酸化膜に対する選択比は、基板温度に殆ど依存せず、 -50°C で7程度である。酸化膜マスクを用いた場合の選択比は、レジストマスクを用いた場合の約2倍程度高いことになる。このように、酸化膜マスクを用いた場合の方が、高い選択比が得られる理由は、エッチング時のプラズマ中にカーボンの含まれる量が少ないからである。¹¹⁾ レジストマスクを用いた場合は、レジストから多量のカーボンが発生し、下地酸化膜のOとC-O結合を形成し、Si-O結合を弱くしたり、分断しやすくするため、下地酸化膜はエッチングされやすくなる。¹²⁾ これに対して、酸化膜マスクを用いた場合は、エッチングプラズマ中にカーボン汚染が殆ど発生しないので、上記のような下地酸化膜のエッチングは起こりにくいためと考えられる。

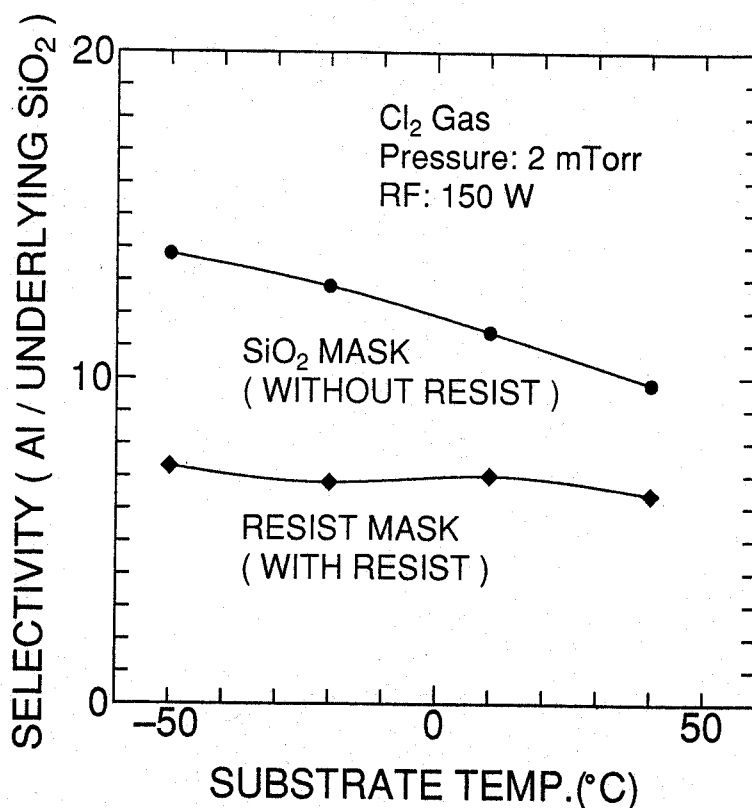


図2-10 酸化膜マスクとレジストマスクを用いた場合
の下地選択比の基板温度依存性 (Alエッチングレート／下地酸化膜エッチングレート)

2.3.4 マイクロローディング効果

2.3.4.1 マイクロローディング効果のマスク依存性

図2-11(a), (b)は、 $1.2\ \mu\text{m}$ 厚のフォトリジストマスクと $0.3\ \mu\text{m}$ 厚の酸化膜マスクを用いた場合のAlエッチングパターンを示す。図2-11(a)に示すフォトリジストマスクの場合、オープンスペースの部分は、既にエッチングされているが、 $0.3\ \mu\text{m}$ の狭いスペース部分はAl膜が残った状態にある。これに対し、図2-11(b)に示す酸化膜マスクの場合は、オープンスペースと $0.3\ \mu\text{m}$ スペースの部分はともにAl膜のエッチングが終了している。

図2-12は、オープンスペースに於けるAl膜のエッチングレートを1とした場合の各スペースのAl膜エッチングレート(B/A)を示す。ここで、Aは、オープンスペース($10\ \mu\text{m}$ 以上)におけるAl膜のエッチングレート、Bは、狭いスペース($0.2\ \mu\text{m}\sim 2.0\ \mu\text{m}$)におけるエッチングレートである。マスクスペースが狭くなるに従って、Al膜のエッチングレートが減少する傾向にある。このような現象をここではマイクロローディング効果と呼んでいる。図2-11から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 厚の酸化膜マスクを用いた場合の方が、マイクロローディング効果は抑制されることがわかる。これは、マスクのアスペクト比が1から4まで小さくなったためである。つまり、高いアスペクト比においては、スペースの底に到達するイオンの数が少なくなるため、エッチングレートが減少する。

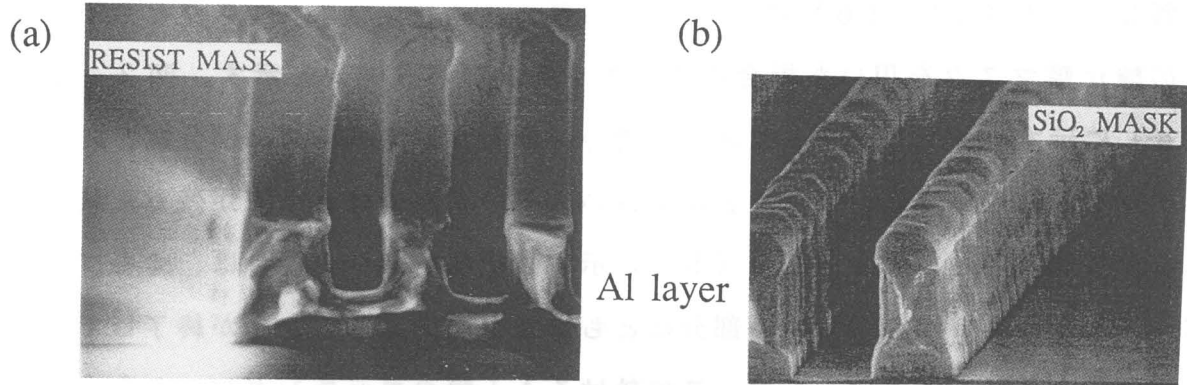


図 2 - 1 1 A l 配線のエッチングパターン

(a) 1.2 μm 厚のレジストマスク、(b) 0.3 μm 厚の酸化膜マスク

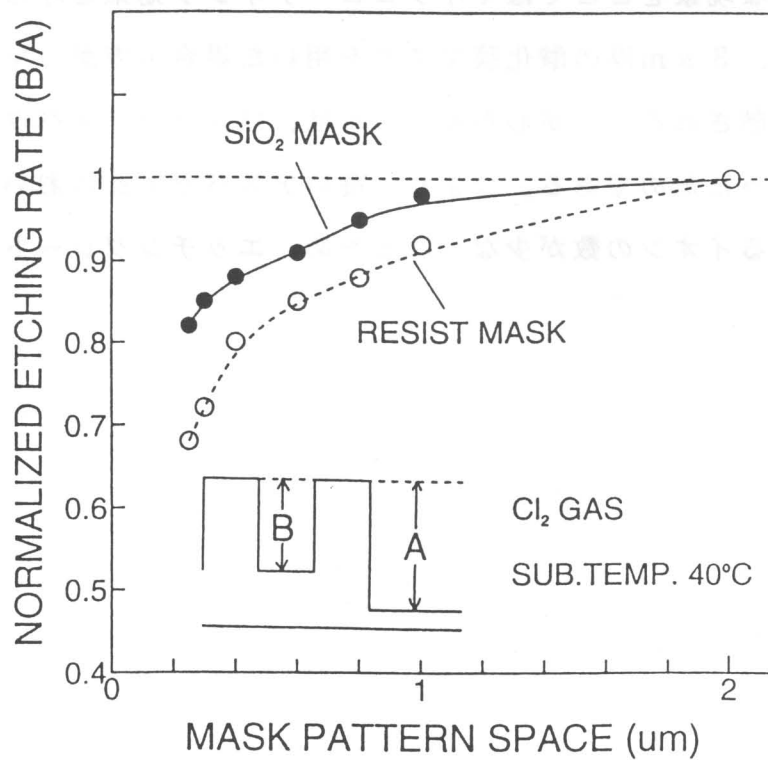


図 2 - 1 2 マスク間隔に対する A l エッチングレートの間隔依存性

(狭い間隔でのエッチングレート: B / 広い間隔でのエッチングレート: A)

2.3.4.2 マイクロローディング効果の基板温度依存性

図2-13に、マスクパターンスペースに対する規格化したエッチングレートの基板温度依存性を示す。図から、基板温度が+40℃に比べ、-50℃の方がマイクロローディング効果は抑制されることがわかる。

この理由については、以下のように考察した。図2-14に基板温度40℃と-50℃におけるマイクロローディング効果の説明図を示す。基板温度40℃では、広いスペースと狭いスペースでのラジカルによるエッチングレート差は少ない。しかし、イオンの入射量は、狭いスペース程減少するため、エッチングレートに差が生じ、マイクロローディング効果が生じ易くなる。-50℃では、ラジカルによるエッチング反応が抑制されるため、サイドエッチングの抑制につながるが、イオンの入射量に関しては40℃の場合と状態は同じで、スペースサイズによって異なる。しかし、低温化によってAl表面にAlCl₃膜が形成され¹⁰⁾、脱離反応律速を受け、広いスペースでもエッチングが抑制される。従って、スペースの大きさによるエッチングレートの差は小さくなり、マイクロローディング効果が生じ難くなる。低温エッチングにおける表面反応の理論的考察については、次章で詳細に論じる。

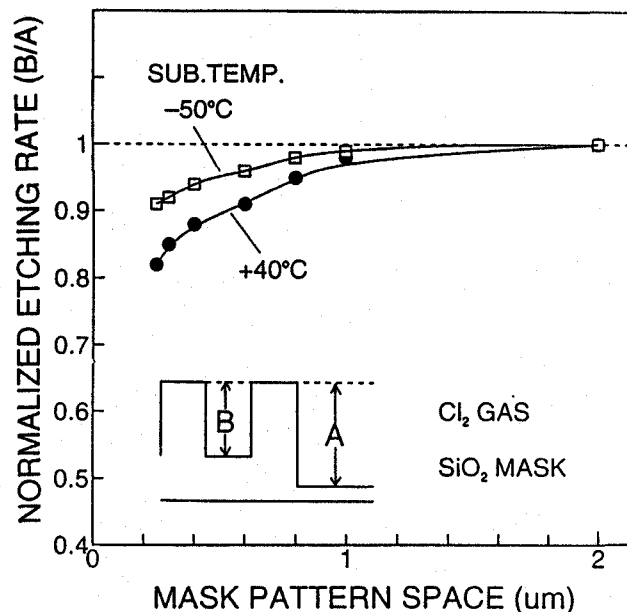
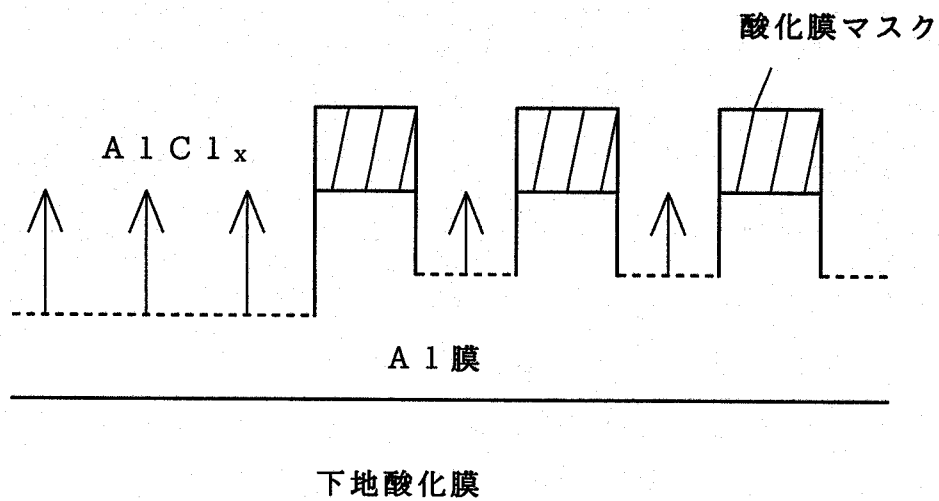


図2-13 マスク間隔に対するAlエッチングレートの基板温度依存性
(狭い間隔でのエッチングレート: B / 広い間隔でのエッチングレート: A)

(A) 基板温度：40℃



(B) 基板温度：-50℃

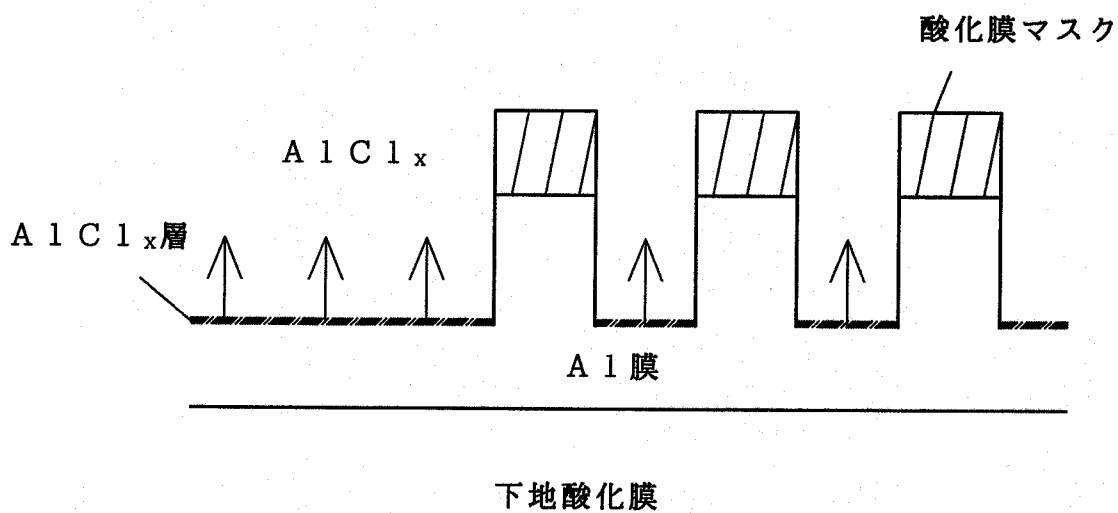


図2-14 マイクロローディング効果の説明図

2.3.5 アフターコロージョン(腐食)

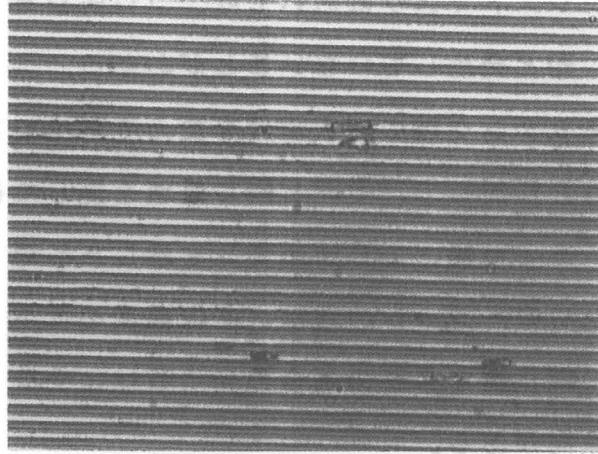
フォトレジストマスク及び酸化膜マスクでAl合金膜(Al-1%Si-0.5%Cu)をCl₂ガスにてエッチングし、30分間の純水リンスを施した後、3日間大気中に放置しておいた試料のSEM写真を図2-15(a)(b)に示す。この写真から、フォトレジストマスクにおいては、コロージョンが発生しているが、酸化膜マスクでは、殆ど発生していないことがわかる。

図2-16は、エッチング時の基板温度を変えて形成したAl合金配線(Al-1%Si-0.5%Cu)に対して、上記と同じ処理を施した後、配線に発生したコロージョン数(0.5μm幅、10mm長)を示したものである。レジストマスクの場合、アフターコロージョンの数は、基板温度の低下と共に増加する傾向がある。これに対し、酸化膜マスクの場合の発生数は、少なくなり、基板温度の低下と共に減少する傾向がある。

この結果について、次のように考察した。レジストマスクを用いた場合、レジスト上やレジスト内部に残留した塩素もしくは、AlとClの化合物が、純水リンスでは十分に除去できないため、コロージョンの発生数が多くなる。また、基板温度を低下すれば、低温において蒸気圧の低いAlCl_xは、イオン照射が終わった後、表面に吸着して脱離しにくい状態になるため、よりコロージョンが発生しやすくなる。

これに対し、酸化膜マスク上に形成されたAlCl_x層は、エッチング後の純水リンスにて容易に除去されてしまうため、コロージョンの発生数は少ない。また、低温でエッチングを施した方が、純水リンス後表面に残留するAl-Cl結合が少なくなるためであると考えられる。この低温エッチングによるアフターコロージョン抑制のメカニズムについては、第4章にて詳細に述べる。

(a)



(b)

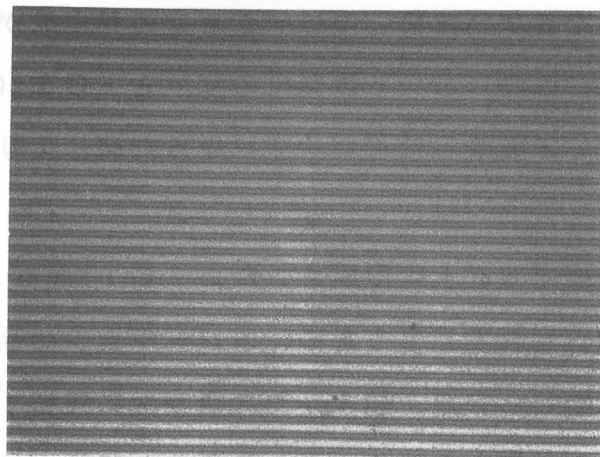


図 2 - 1 5 Al-Si-Cu配線におけるアフターコロージョン

(a) フォトリソマスク、(b)酸化膜マスク

Cl_2 ドライエッチング → 水洗(30min) → 大気放置(3days)

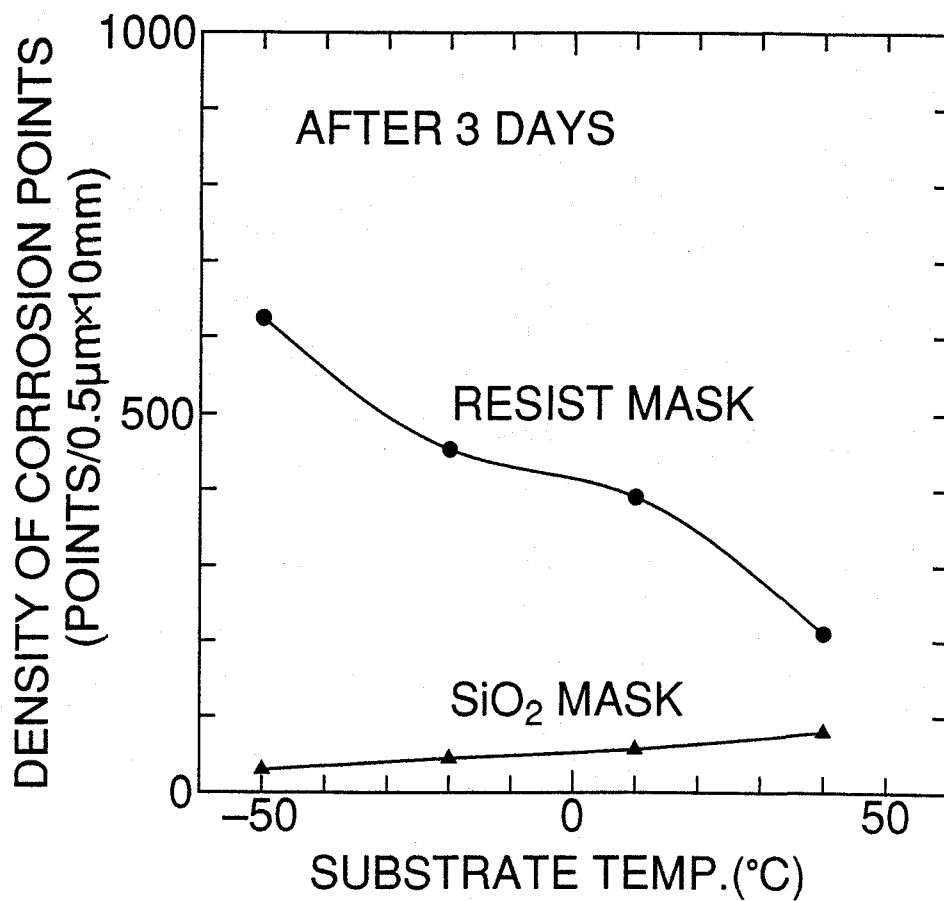


図 2 - 1 6 Al-Si-Cu配線のアフターコロージョン発生数
 Cl₂ドライエッチング → 水洗(30min) → 大気放置(3days)
 (評価した配線：0.5 μm幅、10mm長さ)

2.3.6 段差上の $0.2\mu\text{m}$ Al配線パターン

実際に256MDRAMレベルの配線TEGを試作した結果を述べる。

図2-17に $0.8\mu\text{m}$ 段差上に形成した $0.2\mu\text{m}$ 幅のAl配線パターンのSEM写真を示す。(a)に断面から見た形状、(b)に上面から見た形状を示す。Alエッチング用のマスクは、2.2.5節にて説明した酸化膜マスクと三層レジストマスクの併用にて形成した。Al膜エッチングは、基板温度 -30°C で、 Cl_2 ガスを用いて行った。図2-17からエッチングの残渣や断線、アフターコロージョンは発生していないことがわかる。

また、酸化膜マスクは、Al配線(第一Al)形成後すぐに除去する必要はない。これは、上部に形成される第二Al配線と接続する際に、コンタクトホールのエッチング(絶縁膜エッチング)を施す際に除去されてしまうためである。

2.4 まとめ

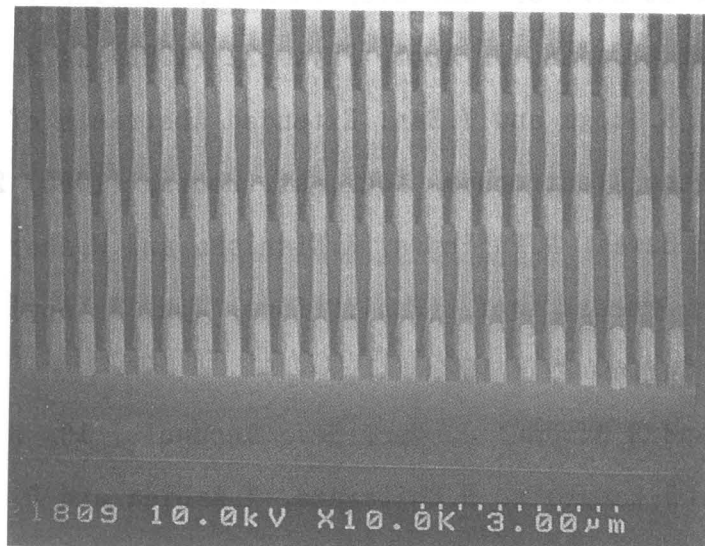
今後、更に微細化が進む中でより高い寸法精度が要求されることから、側壁に保護膜を形成することなく微細加工を実現していく必要がある。このアプローチとして、エッチングガスに塩素ガスのみを用い、側壁膜の保護をしない酸化膜マスクにてエッチングを検討した。

Cl_2 ガスで酸化膜のエッチングを常温で行った場合、レジストの一部分解によるサイドプロテクトができないため、サイドエッチングが生じやすい。そこで、本実験では、エッチング時の基板温度を低温化することを検討した。その結果、基板温度 -30°C 、ガス圧力 2mTorr においてサイドエッチングを殆ど生じず、 $0.2\mu\text{m}$ の配線ラインの加工ができることを明らかにした。

更に、酸化膜マスクを用いた低温エッチングは、以下のような利点があることを明らかにした。

(1) マスク耐性の向上、(2) 下地酸化膜との選択比向上、(3) 側壁膜の堆積を抑制、(4) アフターコロージョンの抑制、(5) マイクロローディング効果の抑制

(a)



(b)

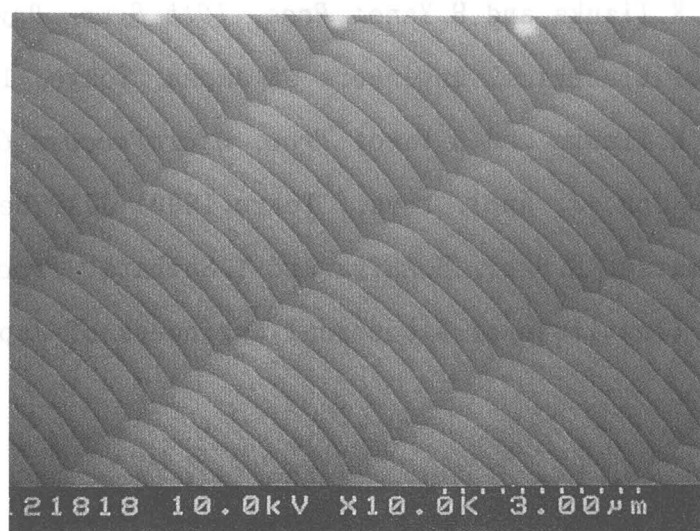


図 2-17 $0.2\ \mu\text{m}$ 幅の Al 配線パターン ($0.8\ \mu\text{m}$ 段差上に形成)

(a) 断面から見た形状、(b) 上面から見た形状

参考文献

- [1] H.Okano et al.: Jap. J. Appl. Phys. 23 (1984) 482.
- [2] Applied Materials Etch News Bulletin, IV, 2 (1988)
- [3] N.N.Efremow et al.: J. Vac. Sic. Technol. B4 (1984) 337.
- [4] Y.Horiike et al.:Jan. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1412.
- [5] M.Nakamura, M.Itoga and Y.Ban: Extended Abstracts of the Spring Meeting of the Electrochem. Soc., st. Louis, (1980) 298.
- [6] M.Yoneda, H.Sawai, N.Fujimura, K.Nishioka and H.Abe:
Proc. Micro-Process Conf. (Publ.Office, Jpn. J. Appl. Phys., Tokyo, 1990) JJAP Series 4, p.192.
- [7] J.M.Moran and D.Maydan: J. Vac. Sci. Technol., 16, 6 (1979) 1620.
- [8] D.Takehara, R.Kawabata, H.Shibayama, T.Ashida and H.Shimizu:
Proc. 10th Symp. Dry Process (Institute of Electrical Engineers of Japan,Tokyo, 1988) p.15
- [9] H.Aoki et. al.: Jan. J. Appl. Phys. 31 (1992) 4376.
- [10] H.Aoki et. al.: Jan. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1567.
- [11] M.Nakamura, K.Iizuka and H.Yano: *Proc. 10th Symp. Dry Process*
(Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1988) p.58
- [12] M.Nakamura, K.Iizuka and H.Yano: *Proc. MicroProcess Conf.*
(Publ.Office, Jpn. J. Appl. Phys., Tokyo,1990) JJAP Series 3, P.234
- [13] M.Oda, H.Namatsu, S.Ohki, H.Akiya and T.Shibata: *Proc. 10th Symp. Dry Process* (Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1988) p.155

第3章 A 1 低温エッチングの特性 及び表面反応機構の解析

3. 1 はじめに

エッチング過程の制御には、プラズマの制御と表面反応の制御の2つが重要である。特に、表面反応は、関与する物理・化学的過程が複雑なため、未解明な部分が多く、未だ十分な制御を行える段階に至っていない。しかしながら、前章で述べた低温エッチング特性に示されたように、表面反応の制御はエッチングの異方性、選択性等を向上させる上で大変有効であることがわかってきた。0.25 μm レベル以下の微細加工が要求される256 Mbit以上のDRAMの開発に際しては、特に、エッチングによる表面反応の制御がますます重要になるものと予想される。

このような状況の中で、物理・化学モデルに立脚した表面反応のシミュレーションに対する要求が非常に強くなってきている。信頼できるシミュレーションができれば、計算機上でプロセスの最適条件を予測することが可能になるからである。これまでエッチング形状シミュレーターがいくつか考案されてきたが^{1) 2)}、その多くはプラズマの計算とエッチングの形状の数学的表現法に主眼を置き、表面反応の扱いはかなり簡略化されていた。

本章では、表面反応を制御する際に重要な基板温度をパラメータとしてエッチング速度の依存性を調べ、この上で基板温度をパラメータとして組み入れた表面反応のモデリングとシミュレーションを行った。^{3) 4)}

3. 2 実験結果及び実験の考察

3. 2. 1 実験結果

図3-1 (a) (b) は、AlをCl₂ガスでエッチングした時のエッチング速度の流量及び基板温度依存性を、ガス圧力が5 mTorr及び30 mTorrの場合についてそれぞれ示したものである。この実験結果から次に3つの特徴的事実を読みとることができる。

[1] 圧力5 mTorrにおいては、基板温度が-50℃のエッチング速度と40℃のエッチング速度に大差がない。

[2] 圧力30 mTorrにおいては、基板温度が-50℃のエッチング速度は、40℃のエッチング速度の約1.5倍大きい。

[3] 圧力を5 mTorrから30 mTorrへと増加させた時、基板温度-50℃ではエッチング速度は増加するが40℃ではエッチング速度が増加しない。

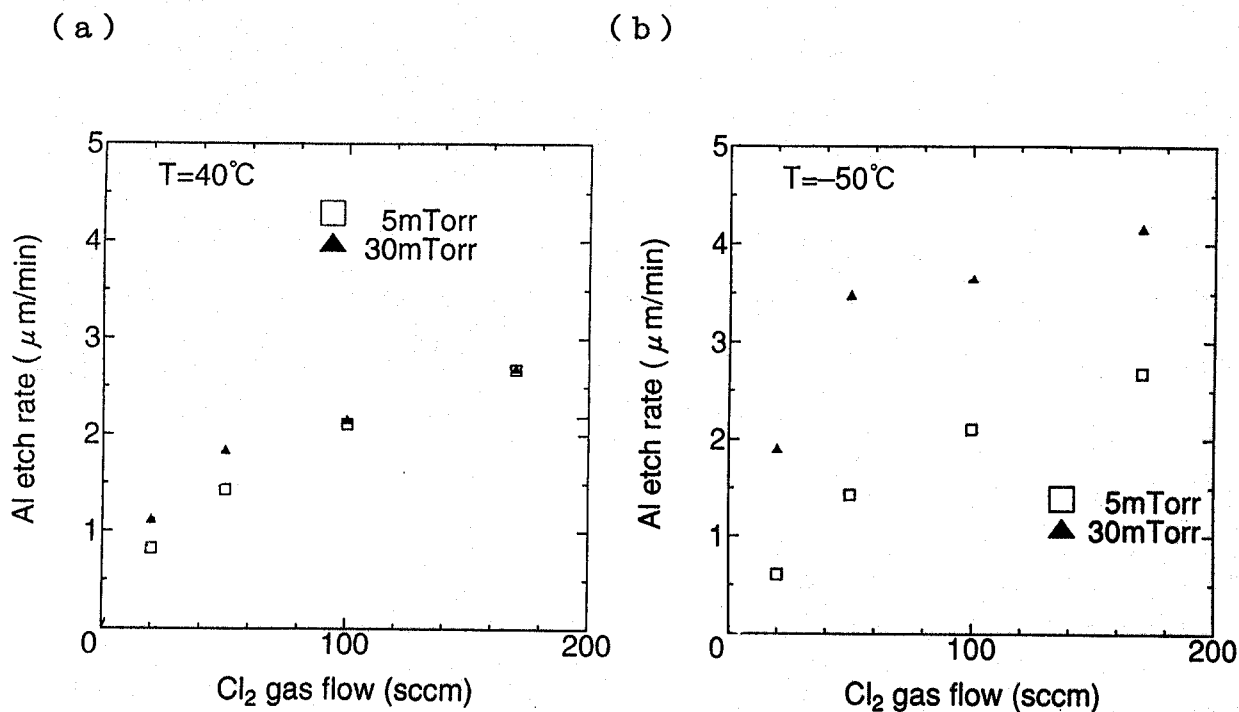


図3-1 Alエッチングレートの流量及び基板温度依存性（実験値）

(a)基板温度：40℃、(b)基板温度：-50℃

実験圧力：□(5mTorr), ▲(30mTorr)

特に、図3-1(b)に示されているように、ガス圧力が30mTorrでエッチングした場合、低温においてエッチング速度が増大する現象は興味深い。なぜなら、直感的には基板温度を下げると表面反応が制御されるためエッチング速度が減少すると考えられるからである。圧力が30mTorrにおけるエッチング速度の基板温度依存性をより直感的な形で見するために、横軸に基板温度、縦軸にエッチング速度をプロットしたグラフを図3-2に示す。基板温度が20℃以下では、エッチング速度が基板温度の低下と共に増加している様子がわかる。このように低温におけるエッチング速度の増大現象は、SiあるいはSiO₂のエッチングにおいても観測されている。⁵⁾ 従って、この現象の背後にある表面反応機構は、反応生成物の蒸気圧が比較的高い物質系に共通のものである可能性が大きい。以下では、この低温におけるエッチング速度の増大現象を手がかりにエッチング表面反応機構の解明を行う。

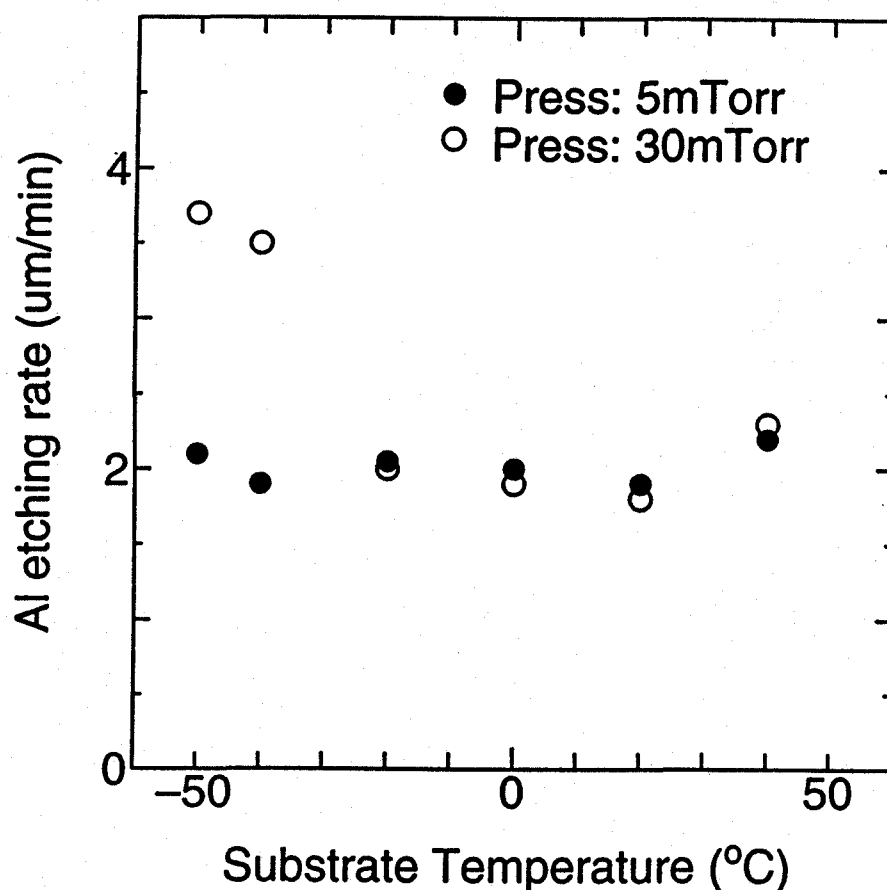


図3-2 Alエッチングレートの基板温度依存性

3. 2. 2 実験結果の考察

本節では、基板温度の低下と共にエッチング速度が増加するという実験結果について簡単な定性的考察を行う。

Cl_2 ガスによるAlエッチングは次のような過程を経て行われると考えられる。まず、気相から飛来した Cl_2 はAl表面に物理的吸着をする。物理的吸着をした Cl_2 の一部は再び気相中へ蒸発するが、表面に充分長く滞在した Cl_2 はAl原子と反応して揮発性物質 AlCl_x をつくる。反応生成物 AlCl_x は、やがて、熱励起、あるいはイオンによる励起を受けて気相中へと脱離する。このとき、Al原子は反応生成物 AlCl_x という形で基板から除去されるので、エッチング過程が完了することになる。

これら一連の過程の中で、ClのAlへの化学吸着と反応生成物 AlCl_x の脱離の過程は、活性化過程であり、ある大きさの活性化エネルギーが必要である。これらの活性化エネルギーは熱励起、あるいはイオンによる励起という形で基板表面の原子、分子に供給される。熱励起は基板温度を上昇させることにより促進され、イオンによる励起はイオンエネルギーを大きくするか、イオン束を増加させることにより促進される。従って、熱励起過程においては、基板温度が低下すると化学吸着と脱離の頻度は小さくなる。

一方、物理吸着については事情が少し異なる。化学吸着のときと異なり、 Cl_2 のAlへの物理吸着に要する活性化エネルギーは無視できるほど小さいことがわかっている。⁶⁾ 従って、基板表面に到達した Cl_2 はすぐに物理吸着をすると考えて良い。しかしながら、物理吸着時の Cl_2 とAlの結合エネルギーは小さいので、物理吸着した Cl_2 分子の一部は気相中へ再蒸発する。従って、 Cl_2 の物理吸着量は、 Cl_2 の基板への供給頻度と Cl_2 の基板表面からの蒸発頻度により決まる。 Cl_2 の供給頻度は気体の圧力と流量によって決まり、蒸発頻度は基板温度に依存する。基板温度が低下すると蒸発頻度は小さくなり、その結果として、 Cl_2 の物理吸着量は増加する。以上の考察から、基板温度の低下と共にエッチング速度が増加するという現象は Cl_2 の物理吸着量の増大が支配的になる結果であると考えられが、化学吸着が低温では抑制されることが考えられることからClとAlの化学結合が低温でも充分速く行われる過程が何であるかも考える必要がある。

3.3 エッチング表面反応のモデリングとシミュレーション

3.3.1 Cl_2 のAl上への吸着過程

3.2.2節にて、低温におけるエッチング速度の増大は Cl_2 の物理吸着量の増大により説明できる可能性がある」と述べた。しかし、図3-1(a)(b)の比較からわかるように、実際のエッチング特性はもっと複雑である。すなわち、低温におけるエッチング速度の増大は圧力が30mTorrのときのみ見られ、ガス圧力が5mTorrのときには見られない。エッチング速度の基板温度依存性は、ガス圧力依存性を含めて Cl_2 のAlへの吸着過程についてより詳細な議論を行う必要がある。

Smith⁶⁾は Cl_2 のAlへの吸着過程を基板温度が室温以上の場合に対して調べ、Al表面には物理吸着している Cl_2 と化学吸着しているClの2つの吸着種が存在することを指摘した。一方、Bermudez等⁷⁾はAl表面には、表面位置と副表面位置の2つの吸着状態があることに着目し、昇温脱離の際には、表面位置からのClの蒸発は200℃付近にピークを持ち、副表面位置からの蒸発は350℃以上の温度でピークを持つという結果を得ている。このことから、 Cl_2 は室温以上で、表面位置において物理吸着の状態で存在し、副表面位置においては化学吸着の状態で存在していると考えられる。ここで、表面位置と副表面位置は、それぞれ、最上層Al原子の直上位置(図3-3の●)と最上層Al原子の間の位置(図3-3の■)のことを指す。

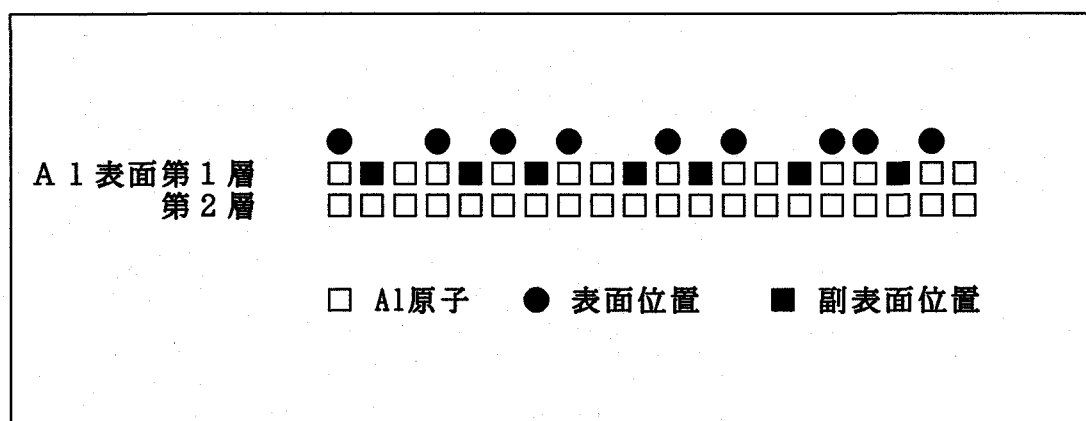


図3-3 Al表面におけるClの吸着位置

Cl_2 の Al への吸着過程を考える際に重要となる表面位置と副表面位置の違いは、隣接格子点に存在する Al 原子の数である。表面位置においては、基板方向に1個しか隣接 Al 原子が存在しないため、吸着種の得るポテンシャル・エネルギー利得が小さい。一方、副表面位置においては、横方向にも隣接 Al 原子が存在するため吸着種の得るポテンシャル・エネルギー利得は大きい。このことから、副表面位置においては吸着種の蒸発頻度は小さく、その結果として、基板温度、圧力に関してかなり幅広い領域にわたって Cl が化学吸着しているものと推測される。一方、表面位置では Cl の蒸発が起こり易いため、低温、高圧の条件下においてのみ Cl_2 が物理吸着すると推測される。

以上の考察から、図3-1 (a) (b) に示した実験結果に対して次のように説明をすることができる。(図3-4) 圧力が5 mTorrにおける40℃と-50℃のエッチング速度及び圧力30 mTorrにおける40℃のエッチング速度は、主として、副表面位置に化学吸着している Cl による寄与であり、これらのエッチング速度の値がほぼ一致していることから、 Cl_2 の吸着量は、流量の大きな所ではほぼ飽和量に達していると推測される。また、圧力が30 mTorr、基板温度が-50℃におけるエッチング速度の増加分は、主として、表面位置に物理吸着した Cl_2 によると考えられる。

ここで、 Cl_2 分子と Cl 原子の取り扱いについて検討しておく。 Cl_2 ガスは、エッチング装置のプラズマによって Cl 原子解離するが、プラズマ密度等によりその解離度が異なるため、 Cl_2 分子と Cl 原子の存在比率も異なる。ところが、 Al のエッチング速度は、 Cl_2 と Cl の比に殆ど依存しないため⁹⁾、 Cl_2 と Cl を別々に取り扱う必要はないと考えた。

また、 Cl_2 の形で Al 表面に飛来してきた塩素は、化学吸着するためには Cl に分解する必要があるが、室温以下の低温領域で熱的に十分な分解が起こるかどうかは明らかでない。しかし、低温におけるエッチングは主としてイオンアシスト過程で起きるため、イオンによって励起された領域では熱エネルギーよりはるかに大きなエネルギーが与えられるので、低温であっても Cl_2 分子の分解が充分起こると考えた。以上の考えのもとに、表面位置には Cl_2 分子として物理吸着し、副表面位置には Cl 原子として化学吸着すると仮定して以後議論を進める。

C l の物理吸着及び化学吸着被覆率に対する速度論方程式は、以下のように書き表される。

$$\frac{d C_{phys}}{d t} = (\text{物理吸着}) - (\text{蒸発}) - (\text{イオン反応脱離}) \quad (3-1)$$

$$\frac{d C_{chem}}{d t} = (\text{化学吸着}) - (\text{熱脱離}) - (\text{イオン脱離}) \quad (3-2)$$

ここで、 C_{phys} 、 C_{chem} は、それぞれ A l 一格子点の占める面積で規格化した C l の物理吸着及び化学吸着の被覆率を示す。

式(3-1)の「イオン反応脱離」は、物理吸着した C l₂がエッチングに寄与する場合、C l₂と A l の化学反応と A l C l_xの脱離の2つの過程がイオンによる励起を受けて進行することを意味している。これに対し、式(3-2)の「イオン脱離」は、化学吸着した C l の場合、既に A l C l_xの脱離のみがイオンの励起を受けて進行することを意味している。

以下、表面位置における C l の表面反応過程と、副表面位置における C l の表面反応過程は別々に扱う。

3.3.2 表面位置におけるエッチング過程

3.3.2.1 単一格子点近似モデル

ここでは、C l₂の A l 表面位置への吸着に関して、最も単純な近似を用いる。すなわち、一つの格子点上における C l の着脱のみを考え、隣接する格子点に存在する C l との相互作用まで含めた C l₂の着脱は考慮しないものである。⁸⁾

基板温度が高く、圧力が低い場合、表面位置において物理吸着している C l の吸着被覆率は低く、結果的には、物理吸着している C l が、相互作用することは殆ど無視できる。この場合、物理吸着している C l の蒸発速度は、A l 原子との結合を切断するために必要なエネルギーにのみ依存する。そして、隣接格子点における C l 原子との相関は、無視できることになる。

方程式(3-1)において、物理吸着と蒸発の項は

$$(\text{物理吸着}) = 2/3 J_{c_1}^{(1)} (1 - C_{phys}) \quad (3-3)$$

$$(\text{蒸発}) = k_{ev} C_{phys} \quad (3-4)$$

ここで、 $J_{c_1}^{(1)}$ は1格子点当りの C_{12} の入射頻度、 k_{ev} は蒸発速度、 C_{phys} は表面位置に物理吸着している C_{12} の被覆率である。

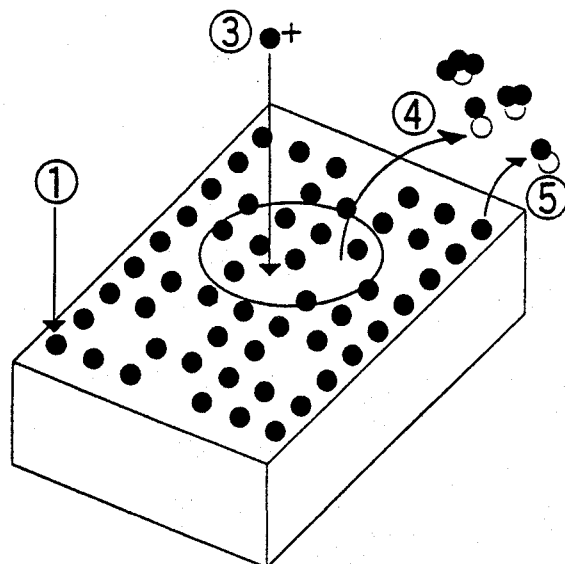
また、 A_1 との反応が、 $A_1 + 3 C_1 \rightarrow A_1 C_1$ であることを考慮し、 C_{12} の被覆率の定義において C_1 原子3つで分子1個とみなした。従って、式(3-3)における係数は $2/3$ となる。

C_{12} の入射頻度 $J_{c_1}^{(1)}$ は C_{12} の分圧 $P_{c_{12}}$ に比例し、次のような式で表される。

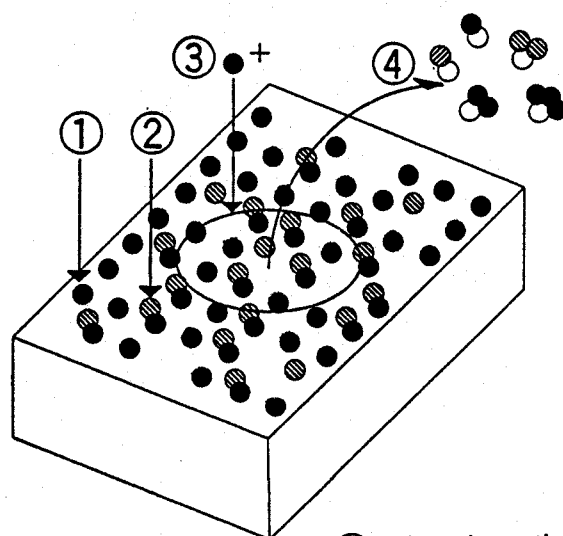
$$J_{c_1}^{(1)} = a^2 \frac{P_{c_{12}}}{(2 \pi m k T_g)^{1/2}} \quad (3-5)$$

ここで、 a は2次元格子上における A_1 原子間の距離であり、 a^2 は一格子点の占める面積を意味する。 $P_{c_{12}}$ は C_{12} の分圧、 m は C_{12} 分子の質量、 k はボルツマン定数、 T_g は気体の温度であり、 $P_{c_{12}} / (2 \pi m k T_g)^{1/2}$ は単位時間、単位面積

(a)



(b)



- | | |
|------------------------------------|---------------------------|
| ○ Al | ① Chemisorption |
| ● Chemisorbed Cl | ② Physisorption |
| ⊗ Physisorbed Cl | ③ Ion bombardment |
| ● ⁺ Cl ⁺ ion | ④ Ion-assisted desorption |
| | ⑤ Thermal desorption |

図 3-4 塩素による Al エッチングのメカニズム

(単一格子点近似モデル)

(a) 高温領域のモデル、(b) 低温領域のモデル

当たりの衝突回数を意味する。AlのC1₂によるプラズマ・エッチングにおいて、C1₂は解離原子C1の約4倍の効率でAlをエッチングするとの報告⁹⁾があるので、数の上からも多いC1₂を、ここでは、主たるエッチング種と仮定した。

C1₂の蒸発頻度 k_{ev} は基板温度Tに依存し、次のようになる。

$$k_{ev} = \nu \exp(-E_{ev}/kT) \quad (3-6)$$

ここで、 E_{ev} はAlにC1が物理吸着する時の結合エネルギー、すなわち、物理吸着熱である。この振動数因子 ν は、プランク定数hを用いて以下の形で書き表せる。

$$\nu = 2kT/h \quad (3-7)$$

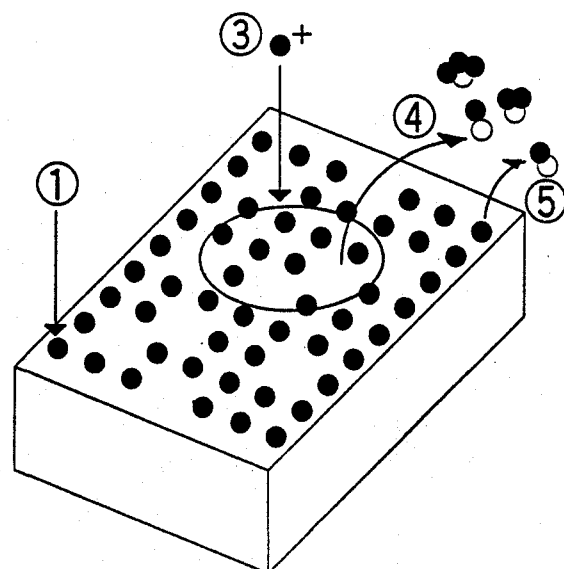
以上述べたモデルでは、イオン衝撃によって基板温度Tは影響を受けないと仮定している。それは、イオンによって励起される時間は $10^{-12} \sim 10^{-11}$ secで、イオン衝突の時間間隔 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ secと比較して非常に短いためである。¹⁰⁾

3.3.2.2 クラスターモデル

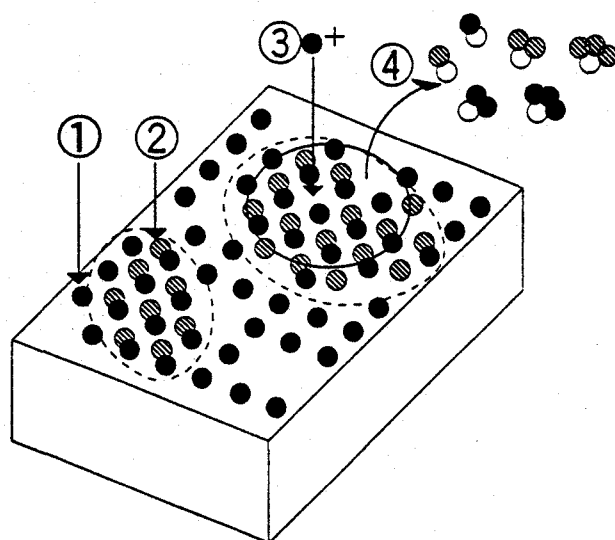
図3-4(a)(b)の計算においては、表面位置へのC1₂吸着を取り扱うのに単一格子点上における分子の着脱のみを考慮した。実際には、お互いに隣接格子点上にあるC1₂同士にVan der Waals力が作用するために、C1₂は離れた格子点上に孤立して存在するよりも、クラスターを形成して存在した方がエネルギー的に有利である。クラスター内部にある分子は基板下方向にあるAl原子の他に、横方向の隣接格子点上にある分子ともVan der Waals力で結合しているため、それだけ蒸発の頻度も小さくなり物理吸着時間が長くなる。本節では、表面位置におけるC1₂分子のつくるクラスターの効果を考慮にいった計算、すなわち、2次元核形成を考慮したエッチング速度の計算について述べる。

この節では、表面位置へのC1₂の吸着において、2次元核生成¹¹⁾¹²⁾を考慮に入れる。C1₂はクラスター(核)の一部として存在することで、孤立して存在するC1₂と比べて、より安定にAl表面に滞在することができる。(図3-5)

(a)



(b)



- | | |
|------------------------|---------------------------|
| ○ Al | ① Chemisorption |
| ● Chemisorbed Cl | ② Physisorption |
| ⊗ Physisorbed Cl | ③ Ion bombardment |
| ●+ Cl ⁺ ion | ④ Ion-assisted desorption |
| ○ Cluster | ⑤ Thermal desorption |

図3-5 塩素によるAlエッチングのメカニズム
(クラスターモデル)

(a) 高温領域のモデル、(b) 低温領域のモデル

この場合、 Cl_2 の吸着頻度は、臨界サイズより大きな2次元核の生成頻度に比例すると考えることができる。臨界核より小さな核は核の表面の自由エネルギーの不利が核内部の自由エネルギー利得より大きいため、気相中へと蒸発してしまう。

2次元核生成を考慮した場合、表面位置への Cl_2 の物理吸着頻度 J_{nuc1} は、臨界核の生成頻度に核内部の分子数を掛けたものに等しく次式で与えられる。^{11) 12)}

$$J_{\text{nuc1}} = f(P, T) \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (3-8)$$

ここで、 $\Delta G^*(P, T)$ は、臨界サイズにおける過剰な自由エネルギーで、 $f(P, T)$ は捕獲係数である。これらの詳しい説明は、本章の「付録」に記述する。

図3-6に核形成速度 J_{nuc1} の温度依存性を示す。基板温度が低下するにつれ、核形成速度は著しく増加する。この結果から、物理吸着した Cl_2 のかなりの数が、低温における2次元核形成で、Al表面位置に存在することがわかる。

ここで注意することは、核形成速度(3-8)が、エッチング材料や用いられているエッチングガスに依存することである。もし、エッチングガス種が複数あり、それらの数の割合が、プラズマ条件にて変化するような場合は、核形成速度の計算においても考慮する必要があるが、ここでは、 Cl_2 ガスだけでAlをエッチングする場合についての議論を行っているため、核形成速度は、ガス種等のプラズマ条件にて影響を受けることはない。

核形成速度 J_{nuc1} の扱いは、式(3-1)に示した物理吸着と蒸発の項を以下のように書き表すことができる。

$$(\text{物理吸着}) - (\text{蒸発}) = 2/3 q J_{\text{nuc1}} (1 - C_{\text{phys}}) \quad (3-9)$$

ここで、 q は、臨界核に含まれる Cl_2 分子の数である。また、 J_{nuc1} は、「付録」の(A-9)式で示すように蒸発に関する項を含んでいる。

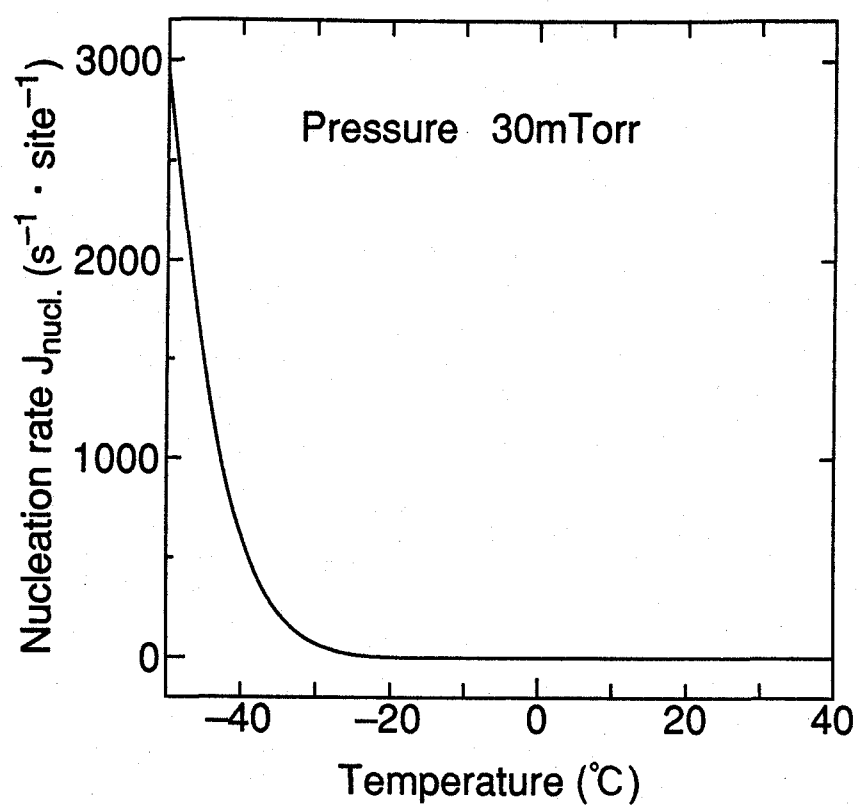


図 3 - 6 基板温度 40 °C、- 50 °C における核形成速度の基板温度依存性

3.3.2.3 イオンアシスト反応

イオンアシストエッチングによる反応スポットモデル¹⁰⁾によれば、ClとAlは、イオン励起反応に支配されやすく、本実験におけるCl⁺のイオン入射エネルギーは、少なくとも100 eV以上あるため、Alは容易に化学的スッパタリング脱離することができる。ここで、式(3-1)に示したイオンアシストによる反応脱離の項は、以下のように書き表すことができる。

$$(\text{イオンアシストによる反応脱離}) = n J_{\text{ion}} Y C_{\text{phys}} \quad (3-10)$$

ここで、nは、1つのイオンによってClが脱離するCl₂分子の数、J_{ion}は、単位格子位置に対するイオン束Yは、Cl⁺に対するAlの化学的スッパリング率である。

以下、本節で説明してきた表面位置における物理吸着の速度方程式をまとめる。単一格子点モデルの場合、式(3-3)、式(3-4)と式(3-10)を合わせることにより、表面位置における物理吸着しているCl₂の被覆率の速度方程式は、以下のように書き表すことができる。

$$\frac{d C_{\text{phys}}}{d t} = \frac{2}{3} q J_{\text{cl}}^{(1)} (1 - C_{\text{phys}}) - k_{\text{ev}} C_{\text{phys}} - n J_{\text{ion}} Y C_{\text{phys}} \quad (3-11A)$$

クラスターモデルの場合、式(3-9)と式(3-10)を合わせることによって、表面位置における物理吸着しているCl₂の被覆率の速度方程式は、以下のように書き表すことができる。

$$\frac{d C_{\text{phys}}}{d t} = \frac{2}{3} q J_{\text{nuc l}} (1 - C_{\text{phys}}) - n J_{\text{ion}} Y C_{\text{phys}} \quad (3-11B)$$

3.3.3 副表面位置における表面反応

副表面位置におけるエッチング過程は、化学吸着、熱脱離、イオンアシスト脱離から成る。表面と副表面位置の幾何学的関係から、 Cl_2 分子は最初に表面位置に衝突し、次に、副表面位置に拡散すると考えられる。⁷⁾ また、低温領域においては、空いた副表面位置に衝突する Cl_2 分子のすべてが、 Al 表面に化学吸着すると仮定した。また、 Cl によってすでに占領されている副表面位置に衝突した Cl_2 分子は、 Cl 上に吸着する場合もあるが、 Al エッチングには寄与しないため考慮にいれなかった。

1 格子点当たりの Cl_2 の入射束の中で、副表面位置に到達する割合 $J_{\text{Cl}}^{(2)}$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} J_{\text{Cl}}^{(2)} &= (1 \text{ 格子点当たりの } \text{Cl}_2 \text{ の入射束の中で表面位置に到達する割合}) \\ &\quad - (1 \text{ 格子点当たりの表面位置における } \text{Cl}_2 \text{ の正味の物理吸着頻度}) \\ &= J_{\text{Cl}}^{(1)} - q J_{\text{nuc1}} (1 - C_{\text{phys}}) \end{aligned} \quad (3-12)$$

ここで、 $J_{\text{Cl}}^{(1)}$ は、式(3-5)で示すことができる。

そこで、式(3-2)に示した化学吸着の項は、以下のように書き表すことができる。

$$(\text{化学吸着}) = 2/3 J_{\text{Cl}}^{(2)} (1 - C_{\text{chem}}) \quad (3-13)$$

C_{chem} は、副表面位置において化学吸着している Cl_2 の被覆率であり、物理吸着している Cl の被覆率については、 Cl 原子3個で分子1個とみなしている。

式(3-2)において、熱脱離やイオンアシスト脱離の項は、以下のように書き表すことができる。

$$(\text{熱脱離}) = k_{\text{des}} C_{\text{chem}} \quad (3-14)$$

$$(\text{イオンアシスト脱離}) = n J_{\text{ion}} Y C_{\text{chem}} \quad (3-15)$$

ここで、 K_{des} は、熱励起による脱離頻度であり、基板温度に依存し、以下のように表すことができる。

$$k_{des} = \nu \exp(-E_{des}/kT) \quad (3-16)$$

ここで、 E_{des} は、脱離に要する活性化エネルギーである。

イオンエネルギーは、 Cl^+ による Al のスputタリング率 Y の依存が小さい¹³⁾ので、非常に低いエネルギーが反応や脱離に対しては充分であるかのように見える。同じsputタリング率 Y は、物理吸着と化学吸着している Cl の両方に対して利用することができる。式(3-13)と式(3-15)を合わせることによって、化学吸着している Cl の被覆率は、以下のように表すことができる。

$$\frac{dC_{chem}}{dt} = \frac{2}{3} J_{Cl}^{(2)} (1 - C_{chem}) - (k_{des} + n J_{ion} Y) C_{chem} \quad (3-17)$$

3.3.4 エッチング速度

エッチング速度は前節で述べた速度論的方程式の定常解から計算することができる。方程式(3-11B), (3-17)を、定常状態の条件

$$dC_{phys}/dt = dC_{chem}/dt = 0 \quad (3-18)$$

の下で解くと、次の定常解が得られる。

$$C_{phys} = 2/3 q J_{nuc1} / (2/3 q J_{nuc1} + n J_{ion} Y) \quad (3-19)$$

$$C_{chem} = 2/3 J_{Cl}^{(2)} / (2/3 J_{Cl}^{(2)} + k_{des} + n J_{ion} Y) \quad (3-20)$$

ここでは、式(3-11A)、(3-11B)のうち、最終的に実験結果を再現できたクラスターモデルの式(3-11B)を用いて説明を進めるものとする。

エッチング速度 E_R は、イオンによるスパッタリング、熱脱離、イオンアシスト脱離の項の和の形⁸⁾で表され、以下のようなになる。

$$E_R/d = Y J_{ion} + k_{des} C_{chem} + n J_{ion} Y (C_{phys} + C_{chem}) \quad (3-21)$$

ここで、 d は基板に垂直な方向の Al 原子の原子間隔である。実験結果と比較をするためには、エッチング生成物により Cl_2 の分圧が小さくなる効果（ローディング効果）を考慮に入れなければならない。気体中に占める反応生成物 $AlCl_3$ の割合 C_p は、エッチング速度 E_R ($\mu m/min$)、被エッチング面積 S (cm^2) および流量 Q (sccm) に依存し次のようになる。¹⁴⁾

$$C_p = k_p E_R S / k_E Q \quad (3-22)$$

ここで、 k_p は Al の密度、 k_E は標準状態において体積 $1cc$ 中に含まれる粒子数である。気体中に占める Cl_2 の割合は $1 - C_p$ であるから、気体の全圧を P とすると Cl_2 の分圧 P_{Cl_2} は次のように書ける。

$$P_{Cl_2} = P (1 - C_p) \quad (3-23)$$

実際のエッチング速度は運動論的方程式の定常解〔式(3-19), (3-20)〕、およびエッチング速度〔式(3-21)〕と分圧の式〔式(3-19), (3-23)〕を連立して解いて求める。

次に数値計算に用いたパラメーターの値について説明する。

ここで、イオンが励起することのできる原子、分子の数 n をフィッティング・パラメーターとして用いた。 n の値は、基板温度 $40^\circ C$ における測定値にてフィットした。なぜなら、この温度領域において、表面位置における物理吸着熱 E_{ev} は、物理吸着時の結合エネルギーとして考えられ得る最高値 $0.3 eV$ と仮定した場合でもあまり影響を受けないからである。¹⁵⁾ そして、物理吸着熱 E_{ev} は、 E_{ev} が影響されやすい $-50^\circ C$ においてフィッティングした。脱離に必要な活性化エネルギー E_{des} は、 $AlCl_3$ の蒸気圧力から見積った。

表面拡散のための活性化エネルギー U_s は、Lennard-Jones forces¹⁶⁾の計算結果から、 E_{ev} の値の $1/20$ として扱った。単位格子に対する Cl^+ イオンの基板への衝突頻度 J_{ion} は、ガス圧力 5 Torr において、イオン電流密度は $I = 5\text{ mA/cm}^2$ であることから計算した。

Cl^+ による Al の化学的スパッタリング率 Y は、文献¹³⁾より引用した。

表面位置における隣接 Cl_2 間の結合エネルギー E_N は、 Kr ¹⁷⁾の結合エネルギーと同じであるとして扱った。なぜなら、 Kr の原子、分子間距離が、隣接した Al 表面位置における Cl 分子間距離とほぼ同じであるため。

表1に数値計算に用いたパラメーターの値を示す。

表1 数値計算に用いたパラメーターの値

被エッチング面積	$S = 30\text{ cm}^2$
表面位置における物理吸着熱 ¹⁵⁾	$E_{ev} = 0.3\text{ eV}$
$AlCl$ の脱離に必要な活性化エネルギー ¹²⁾	$E_{des} = 1.0\text{ eV}$
1個の Cl^+ イオンが励起することのできる原子、分子の数	$n = 44$
単位格子に対する Cl^+ イオンの基板への衝突頻度	$J_{ion} = 25\text{ S}^{-1}\cdot\text{site}^{-1}$
化学的スパッタリング率 ¹³⁾	$Y = 0.25$
表面位置における隣接 Cl_2 間の結合エネルギー ¹⁷⁾	$E_N = 0.1\text{ eV}$
表面拡散のための活性化エネルギー ¹⁶⁾	$U_s = 0.015\text{ eV}$

3. 4 シミュレーションの結果と考察

図3-7に計算されたエッチング速度の基板温度依存性を、実験結果と共に示す。計算されたエッチング速度は、温度が低下するに従い急激に増加しており、定量的にも、実験結果を再現していることがわかる。核形成速度(図3-6)と、エッチング速度(図3-7)の比較から、低温でのエッチング速度増大は、表面位置へのClの物理吸着が増大し、イオンアシスト脱離反応が支配的になるためであることを示唆している。また、このような低温における物理吸着種の増大は、Siの反応性エッチングの場合にも観察されている。¹⁸⁾ ここで、注目すべき点は、エッチング速度の増大が、核形成速度の増大よりも小さいことである。これは、物理吸着したClの被覆率の増加の割合が、温度の低下に伴って飽和値に近づくために生じると考えられる。

比較の為に、単一格子近似(式(3-3)(3-4))によって計算されたエッチング速度の温度依存性を図3-8に示す。クラスターモデルと同じパラメーターを用いて計算をしているが、実験結果は再現されていない。これは、単一格子近似モデルの場合、-30℃程度の低温領域ではエッチングレートを増大させるだけの十分な物理吸着が生じていないからである。

更に、図3-9(a)(b)にエッチング速度の圧力依存性を示す。図3-9(a)は、基板温度40℃で圧力5mTorrと30mTorrにおける、Cl₂ガス流量に対するAlエッチング速度を示す。同じく、図3-9(b)は、基板温度-50℃における依存性を示す。基板温度40℃において、計算されたエッチング速度は、圧力が5mTorrから30mTorrに変化する時に、僅かに増加しており、この結果は、実験と一致している。このエッチング速度の僅かな増加は、副表面位置において、化学吸着しているClが、増加していることによると考えられる。そして、核形成速度は、この温度においては、ほぼ0である。-50℃においては、圧力が5mTorrから30mTorrに変化した時、計算されたエッチング速度は、顕著に増加しており、実験と良く一致している。

比較のために、40℃と-50℃における核形成速度の圧力依存性の新計算結果を図3-10に示す。40℃における核形成速度は、5mTorrから30mTorrに圧力が増加しても殆ど0である。このように、エッチング速度が、ほぼ一定

に保たれるのは、化学吸着しているC1に寄与し、5 mTorr付近においては、化学吸着しているC1の被覆率は殆ど飽和していることによると考えられる。

一方、-50℃においては、核形成速度が、圧力の増加とともに、急激に増加する。これは、エッチング速度とも一致している。エッチング速度の流量依存性については、流量が200 sccm付近で飽和する傾向にあることが図3-9 (a) (b) からも見る事ができる。

図3-10に示した温度範囲において、Alエッチング過程は、主に、イオンアシスト過程を経ることで進行する。従って、エッチング速度の変化は、イオン束が一定な条件下では、Al上でのC1の被覆率が変化することに寄与し、Alエッチングは、副表面位置において化学吸着したC1を消費する過程のみを経て進行すると考えられる。それは、表面位置における正味の物理吸着速度が低いからである。

この場合のエッチング速度は、副表面位置におけるC1の被覆によって飽和している場合には、飽和することになる。低い温度では、クラスター形成によって、物理吸着しているC1のかなりの数は、高圧下で、表面位置に存在することができる。それで、エッチング速度は、副表面位置の化学吸着したC1の飽和の後も更に増加し続けることになる。

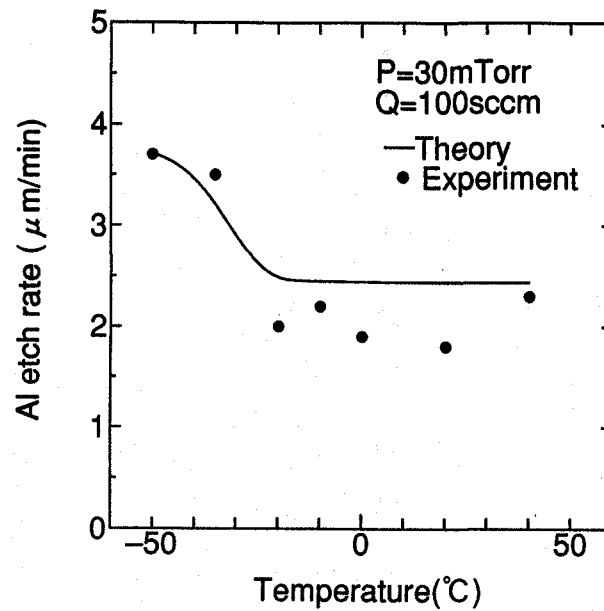


図 3 - 7 2次元核形成モデル(クラスターモデル)を用いて計算された
A1 エッチングレートの基板温度依存性

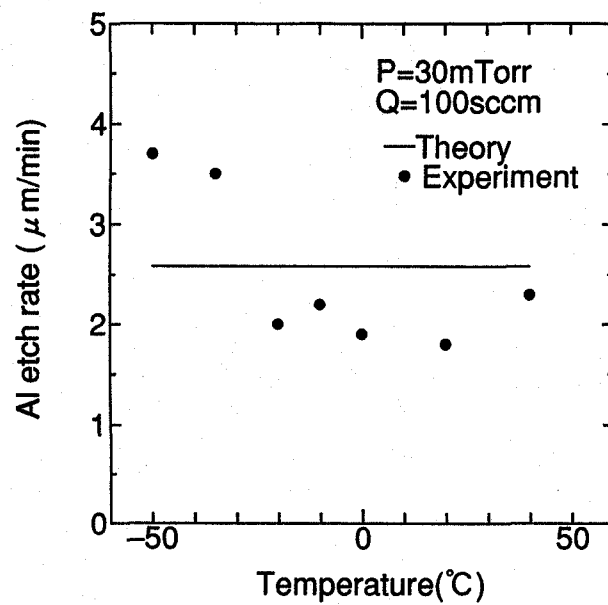
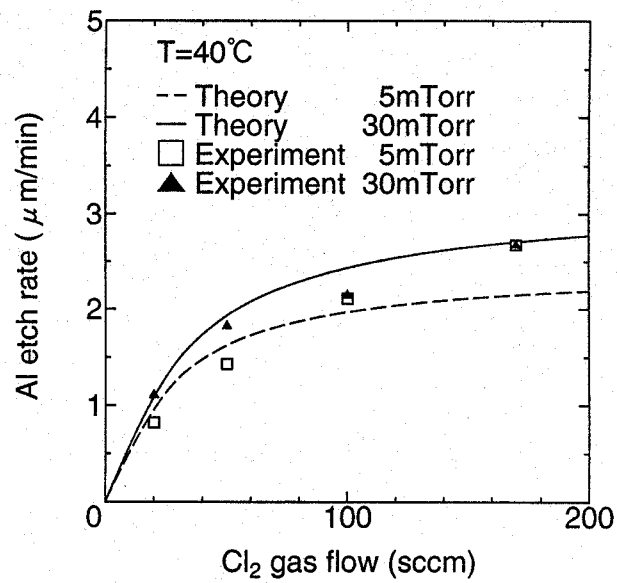


図 3 - 8 単一格子点近似モデルを用いて計算された
A1 エッチングレートの基板温度依存性

(a)



(b)

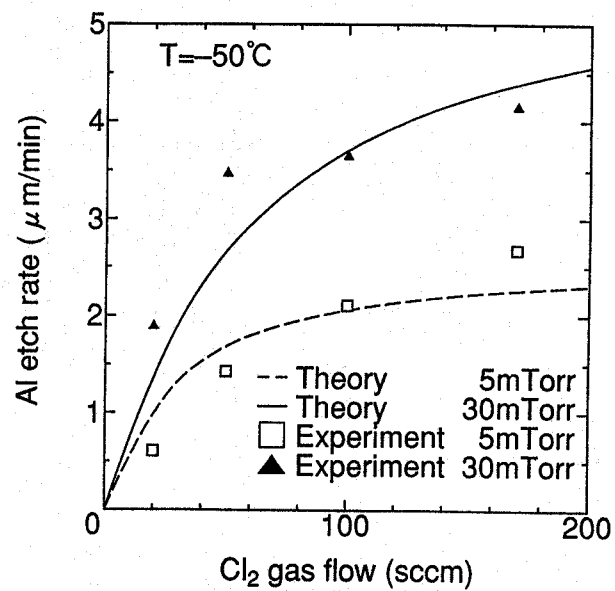


図 3-9 Al エッチングレート の 圧 力 依 存 性
 (a) 基 板 温 度 : 40℃、(b) 基 板 温 度 : -50℃
 クラスタモデルによる計算値 : 破線(5mTorr)、実線(30mTorr)
 実験値 : □(5mTorr)、▲(30mTorr)

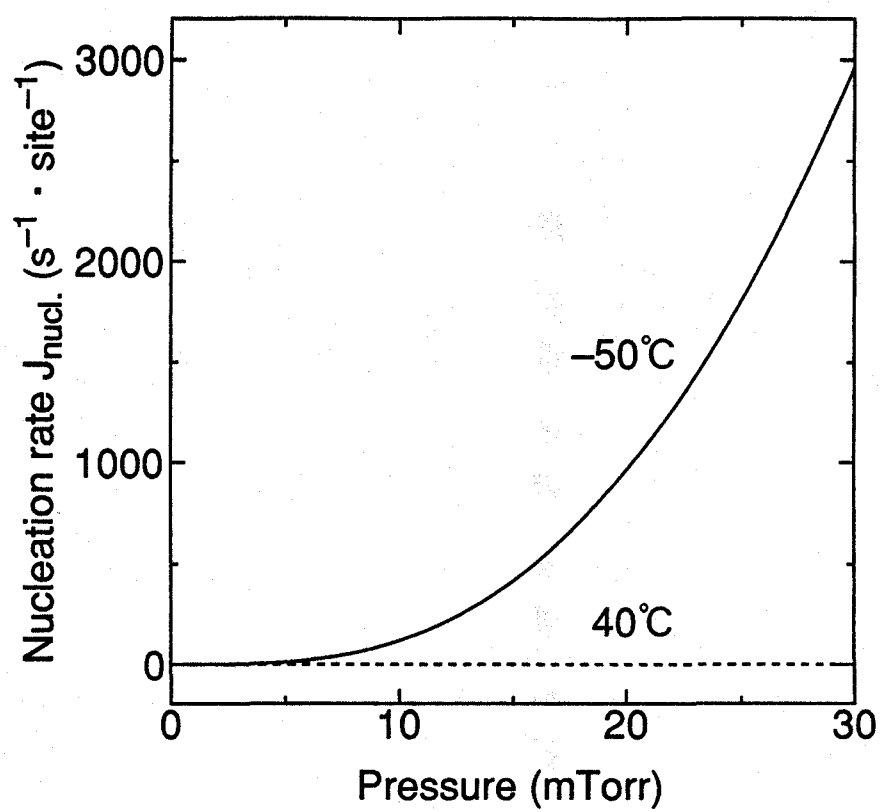


図 3 - 1 0 基板温度 40°C 、 -50°C における核形成速度の圧力依存性

3. 5 まとめ

ドライエッチングプロセスにおける表面反応に対して、基板温度依存性、イオンアシスト過程を考慮してシミュレーションができる表面反応モデルを提案した。以下に実験結果とシミュレーションの結果をまとめる。

(1) Al エッチングの実験結果から、エッチング速度は、低温 (-30°C 以下) かつ、比較的高い圧力 (30 mTorr) において室温の場合より大きくなる。

この実験結果を説明するために、Al 表面への Cl_2 の吸着位置には、物理吸着する表面位置と化学吸着する副表面位置の2種類があると仮定した。ガス圧力が小さく温度の高い室温付近では、 Cl_2 はエネルギー的に安定な副表面位置に化学吸着し、物理吸着は生じない。一方、圧力が高く基板温度が低い場合は、エネルギー的に不安定な表面位置にも Cl_2 が物理吸着すると考えた。

(2) お互いに孤立している Cl_2 の着脱を考える単一格子点近似モデルでは、低温におけるエッチングレートの増大を説明できない。これに対し、隣接格子点上に吸着した Cl_2 同士が、Van der Waals力により凝縮して2次元クラスターを形成するというモデルを仮定すると、低温におけるエッチング速度の増加が説明できることが分かった。

(3) 基板温度の低下に伴うエッチング速度の増大は、表面位置に物理吸着した Cl_2 が2次元クラスターを作り、イオンアシスト化学反応やイオンアシスト脱離反応に支援される結果であるとして説明できることが分かった。。

(付録)

核形成速度の計算方法について詳細に説明をする。

核形成速度 J_{nuc1} は、以下の式で書き表すことができる。¹⁹⁾

$$J_{nuc1} = \frac{\pi r_c^2}{a^2} f \cdot n_{sat} a^2 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (A-1)$$

ここで、 a は 2 次元格子上における Al 原子間の距離、 r_c は臨界核の半径である。以下、(A-1) 式の各部の意味について簡単に説明する。

まず、指数因子 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ は熱ゆらぎにより臨界核が生成される確率を表す。ここで、 ΔG^* は臨界核 1 個あたりの自由エネルギー不利であり、次式で与えられる。

$$\Delta G^* = \frac{\pi E_N^2}{4 \Delta \mu} \quad (A-2)$$

ここで、 E_N は隣接 Cl_2 分子間の結合エネルギー、 $\Delta \mu$ は気相と吸着層における Cl_2 の化学ポテンシャルの差である。化学ポテンシャルの差 $\Delta \mu$ は気体の圧力 P と吸着層の平衡蒸気圧 P_e を用いて次のように書き表される。

$$\Delta \mu = kT \ln(P/P_e) \quad (A-3)$$

平衡蒸気圧 P_e は基板温度 T に依存し、次のようになる。

$$P_e = \nu (2\pi m k T)^{1/2} \exp[-(E_{ev} + E_N)/kT] \quad (A-4)$$

ここで、 ν 、 E_{ev} は式(3-6)式で用いたものと同じである。この式から、平衡蒸気圧 P_e は基板温度が低いほど小さい。従って、(A-3)式から化学ポテンシャル差 $\Delta \mu$ は、基板温度が低いほど大きい。更に、(A-2)式から、臨界核 1 個あたりの自由エネルギー不利 ΔG^* は、基板温度が低い程小さいことがわかる。このことは、基板温度

が低いほど吸着頻度 J_{nuc1} が大きく、従って、エッチング速度も大きくなり得ることを示している。 $n_{sat} a^2$ は、孤立した Cl_2 分子を表面位置上の1つの格子点に見いだす確率であり、次のようになる。

$$n_{sat} a^2 = \exp (E_{ev} / k T) \quad (A-5)$$

f^* は単位時間当たり臨界核に組み込まれる Cl_2 分子の数であり、次のようになる。

$$f^* = \frac{2 \pi r_c \cdot 2 x_s}{a^2} (J_{cl}^{(1)} - J_{cl}^e) \quad (A-6)$$

ここで、 r_c は臨界核の半径、 x_s は表面拡散距離であり、それぞれ、次のようになる。

$$r_c = a E_N / 2 \Delta \mu \quad (A-7)$$

$$x_s = a \exp [(E_{ev} - U_s) / 2 k T] \quad (A-8)$$

(A-8)式において、 U_s は表面拡散に必要な活性エネルギーである。

また、 J_{cl}^e は核の縁 (ステップ) から Cl_2 が蒸発する頻度であり、次式のようになる。

$$J_{cl}^e = \nu \exp [- (E_{ev} + 2 E_N) / k T] \quad (A-9)$$

(A-6)式は、臨界核の縁から表面拡散距離 x_s 以内の領域 $2 \pi r_c \cdot 2 x_s$ に飛来した Cl_2 は単位時間当たり $J_{cl}^{(1)} - J_{cl}^e$ の頻度で核に組み込まれるとして導入した。ここで、 $J_{cl}^{(1)}$ は(3-5)式で与えられる表面位置における Cl_2 の入射頻度である。最後に、 $\pi r_c^2 / a^2$ は臨界核に含まれる Cl_2 分子の数である。

参考文献

- [1] W.G.Oldham: IEEE Trans. Elec. Dev., ED-26 (1979) 717.
- [2] J.P.McVittie, J.C.Rey, A.J.Bariya, M.M.Islamraja, L.Y.Cheng, S.Rabi and K.C.Saraswat, Proc. of Symp. on Dry Process (1990) 1.
- [3] 青木 他: 第40回応用物理学関係連合講演会予稿集 30p-X-5 (1993) 1354.
- [4] T.Uchida, H.Aoki, M.Hane, S.Hasegawa and E.Ikawa:
Proc. of Int. MicroProcess Conference (1993) 78.
- [5] T.Ohiwa, H.Horioka, T.Arikado, I.Hasegawa and H.Okano:
Proc. of Symp. on Dry Process (1990) 105.
- [6] T.Smith: Surf. Sci. 32 (1972) 527.
- [7] V.M.Bermudez and A.S.Glass: J. Vac. Sic. Technol. A3 (1985) 791.
- [8] U.Gerlach-Meyer: Surf. Sic. 103 (1981) 524.
- [9] D.A.Danner and D.W.Hess: J. Appl. Phys. 59 (1986) 940.
- [10] S.Tachi and S.Okudaira: J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 459.
- [11] E.M.Lifshitz and L.P.Pitaefski: Statistical Physics Pt1 (pergamon).
- [12] S.C.McNevin: J. Vac. Sic. Technol. B8 (1990) 1212.
- [13] S.Tachi: Handoutai-Kenkyu, ed. J. Nishizawa (Kogyo Chosakai, Tokyo, 1990) Vol.32, p.165 [in Japanese]
- [14] B.N.Chapman and V.J.Minikiewicz, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 329.
- [15] M.Prutton: Surface Physics (Oxford University Press, Oxford, 1975)
Chap.6.
- [16] W.K.Burton, N.Cabrera and F.C.Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. A243 (1950) 299.
- [17] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin: Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1979)Chap.20.
- [18] S.Tachi, K.Tsujimoto and S.Okudaira: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 616.
- [19] 黒田登志雄 「結晶はいきている」 p.128

第4章 A l 配線の信頼性評価 1

(昇温脱離分析法による残留塩素の分析)

4. 1 はじめに

半導体デバイスの金属配線材料として最も早くから導入された A l は、微細化でドライエッチングプロセスが多用される一方、配線の微細に伴う電流密度の増大により、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションの問題が顕在化している。A l 配線の信頼性を向上するために S i や C u の添加等^{1) 2)}の検討がなされているが、エッチング後の腐食（アフターコロージョン）という新たな問題が発生している。

アフターコロージョンの問題は C u 添加 A l が実用化され始めてから一層深刻化した。C u の添加により、蒸気圧が低く表面に残りやすいエッチング生成物の $CuCl_x$ が残渣となって残り、これが、ウェハー表面での残留塩素量を増大させる。A l と C u の標準水素電極電位に対する電極電位の差から、C u が陽極、A l が陰極となって生じる局部電池効果を誘発する。以上の原因で、純 A l より C u 添加 A l にアフターコロージョンの発生が多いと考えられている。^{3) - 8)} 従って、ドライエッチングに続いて水洗処理を施した A l 配線の表面に微量に残留する塩素を分析評価することがアフターコロージョン防止のため重要である。

局所的かつ極微量の残留塩素の分析評価には、従来から用いられてきた A E S (Auger Electron Spectroscopy)、X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy) のような分析手法では、十分な感度を得られず不適當である。本研究においては、昇温脱離分析法 (T D S : Thermal Desorption Spectroscopy) ^{9) 10)} を用いることによって極微量の残留塩素分析を可能にすると共に、A l 合金配線に残留した塩素の吸着状態とアフターコロージョン発生の相関について調べた。^{11) - 14)}

4. 2 実験

4. 2. 1 昇温脱離分析法 (TDS)

図4-1に、昇温脱離スペクトル (TDS) 測定装置の概略図を示す。装置は、被測定試料を加熱する部分と、液体窒素シュラウドにて覆われた四重極質量分析器 (QMS) から構成されている。試料ホルダ周辺における到達真空度は、 5×10^{-10} Torrであるが、サンプルの昇温を繰り返す状態では 2×10^{-9} Torr程度に低下する。しかし、 N_2 の平均自由行程は、分子直径を 3×10^{-8} cmと仮定したとき 40 km程度になるため、基板表面からQMS方向に飛び出した脱離物は無衝突でQMSに到達すると考えて良い。また、QMSは、液体窒素シュラウドで覆われ、その内部を差動排気しているため、フィラメント点灯時でも圧力は 2×10^{-10} Torr程度を保持できる。更に、QMSのイオン化部分は、試料の間に設けたオリフィス (直径2 mmの小孔) を通して基板表面のみを見込むようにしている。

通常、昇温すると、被測定基板だけでなく基板周囲からもガスが脱離するため、基板表面からの脱離物以外のガスは測定のバックグラウンドとして考えなければならない。これに対して、本実験に用いたTDS装置は、イオン化部が基板表面のみを見込む構造になっているため、QMS信号に基板表面以外からの脱離物の混入は極めて少量に抑えられる。更に、液体窒素シュラウドと差動排気によってQMS部のバックグラウンド圧の上昇を極力抑えることができる。

本実験装置は筑波市の高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリー施設内に設置されている。エッチング処理を施した基板を3 cm角に切断した後、窒素雰囲気気中に保管した状態で高エネルギー研まで移送し、測定を行った。

図4-2 (a) に測定試料の断面を模式的に示す。試料表面に吸着している残留物は、基板を昇温することにより脱離し、図4-2 (b) に示すようなTDSスペクトルが得られる。昇温速度は、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で、昇温の上限は試料材料によって異なるが、例えば、Al基板であれば、融点付近の 700°C まで昇温することになる。

図4-2 (b) の横軸は、温度で目盛られているが、一定速度で昇温している

ため、昇温時間に比例している。縦軸は、QMSの信号強度で、脱離ガス束に比例する量である。

Al合金膜をCl₂ガスでエッチングするプロセスでは、予想される脱離種として、表4-1に示すようなものが考えられる。

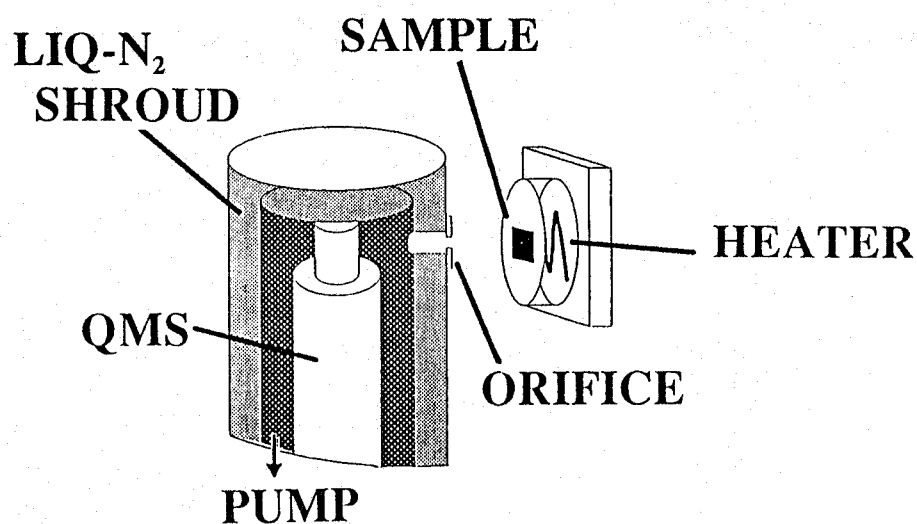


図4-1 昇温脱離スペクトル(TDS)測定装置の概略図
(TDS: Thermal Desorption Spectroscopy)

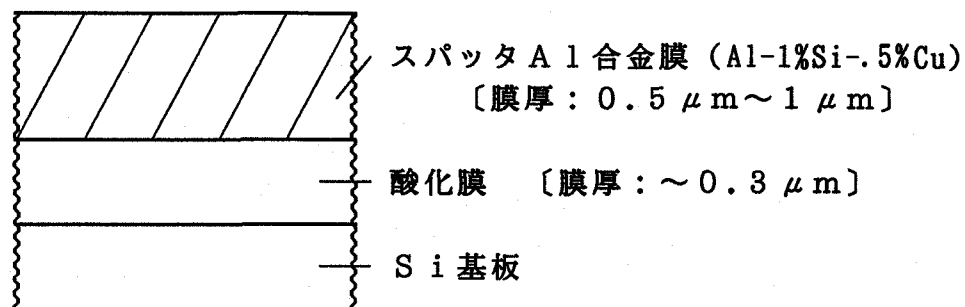


図 4 - 2 (a) T D S 測定用の試料断面図

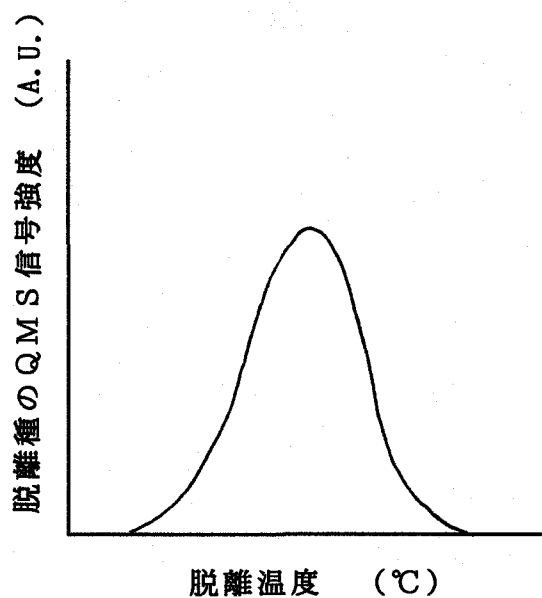


表 4 - 1 質量分析物

化学種	m / e
C 1	3 5
H C 1	3 6
A l C 1	6 2
A l C 1 ₂	9 7
A l C 1 ₃	1 3 2

図 4 - 2 (b) 典型的な T D S のスペクトル

4.2.2 実験方法

実験の流れ図を図4-3に示す。Al-1%Si-0.5%Cu (Al合金) 膜をスパッタリングにて酸化膜上に成膜 (膜厚: $\sim 1 \mu\text{m}$) し、光学顕微鏡でアフターコロージョンを観察 (図2-15参照) するためのパターン付き試料と、TDS測定用のパターン無し試料に分けて実験した。塩素によるコロージョン発生のメカニズムを解析するために、パターン付き試料には、レジストから発生するカーボンによる影響が無い塗布型の酸化膜 (SOG: Spin On Glass、膜厚 $0.3 \mu\text{m}$) をマスクとして用いた。Al合金膜のエッチングは、いずれもECRドライエッチング装置 (2章2節に詳細な説明) を用いて塩素ガスで行い、エッチング後は純水にて30分間流水リンスを行った。TDS測定用のサンプルは、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ のAl合金膜を $0.2 \mu\text{m}$ 程度エッチングした状態のものを用いた。

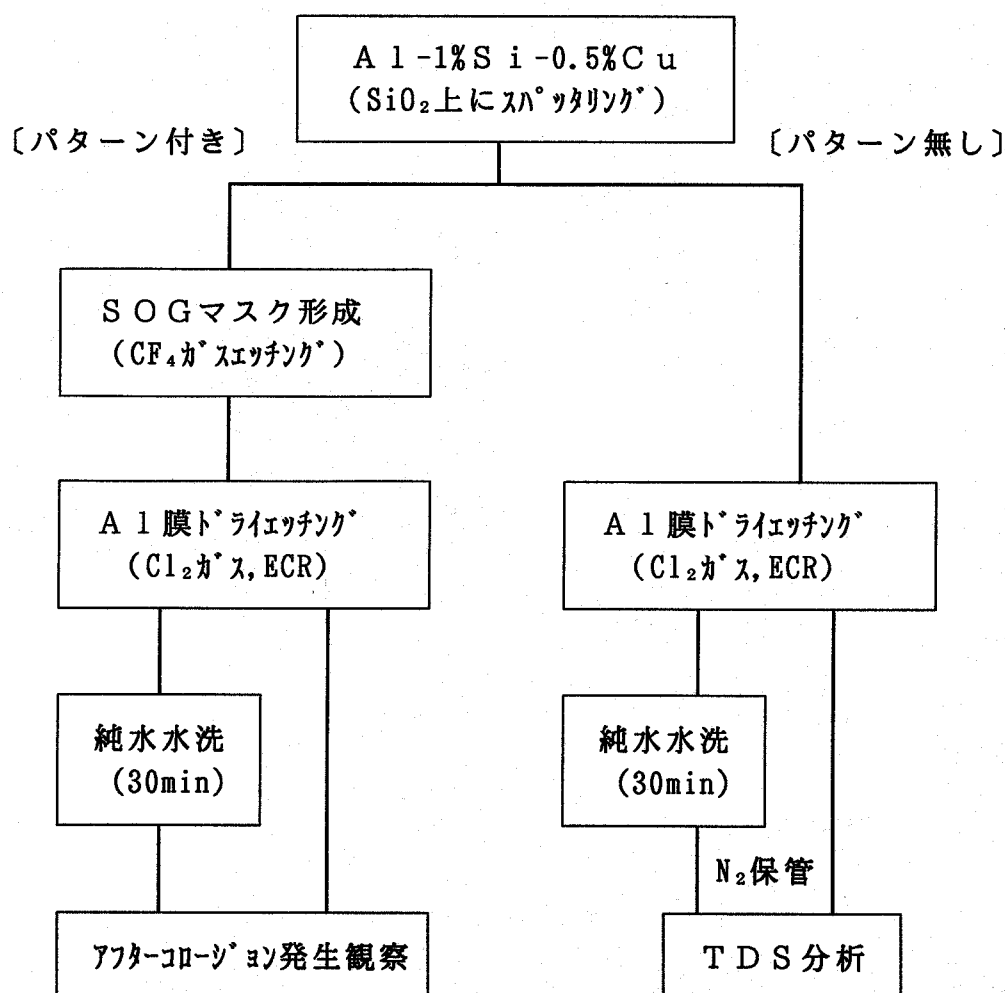


図4-3 アフターコロージョンおよびTDS実験の流れ図

4. 3 Al 合金膜エッチング後の残留塩素とコロージョン

4. 3. 1 アフターコロージョンの基板温度依存性

塩素ガスによるドライエッチングの直後および、水洗を 30 min 施したウエハーと水洗しなかったウエハーを、1 日放置した後のコロージョンの発生状態を調べた。水洗を施さなかったウエハーは、エッチング後数分の間にコロージョンが発生し、1 日放置後には数えきれないくらい多く発生するため、定量的な比較が難しい。従って、実際のコロージョンの発生量は、水洗を 30 min 施したウエハーのみについて、幅 $1.0\ \mu\text{m}$ 、長さ $20\ \text{mm}$ のライン内に発生している個数を 1 日後、3 日後に計数した。Al エッチング時の基板温度に対するアフターコロージョン発生依存性を図 4-4 に示す。この結果から、基板温度を低くすることにより、コロージョンの発生量が抑制されることがわかった。この結果は、吸着塩素の状態が基板温度により異なることを示しているものと考え、TDS を用いてその詳細を調べた。

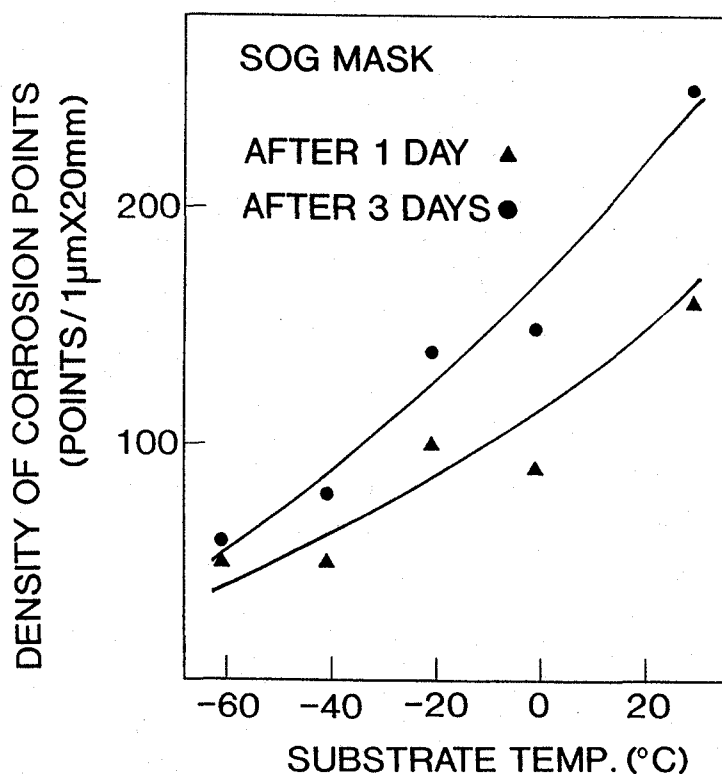


図 4-4 Al-Si-Cu 配線上のアフターコロージョン発生数
Cl₂ガスドライエッチング → 水洗処理(30min) → 大気放置(1 or 3 days)
(評価した配線：幅 $1.0\ \mu\text{m}$ 、長さ $20\ \text{mm}$)

4.3.2 低温エッチング基板のTDS

Al-Si-Cu基板の融点が670℃付近であることから100℃~700℃の範囲で昇温し、この時の脱離するスペクトルを測定した。観測した脱離スペクトルは、Cl ($m/e=35$)、HCl ($m/e=36$)、AlCl ($m/e=62$)の3つの化学種に対するものである。この時の真空度は、 5×10^{-10} Torr、昇温速度は、100℃/minである。

図4-5 (A) ~ (C) に-60℃でエッチングしたAl-Si-Cu基板の各化学種の昇温脱離スペクトルを示す。図の縦軸はQMSのイオン強度であるが、電子電流や電子増倍管の電圧などに依存する装置依存量なので、任意単位(a.u.)で表示している。しかし、実験条件を同じくして測定しているため、相対比較が可能である。

まず、図4-5 (A) に示すClの脱離スペクトルからは、基板温度280℃、500℃、670℃の3つのピークを持つスペクトルが観測される。この中で280℃のピークは、図4-5 (B) に示すHClのピークに対応し、500℃と670℃のピークは図4-5 (C) に示すAlClのピークに対応していると考えられる。

マスマスペクトルから化学種を同定する場合、電子衝撃によるイオン化に伴うフラグメンテーションを考慮する必要がある。まず、HCl⁺については、これを生成する親分子はHCl以外に考えにくいので、HCl自身の脱離に対応していると考えてよい。AlCl⁺については、親分子としてAlCl₃、AlCl₂の可能性を考える必要があるが、それらの親イオンの強度がはるかに弱く、AlClが実際の脱離生成物であると考えてよい。一方、Cl⁺については、親分子イオンが強く観測されるClの脱離ピークに対して、HClとAlClのフラグメントである可能性を検討する必要がある。図4-5 (A) において150℃~380℃付近の低温側で観測されるClピークと、図4-5 (B) のHClピークは、同じ温度領域で似た形の脱離ピークが観測されている。従って、Cl⁺として観測された低温側の脱離ピークは、HClのフラグメントに帰属したものである。同様にCl⁺として観測された高温側の脱離ピークは、図4-5 (C) で観測されたAlClのピークと脱離温度の点からほぼ一致しており、AlClのフラグメント

であると考えてよい。

以上から、 Cl の表面吸着状態には、少なくとも2種類あると考えられる。1つは、 HCl として低温(280℃)で脱離する成分であり、もう1つは、 $AlCl$ として高温(500℃、670℃)で脱離する成分である。この HCl は、表面に存在している $AlCl_x$ と大気中の水分とが接触することによって生成される。これに対し、 $AlCl_x$ は、比較的高い温度で脱離していることから、 Al 合金膜中で比較的深い位置に存在している Cl に起因していると考えられる。

4.3.3 TDSスペクトルの基板温度依存性

次に、純水で30分間流水リンスした試料についてTDSスペクトルを調べた。図4-5で示した Cl 、 HCl 、 $AlCl$ のスペクトルはいずれも大幅に減少し、 HCl に関しては殆ど除去され、 $AlCl$ については僅かに残留していることがわかった。このように水洗後もなお残留している $AlCl$ が、アフターコロージョンの発生に関与している可能性があると考え、エッチング時の温度が異なる試料について水洗後のTDSスペクトルを測定した。

図4-6に、基板温度30℃、-60℃でエッチングした Al 合金基板を水洗した後の $AlCl$ についてのTDSスペクトルを示す。この結果から、水洗後なお残留する $AlCl$ は、基板温度-60℃でエッチングした場合の方が30℃でエッチングした場合よりも抑制されていることがわかる。

以上から、図4-4で示したアフターコロージョン発生が低温エッチングで抑制されている結果と、水洗処理後なお残留する $AlCl$ の量が低温エッチングで抑制されている結果に相関があると考えられる。

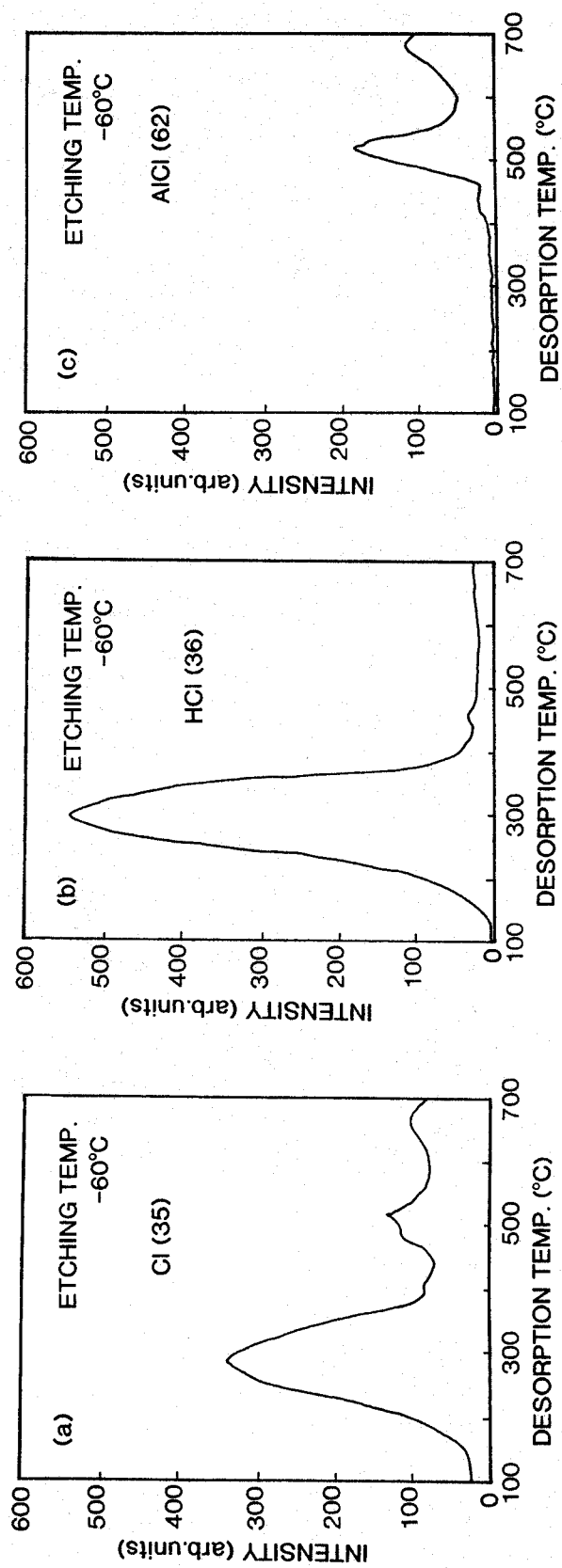


図4-5 TDSスペクトル (Alドライエッチング直後)
 (a) Cl ($m/e=35$)、(b) HCl ($m/e=36$)、(c) AlCl ($m/e=62$)

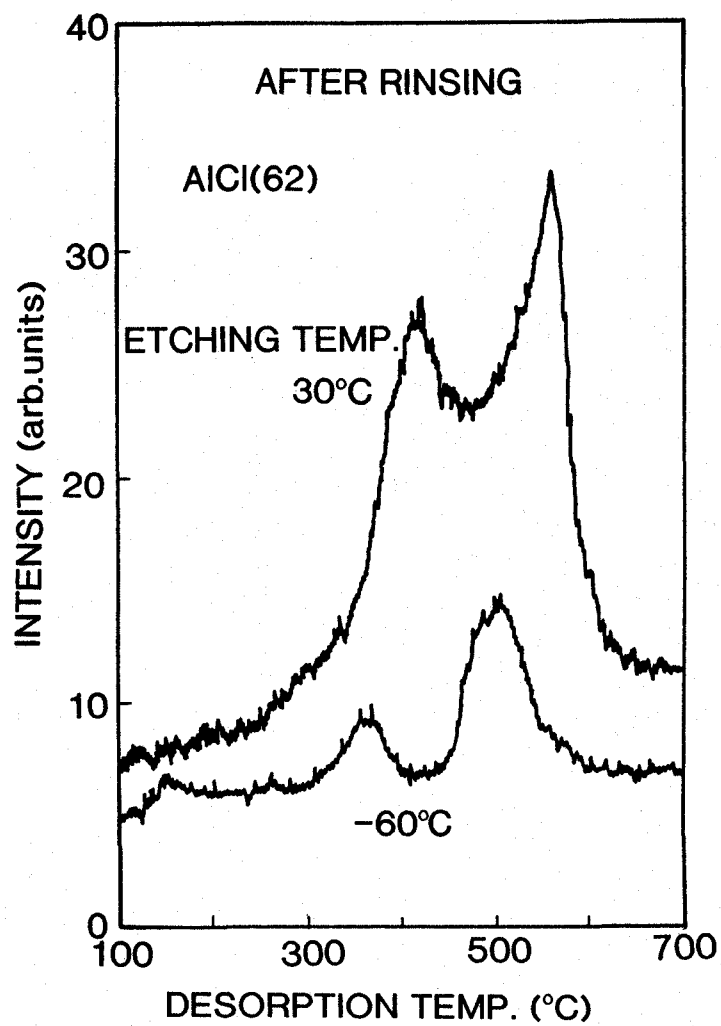


図 4 - 6 TDS スペクトル (AlCl , $m/e=62$)
エッチング温度 30°C, -60°C、水洗処理後

4.3.4 結果の検討

低温エッチングの場合に残留Cl量が抑制される原因として、2つの機構を考えることができる。一つは、低温化により、エッチング中にAl合金膜の表面に保護膜が形成され、プラズマ中のCl⁺イオンがAl合金膜の表面近くに打ち込まれることを抑制するというもの、2つ目は、低温化により基板表面での化学反応が抑制され、粒界に沿ったAl膜内部へのClの拡散も抑制されるというものである。

1つ目のモデルは、低温においては、AlCl_xの蒸気圧が十分にひくいために表面保護膜として、AlCl_x層 (X = 1 ~ 3) を形成すると考えるものである。このような保護膜が表面に形成されると、Al合金膜の表面層に打ち込まれるCl⁺イオンが抑制されることになる。室温においては、このAlCl_x保護膜は薄くなり、Cl⁺イオン注入を充分抑制できない。エッチング終了後の純水リンスによって、表面に形成されたAlCl_x層は殆どが除去されていることから、Al合金膜の表面層に打ち込まれたClのみが水洗後も残留してコロージョンに寄与すると考えられる。しかしながら、この機構を用いた場合、低温エッチングではAlCl_x保護膜が形成され、エッチングレートが低下することが予想されるが、実際にはこのような現象は起きていない。第2章の図2-8 (エッチング圧力: 2 mTorr) に示したエッチングレートの基板温度依存性からは、低温と常温とエッチングレートに差は殆どない。従って、第1の機構では、エッチング特性を充分に説明できないことになる。

次に、低温化により基板表面での化学反応が抑制され、Alの粒界に沿った膜内部への拡散も抑制されるという2番目の機構を考えてみる。Cl₂の化学吸着やAl合金膜中への拡散は熱的プロセスに支配されていることから、この第2の機構の方が妥当な説明が可能になる。特に、試料として用いているAl合金膜が多結晶であることから、塩素吸着や拡散を考える場合、表面に存在する結晶粒界 (グレインバウンダリー) を考慮に入れる必要がある。これらを詳しく検討するため、結晶粒界と塩素トラップの関係について調べた結果を次節に詳しく述べる。

4. 4 残留塩素量の A l 膜の結晶粒径依存性

4. 4. 1 実験方法と試料

A l 膜の粒径と残留塩素量の関係を明らかにするために、結晶粒径の異なる A l 膜を用いて比較実験を行った。^{15) 16)} 配線に用いられている A l 多結晶膜は、2. 2. 2 節で述べたように結晶粒径が $0.2 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度であることから、次の 3 つの試料を作成して比較実験した。(A) 小さい結晶粒界 ($0.2 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$) を有する A l 膜、(B) 大きい結晶粒界 ($2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$) を有する A l 膜、(C) 単結晶 A l 膜 (結晶粒界無し)。ここでは、A l 合金膜ではなく A l 膜を使用したのは、熱処理による C u の偏析の影響を避けるためである。

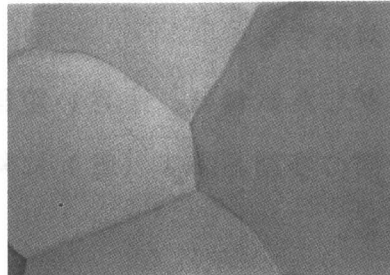
表 4 - 2 結晶粒径の異なる A l 基板の形成方法

試料	形成方法	粒径サイズ
(A)多結晶 A l	Alスパッタリング (200°C)	$0.3 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$
(B)多結晶 A l	スパッタリング Al → アニール (400°C, 30min, N ₂)	$2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$
(C)単結晶 A l	Sisub. に Al 蒸着 (200°C)	---

(A)



(B)



(C)

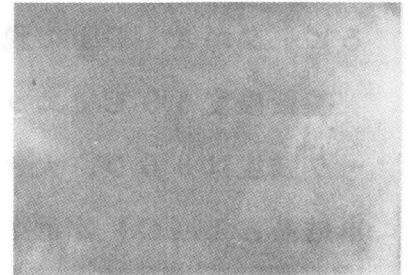


図 4 - 7 A l 基板の T E M 写真 (表 4 - 2 に対応) 1 μm

(A)結晶粒径の小さい基板、(B)結晶粒径の大きい基板、(C)単結晶基板

表4-2に各々の成膜方法、図4-7に表面の透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission electron microscope)写真を示す。TEM写真から観察される $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ のエリアに存在する結晶粒界の長さは、小さい結晶粒径を有する試料(A)で $800\mu\text{m}\sim 900\mu\text{m}$ 、大きい結晶粒径を有する試料(B)で $80\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、試料(A)は試料(B)の約10倍長いことになる。

これらの試料は、4.3.2で述べたのと同じく、 Cl_2 ガスを用いたECREッチングにて途中までエッチングし、純水リンスを30分間行ったものである。ただし、ECREッチング装置は、4.3節の実験を行った状態から、改造されているため、基板温度やエッチング条件等、再現できない部分がある。従って、基板温度を比較する際に、絶対値が異なっているが、本節の内容も高い温度領域と低い温度領域の相対比較実験として扱っている。

4.4.2 残留塩素のAl膜の粒径依存性

前節で述べた3種のAl膜試料を用いて、エッチングを 60°C と -10°C にておいて行い、 AlCl ($m/e=62$)のTDSを観察した。 AlCl に着目した理由は、4.3.2節で説明したように、 AlCl_x の中で AlCl の検出強度が AlCl_2 や AlCl_3 と比較してはるかに高いため、水洗後なおも残留する塩素に関する知見を容易に得ることができるからである。図4-8に基板温度 60°C でエッチングした場合のTDSスペクトルを、図4-9に基板温度 -10°C でエッチングした場合のTDSスペクトルをそれぞれ示す。この結果から、粒径の小さい多結晶Al(A)と粒径の大きい多結晶Al(B)では 450°C 付近に見られるピークが AlCl の脱離に対応する。

基板温度 60°C でエッチングした試料は、小さい粒径の多結晶Al(A)のピーク強度は360、大きい粒径の多結晶Al(B)に対応するピーク強度は40、単結晶Al(C)は17である。

また、基板温度 -10°C でエッチングした試料では、小さい粒径の多結晶Al(A)と単結晶Al(C)に対するTDSはいずれも $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ にブロードなスペクトルが見られ、その強度は7~10で、双方の間に有意差は見られない。

以上の結果から、高温でエッチングした方がA l C lのT D Sピーク強度は大きく、しかも粒径の大小に依存してピーク強度が変わることがわかる。

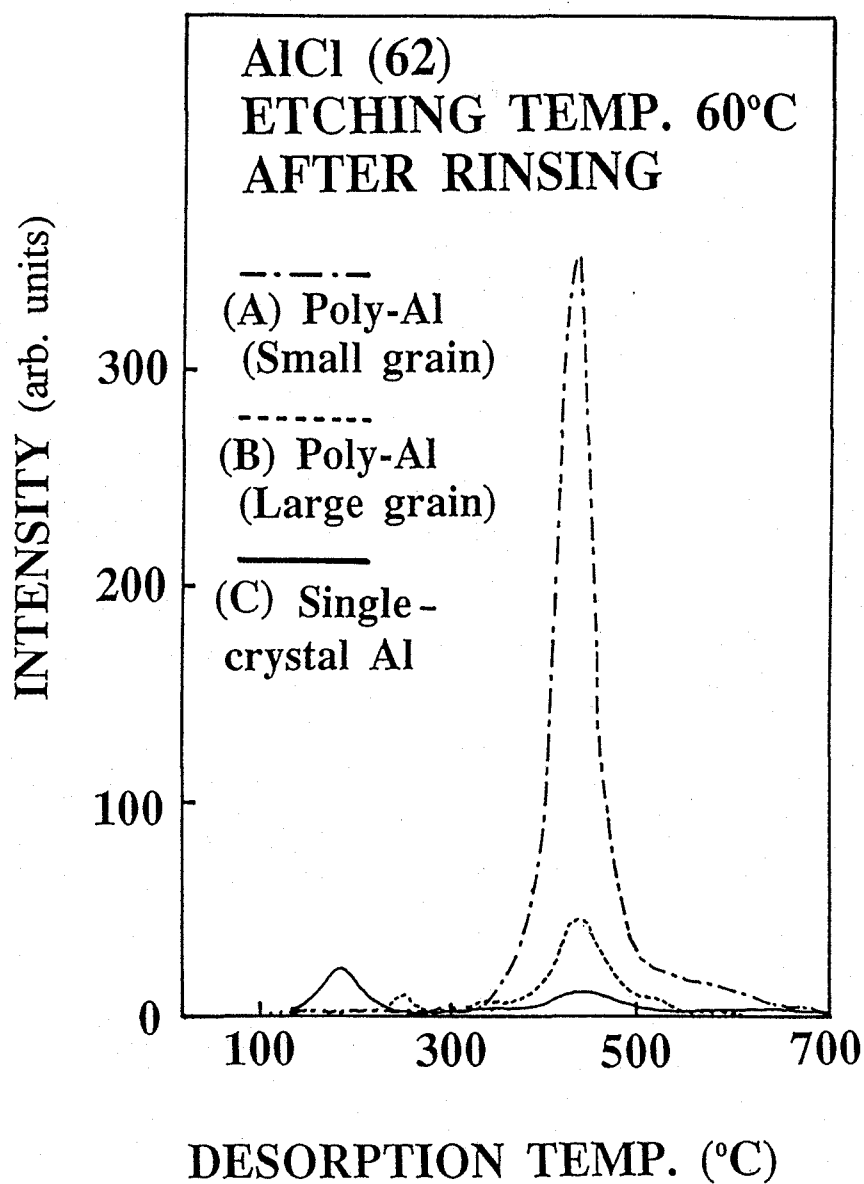


図4-8 AlCl ($m/e=62$)のTDSスペクトル
(基板温度60°CでエッチングしたAl基板)

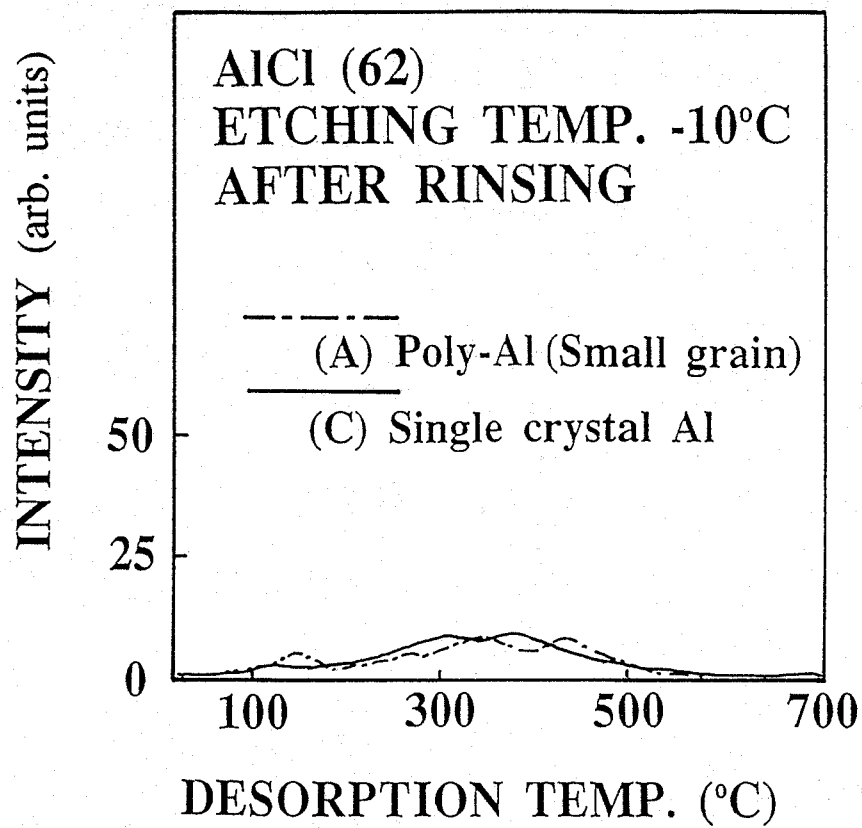


図 4-9 AlCl ($m/e=62$) の TDS スペクトル
(基板温度 -10°C でエッチングした Al 基板)

4.4.3 エッチング後のAl表面モフォロジー

ドライエッチング後のAl粒界の状態を知るために、エッチングしたAl基板の表面モフォロジーをAFM (Atomic Force Microscope) によって観察した。図4-10及び図4-11に、単結晶Alおよび小さい粒径を有する多結晶Alについて、エッチング前(A)、基板温度 -10°C でエッチングした後(B)、基板温度 60°C でエッチングした後(C)のモフォロジーをそれぞれ示す。図において黒く見える部分が粒界である。また、表面像で白線上に示した×印の位置は、表面粗さプロファイルの▽に一致する。

図4-10に示す単結晶Alのモフォロジーは、エッチング処理前後やエッチング基板温度によってあまり変化がないことがわかる。これに対し、図4-11に示す多結晶Alでは、エッチング処理前と基板温度 -10°C でエッチングした表面とで粒界の溝深さはいずれも 10 nm 程度でありあまり差がない。しかし、基板温度を 60°C でエッチングした場合には、粒界にできた溝の深さが 20 nm 程度あり、かなり凹凸の激しい表面になっていることがわかる。

以上の結果から、ドライエッチング処理によって粒界部分で優先的にエッチングが進行する可能性があり、しかも、エッチング時の基板温度が高い程その傾向は顕著になることがわかる。

4.4.4 塩素残留状態の検討

ドライエッチング後の残留塩素は、図4-12に示すようにいくつかの違った状態で残留すると考えられる。すなわち、Al表面上に化学吸着している状態 (Chemical adsorption)、Al表面近くの内部に注入されている状態 (Injection)、粒界に発生した溝にトラップされている状態 (Boundary trapping) が考えられる。

粒界のない単結晶Alでは、残留塩素の殆どがAl表面に吸着している状態であると考えられる。図4-9の結果からもわかるように、単結晶Alに残留しているAlClは、水洗処理によって殆ど除去されているため、Al表面に吸着した塩素は水洗にて容易に除去できると考えられる。

これに対し、多結晶Alの場合は、Al表面のみならず粒界にも塩素が吸着し

ている。多結晶 A 1 において粒界にトラップされている塩素量は、A 1 表面に吸着し残存している塩素量を差し引くことで概算できる。このようにして、単位面積あたりの粒界長が大きい多結晶 A 1（小さい粒径）と粒径長の小さい多結晶 A 1（大きい粒径）について粒界に残存する塩素量の比較を行った。

$$\begin{aligned} & \text{TDSスペクトル面積（小さい粒径の多結晶A1）} - \text{TDSスペクトル面積（単結晶A1）} : \\ & \text{TDSスペクトル面積（大きい粒径の多結晶A1）} - \text{TDSスペクトル面積（単結晶A1）} \\ & = 11 : 1 \end{aligned}$$

また、単位面積あたりの粒界長は、4.4.1節で述べたように

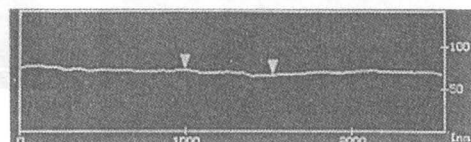
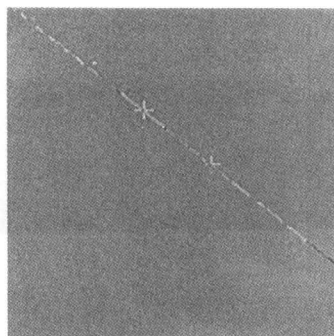
$$\begin{aligned} & \text{粒界長（小さい粒径の多結晶A1）} : \text{粒界長（大きい粒径の多結晶A1）} \\ & = 10 : 1 \end{aligned}$$

である。

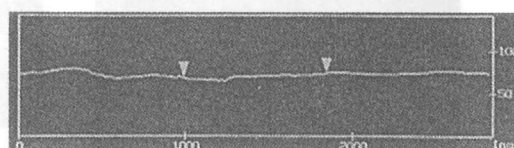
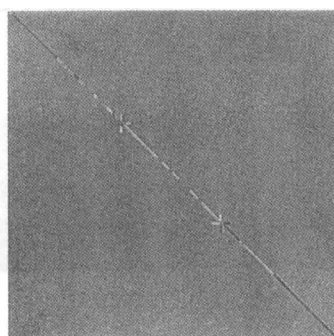
以上の比較結果から、TDSスペクトル面積から見積もられた残留塩素量と粒界長は、極めて良く対応している。従って、残留塩素は、エッチングによって生じた粒界の溝（図4-11）に主としてトラップされていると考えられる。

エッチング時の基板温度が低い場合には、粒界が削られる量が少なく、粒界溝にトラップする塩素量も少ないと考えられる。

(A) BEFORE ETCHING



(B) AFTER ETCHING AT -10°C



(C) AFTER ETCHING AT 60°C

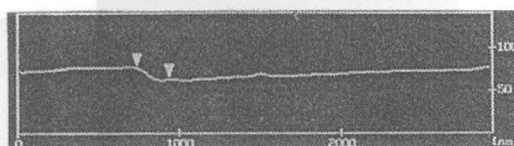
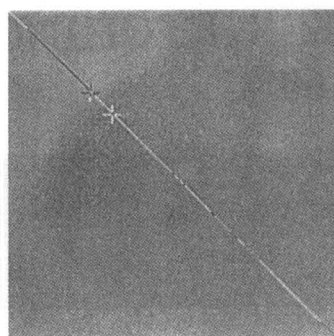


図 4-10 単結晶 Al 基板の AFM 表面モフォロジー
(A) 処理前、(B) -10°C エッチング後、(C) 60°C エッチング後

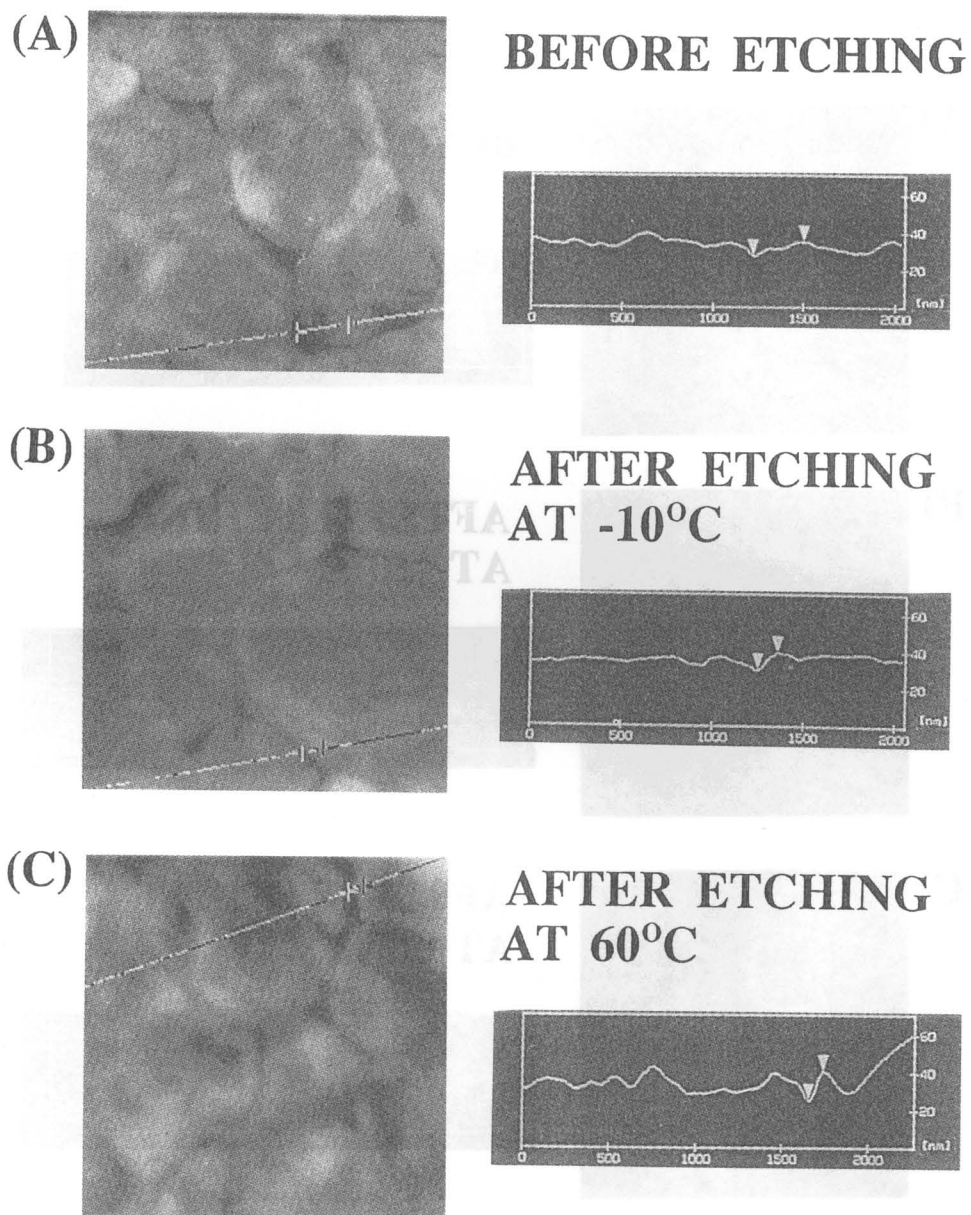


図 4 - 1 1 小粒径多結晶 Al 基板の AFM 表面モフォロジー
 (A) 処理前、(B) -10°C エッチング後、(C) 60°C エッチング後

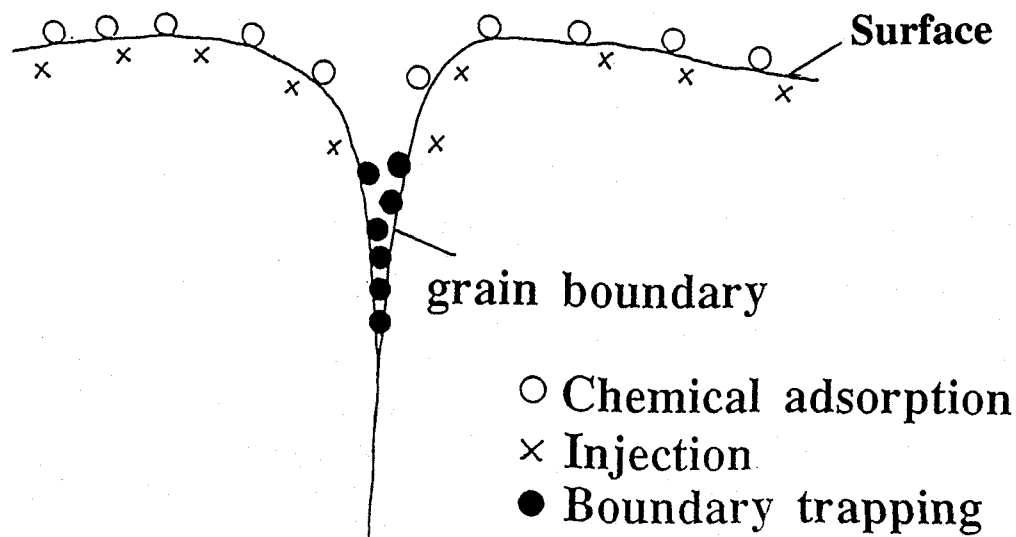


図4-12 多結晶Al表面における残留塩素の付着状態

4. 5 まとめ

配線材料としてのAl合金膜は、ドライエッチング・水洗浄した後にアフターコロージョンを発生する。その発生メカニズムを探るために、昇温脱離法(TDS)を用いてAl合金膜に残存する塩素の分析を行った。その結果、次のことがわかった。

(1) 低温でAlをエッチングすることにより、エッチング・水洗後のアフターコロージョンを抑制できる。

(2) TDS法により、水洗後になおも残存する微量塩素の分析が可能になった。微量分析の結果、脱離種AlCl ($m/e=62$)の量が、アフターコロージョンの発生と相関関係があることを明らかにした。

(3) Alの結晶粒界にトラップされた残留塩素が、コロージョンを引き起こす原因の一つである。低温でエッチングした場合には結晶粒界に沿ったエッチングが抑制される。そのため粒界の残留塩素量が減少し、アフターコロージョンが抑制される。

参考文献

- [1] S.Vaidya and A.K.Shinha: Thin Solid Films 75 (1981) 253.
- [2] A.J.Learn: J. Electron. Mater., 3 (1974) 137.
- [3] N.N.Efremow: J. Vac. Sic. & Technol., B4 (1984) 337.
- [4] W.Y.Lee, J.M.Eidrige and G.C.Schwartzet:
J. Appl. Phys., 52 (1981) 2994.
- [5] Jen-shen: J. Vac. Sic. & Technol., B8 (1990) 1052.
- [6] D.W.Hess: Plasma Chem. Plasma Process, 2 (1982) 141.
- [7] P.A.Totta: J. Vac. Sic. & Technol., 13 (1976) 26.
- [8] N.Hayasaka, Y.koga, K.Shimomura, Y.Yoshida and H.Okaya:
Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 1616.
- [9] 西山 他: 第38回応用物理学関係連合講演会予稿集 28p-ZC-9 (1991) 501.
- [10] J.V.Florio and W.D.Robertoson: Surf. Sci., 18 (1969) 396.
- [11] 青木 他: 第51回応用物理学学会学術講演会予稿集 26p-ZF-6 (1990) 460.
- [12] H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nisiyama:
Proc. 12th Symp. on Dry Process, (1990) 141.
- [13] 寺岡 他: 応用物理学関係連合講演会予稿集 28p-ZC-10 (1991) 502.
- [14] H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nishiyama:
Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 1567.
- [15] H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka, I.Nisiyama:
Proc. 13th Symp. on Dry Process, (1991) 123.
- [16] H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nishiyama:
Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 2041.

第5章 A 1 配線の信頼性評価 2

(TDSによる微小スルーホール内部の分析)

5. 1 はじめに

半導体デバイスのスケールダウンに伴って、コンタクトホール及びビアホールのアスペクト比はますます大きくなり、微細加工技術は年を追う毎に難しくなっている。例えば、256 Mbit DRAMは0.25 μm ルールで設計されるため、コンタクトホール及びスルーホールのエッチングは0.25 μm サイズでアスペクト比が10程度要求されている。コンタクトホール等のエッチングに際し、 SiO_2 膜をアルキルハライドガス (CHF_3 、 CF_4 等) でエッチングすると、エッチング後の表面にカーボンポリマーが堆積することがよく知られている。^{1) 2)}

また、C、Fを含むガスでコンタクトホールをエッチングすると、ホール底部のA1上にCやFが堆積、もしくはA1との化合物を形成し、コンタクト不良を生じる問題が以前から指摘されている。このため、エッチング後のホール内部に残留している物質を分析し、その除去法の確立が信頼性向上の面から重要になっている。

従来から組成分析に用いられているXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、Micro-AES (Micro-Auger Electron Spectroscopy)、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 等の分析方法では、目標位置にプローブビームをサブミクロンレベルまで絞り込むことができないため、サブミクロンレベルのコンタクトホールやビアホール内部に残留した汚染物を分析することはできない。

本章では、前節で紹介した昇温脱離分析 (TDS) 法^{3) - 7)}を用いて、サブミクロンホール内の残留物を分析した結果について述べる。この昇温脱離分析法は、被分析物の温度を上げ、熱脱離してくる化学種を四重極質量分析器によって分析する方法で、単分子層レベルの高い分析感度を有し、生成膜の組成や膜内及び界面に残留する揮発性物質を分析することが可能である。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 実験試料の作成

TDS分析に用いた試料の断面図を図5-1に示す。0.5 μm 厚のAl基板上に1.0 μm 厚のシリコン酸化膜をCVD法にて堆積し、フォトリジストをマスクに CF_4 と CHF_3 の混合ガスを用いて反応性イオンエッチングにより0.6 μm 径のホールを形成した。エッチング条件は表5-1に示す。ホールは0.6 μm 間隔でウエハー全面に形成しているため、ウエハー表面に対するホールの占有面積比は25%である。また、本試料におけるホール密度は約 7×10^7 (70 M) 個/ cm^2 であるが、TDS分析では、これより1桁低いホール密度でも充分分析できる。従って、実際のデバイスにおいて、1 Mbitメモリが有するホールの密度 (約5~6 M個/ cm^2) であれば分析は充分可能といえる。エッチング後、図5-2のフローチャートに示すように、 O_2 アッシングで、レジストを剝離し、MEK (Methyl-Ethyl-Ketone) 処理でレジスト残渣を除去した。ここで、基板にAlを用いたのは、5.1節で述べたようにAl上のCやFに関する残留物について分析を進めるためである。

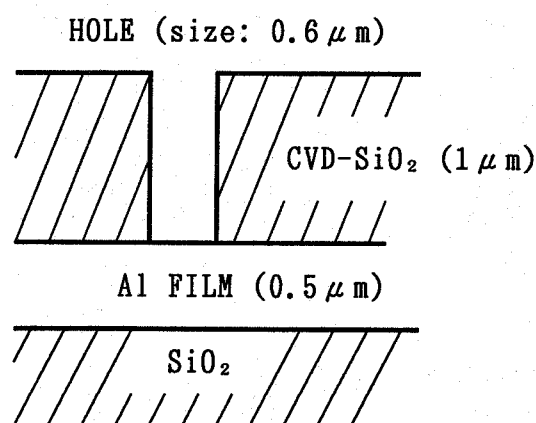


図5-1 TDS分析試料の断面図

表 5 - 1 エッチング条件

エッチング装置	RIEエッチャー
エッチングガス	CF ₄ (25sccm)
	CHF ₃ (15sccm)
ガス圧力	3 Pa
基板温度	20℃

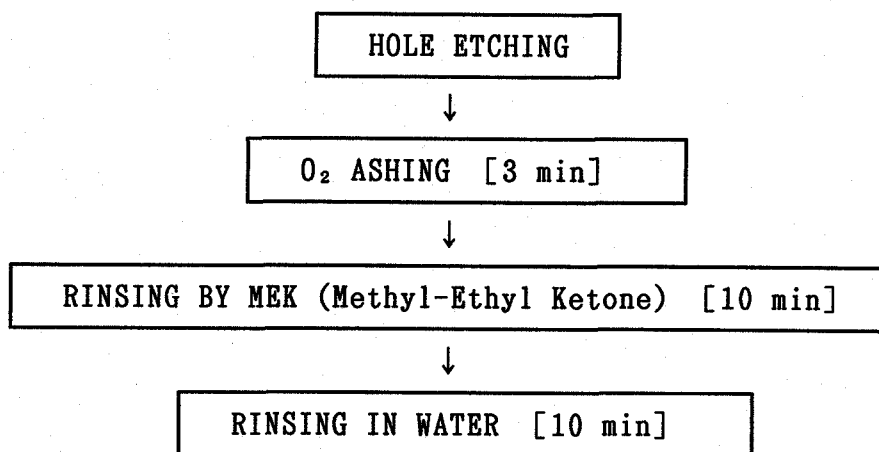


図 5 - 2 ホールエッチング後の処理フロー

5. 2. 2 TDS測定

TDS分析装置の詳細については第4章の4. 2. 1にて述べた。試料をTDS分析装置にセットし、基板温度を100℃からAlの融点に近い700℃まで、速さ100℃/minで昇温して、脱離スペクトルを観察した。

5. 3 実験結果及び考察

5. 3. 1 脱離種の検索

正しい分析には、ホール内から脱離する化学種の種類をあらかじめ知っておくことが必要である。CVD酸化膜を $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3$ ガスでエッチングしていることから、エッチングガスおよび関連するAl化合物に起因する化学種として、表5-2に示す化学種がある。検出した質量分析スペクトルからそれぞれの化学種のおおまかなTDS強度を表5-2右欄に示す。AlF、Al、 H_2 のTDS強度が、他の化学種の強度よりも大きくなっている。 H_2 とそのフラグメントであるHは、エッチングを施さないCVD-SiO₂からも同じものが観測されるため、ホール内部の汚染物質から脱離したものでないと考えてよい。従って、AlFが、Al原子を含む残留物の主なものであることがわかる。表5-2に示したように、この他に弱い強度ではあるが、AlC ($m/e=39$)、AlCH₃ ($m/e=42$)、CF ($m/e=69$) が検出されている。

表 5 - 2 測定した化学種

Species	m/e	Intensity
H	1	Strong
H ₂	2	strong
Al	27	Intermediate
AlF	46	Strong
CF ₂	50	None
CF ₃	69	Weak
AlC	39	Weak
AlCH ₃	42	Weak
AlFCH ₂	61	Weak
AlCHF ₂	78	Weak
AlCF ₃	96	Weak

図5-3は、AlF分子に対するTDSスペクトルを示す。TDS強度は任意単位表示(A.U.)をになっているが、強度の相対比較ができるように、本章におけるすべての図面に対して共通のスケールを用いている。図5-3で、実線はホールを有する試料の典型的なTDSスペクトルであり、破線はホールの無い試料の典型的なスペクトルである。ここで、ホールを有する試料では、60%のオーバーエッチングを施している。つまり、エッチングでAl表面層に到達した後、更に到達するまでに要したエッチング時間の60%を追加してエッチングしている。実際の素子製造プロセスにおいては、ホールの抜け不良を防ぐために、100%以上のオーバーエッチングを施す場合が多い。一方、ホールの無い試料は、ホールエッチングがAl表面に到達する前にエッチングを中断したものである。

スルーホールを有する試料では、AlFに起因する520℃付近のTDSピーク強度が、スルーホールの無い試料のそれと比べて非常に大きい。このことは、AlFが残渣としてスルーホール内部に存在していることを示している。TDSピークの位置は試料によって変動し、10回の測定結果の統計処理によって得られたTDSピークの温度は 500 ± 30 ℃であった。また、ピークの半値幅(FWHM)は15℃以下であった。ピーク温度のゆらぎは残留物の汚染状態が試料によって異なるためであると考えられる。

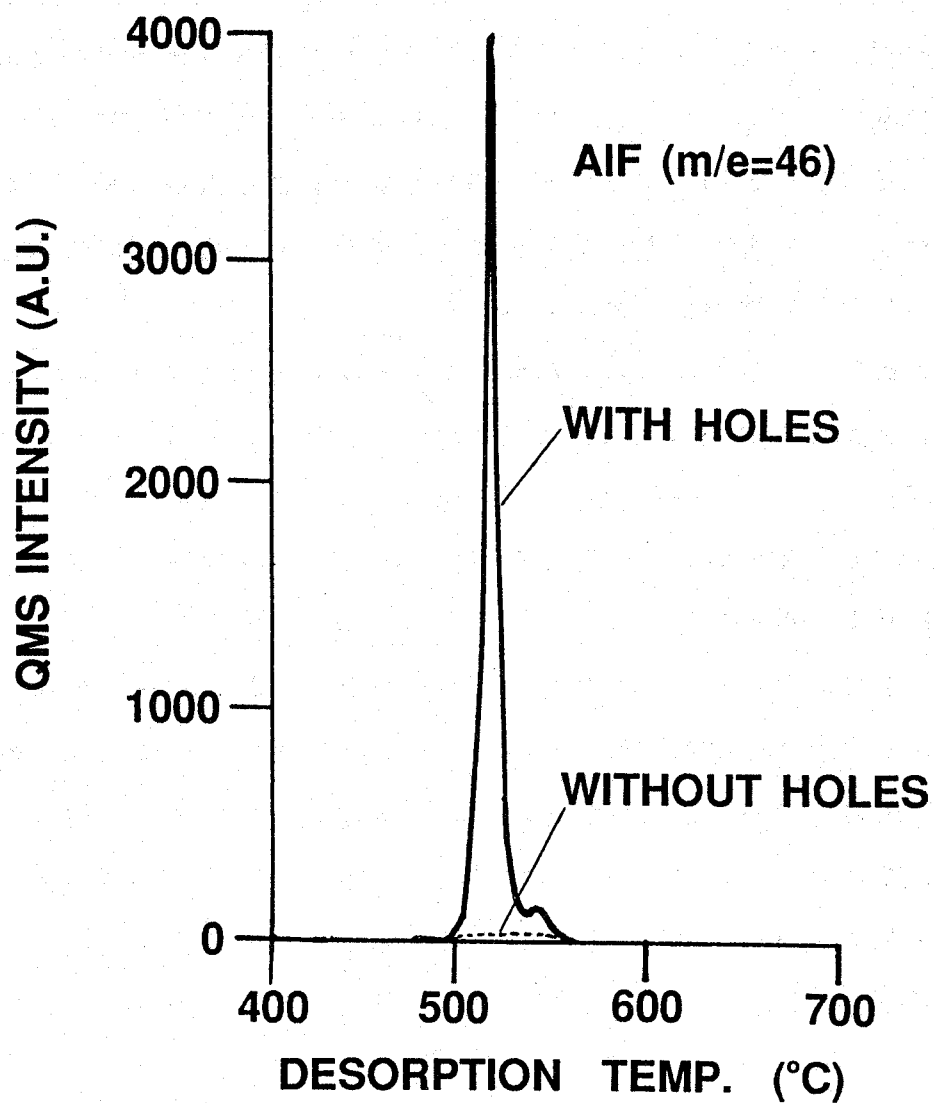


図 5 - 3 スルーホールの有無による

A l F (m/e=46) T D S スペクトルの変化

実線：ホールを有する試料 (60%オーバーエッチング)

破線：ホールの無い試料

図5-4は、スルーホールを有する試料と有しない試料に対するA1C ($m/e=39$) のTDSスペクトルを示す。

A1CのTDSスペクトルは、A1Fと同じように、ホールのある試料のTDSピーク強度はホールの無い試料のピーク強度に比べて非常に大きい。このことから、ホール内部に炭素化合物から成る汚染が存在していることが示唆される。

ここでは図に示していないが、A1CH₃ ($m/e=42$) のTDSスペクトルは、A1Cのピーク温度とほぼ同じ温度にピークをもち、また半値幅も同じ程度であり、A1Cスペクトルと互いによく似ている。従って、これら2つの化学種は同じ残留物からの分解生成物であると考えられる。

また、A1CのTDSスペクトルに示されている480℃の鋭いピークは、A1FのTDSピークの位置に近い。これと同様のピークがC₂H₂F ($m/e=45$)、C₂H₄FおよびA1HF ($m/e=47$) に対しても観測されている。従って、A1FとA1Cのスペクトルにおいて約500℃に現れるTDSピークは、同じ汚染物の起源であると考えられる。

図5-4のA1CのTDSスペクトルには、480℃の鋭いピークの他に、約460℃にブロードなピークが観察される。エッチング処理を行ったA1のTDSには480℃の鋭いピークだけが観測され、460℃のブロードな信号が観測されない。このことから、A1Cのもつブロードな信号はA1Cと同じ質量数であるが、A1を含まない化学種に起因すると思われる。例えば、スルーホール内部の炭化水素が発生源となって発生したC₃H₃⁺ ($m/e=39$) が考えられる。

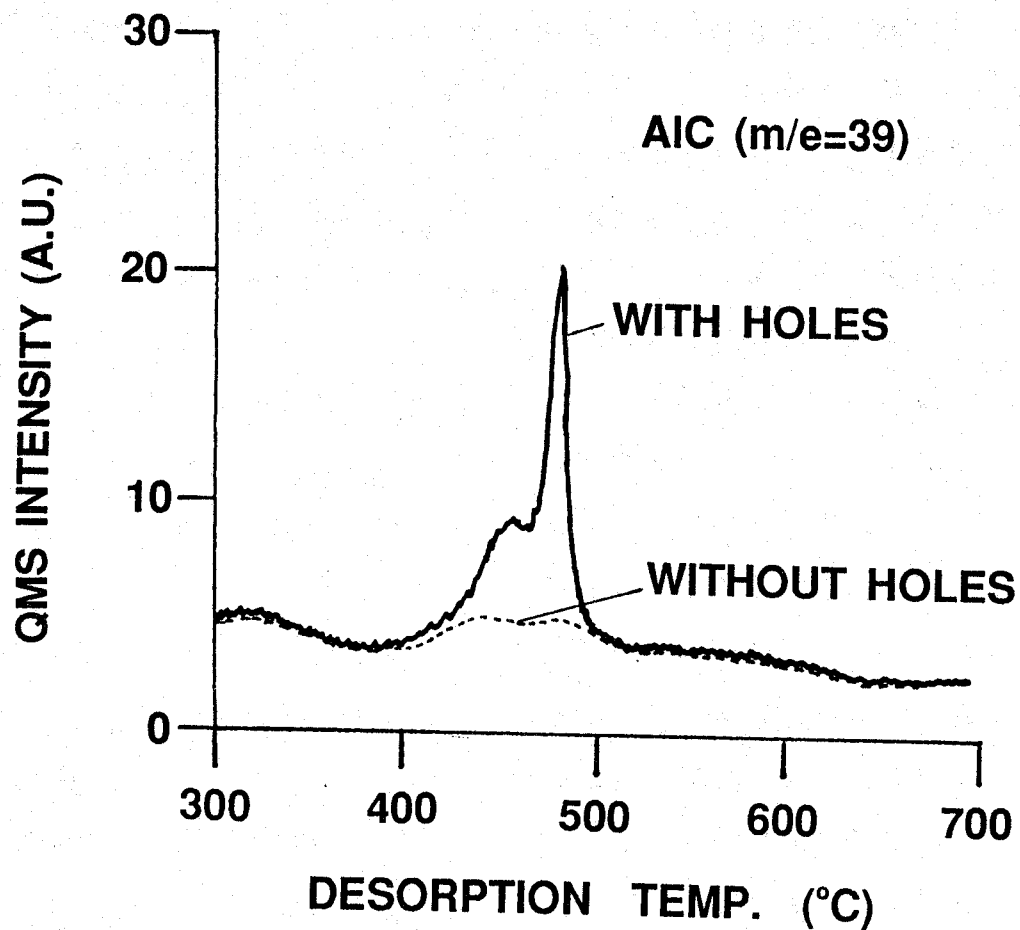


図 5 - 4 スルーホールの有無による

A l C (m/e=39) T D S スペクトルの変化

実線：ホールを有する試料（60%オーバーエッチング）

破線：ホールの無い試料

5.3.2 A1F強度のオーバーエッチング量依存性

深さ1.0 μm 、開口径0.6 μm のスルーホールのエッチングに関して、オーバーエッチング量を30%、60%、100%と変化させてA1Fに対するTDSスペクトルを観察した結果を図5-5に示す。ここでは、1 μm 径で深さ1 μm のスルーホールを開口するのに要する時間をジャストエッチング時間の基準とした。ジャストエッチング時間は、一般にホール径が小さくなるに従って長くなる傾向があり、この現象をマイクロローディング効果と呼んでいる。0.6 μm 径のホールのジャストエッチング時間が1 μm 径の場合よりも大きいのは、マイクロローディング効果のためである。図5-5からわかるように、A1FのTDSピーク強度はおよそ30%のオーバーエッチングから立ち上がっていることがわかる。すなわち、A1Fの発生がスルーホールができた時刻を示している。従って、0.6 μm 径の試料においては、30%のオーバーエッチングが、ジャストエッチングに相当する点であると考えられる。

図5-5から、A1F強度はオーバーエッチング量の上昇と共に急激に増大することがわかる。これは、オーバーエッチングにより、ホール内部に汚染物質が次々蓄積していることを示している。しかし、オーバーエッチング時間によってTDSピークの温度や形状が変化しないことから、汚染物質の化学的構造はオーバーエッチング時間によって影響を受けていないと考えられる。

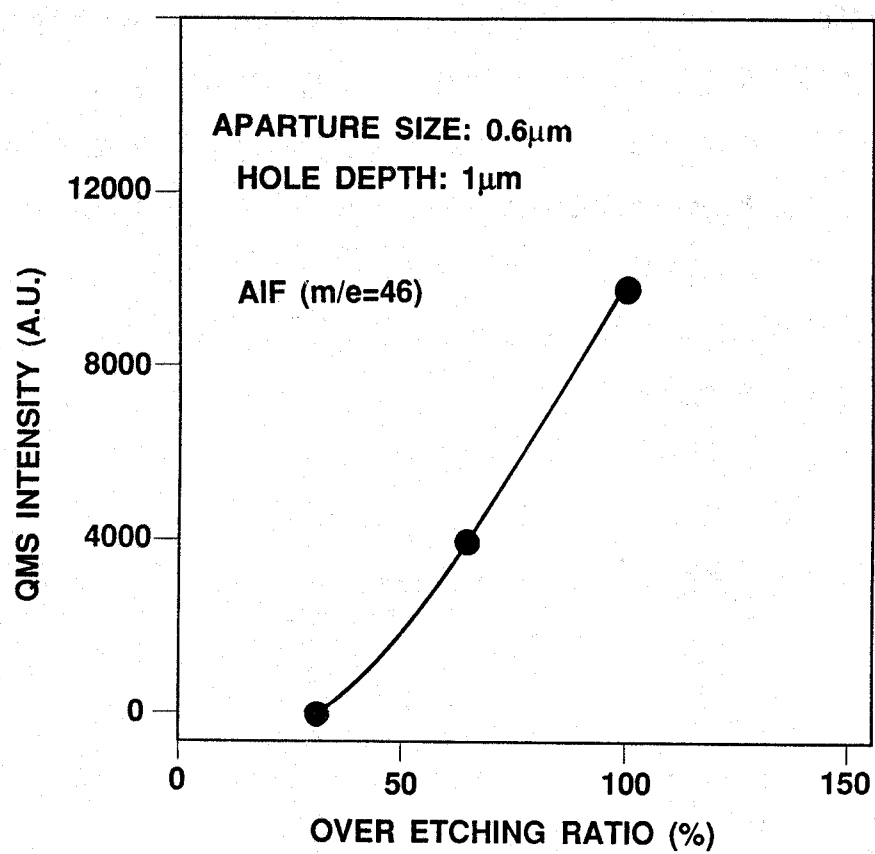


図 5 - 5 AlF に対する TDS 強度のオーバーエッチング量依存性

5.3.3 側面積の依存性

スルーホールのエッチングを行った試料において、代表的な脱離種である A 1 F に着目して、ホール側壁に汚染物が付着する様子を考察した。図 5-6 は TDS スペクトルのホール深さ依存性を示している。実験誤差を考慮に入れても、ホールが深くなるにつれてピーク強度が大きくなっていることが明かである。このことは、主にホール側壁に汚染物が堆積していることを示している。

また、図 5-7 は、A 1 F に対する TDS スペクトルのホール開口径依存性を示す。A 1 F の強度は、開口径が大きくなるに従い小さくなる傾向がある。

図 5-8 は、図 5-6 と図 5-7 の結果から、側壁面積のホールの底面積に対する比でまとめ直したものである。この結果から、底面積に比べ側壁面積が増加するにつれ、A 1 F の TDS スペクトル強度は大きくなっていることがわかる。つまり、ホールの開口径が小さくなる程、あるいはホールが深くなる程、エッチング反応が十分に進行しないため、あるいは反応物の排出が充分に行われなため、汚染物は主にホールの側壁部分に堆積していることがわかる。

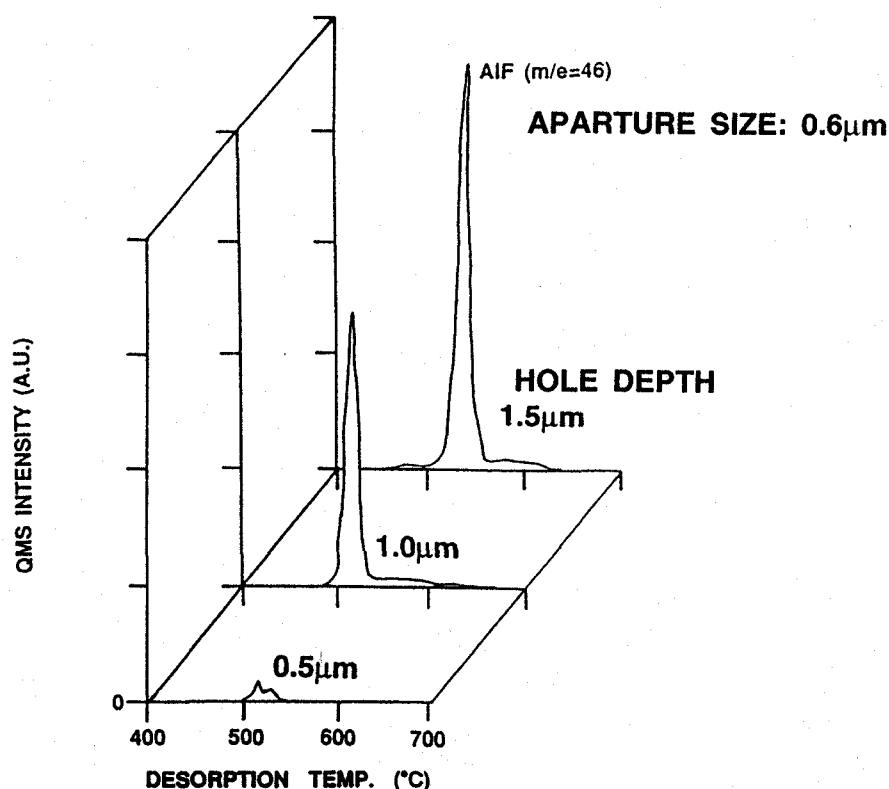


図 5-6 TDS スペクトル (A 1 F) のホール深さ依存性

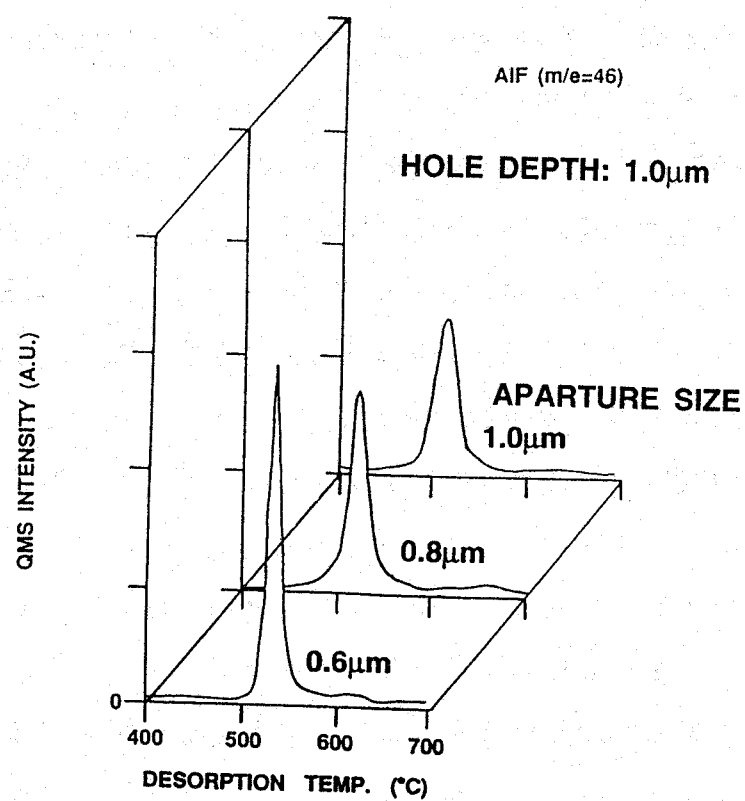


図 5 - 7 TDS スペクトル (A 1 F) のホール開口径依存性

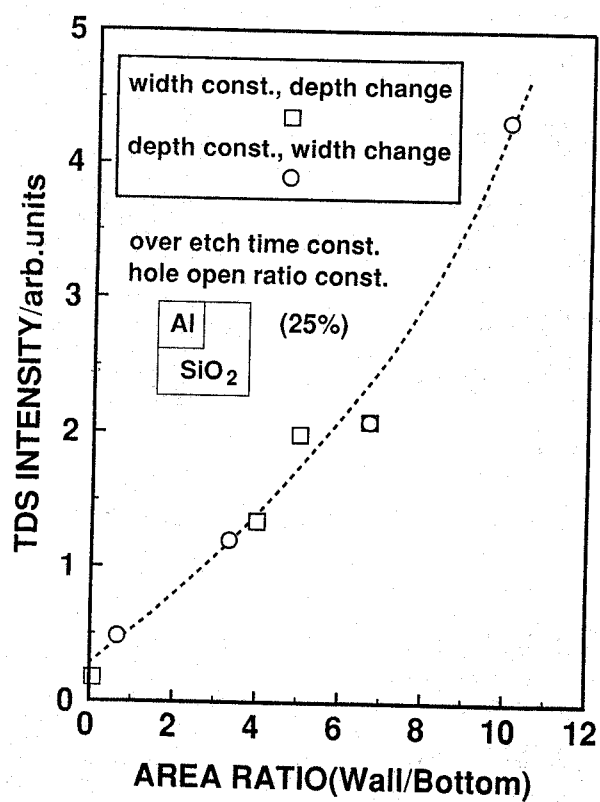


図 5 - 8 TDS 強度 (A 1 F) のホール側壁面積／ホール底面積依存性

5.3.4 スルーホール抵抗

スルーホール底部の汚染や微量の残留物は、層間の電氣的接続の良否に敏感に反映される。ホール内部をTDS法で分析した結果と、コンタクト抵抗の相関関係について調べた。AlFのような絶縁性の汚染物がホール底面に残存すると、コンタクト抵抗が非常に高くなることがある。十分に低いコンタクト抵抗値を得るために、Ar⁺イオンスパッタリングによるクリーニング処理を施した後、コンタクト抵抗値とTDSスペクトルの強度の相関を調べた。

Al基板上に酸化膜（厚み1.0 μm ）を形成し、0.6 μm 径のスルーホールをCF₄とCHF₃の混合ガスによってエッチング（60%オーバーエッチング）を施した試料についてArクリーニング効果を調べた。コンタクト抵抗は、ホールにAlを埋め込み、各々のホールをAl配線にて直列に2000個つないだコンタクトチェーンを形成して測定した。エッチング後、クリーニング処理を施さない場合には、電流は殆ど流れず、コンタクト抵抗は極めて高い。100WのRFパワーで90secのスパッタリング処理を施した場合には、コンタクト抵抗は320 Ω に減少した。更に、200WのRFパワーで120secのスパッタリング処理を施すことにより、250 Ω に改善された。2000個のコンタクトチェーンの抵抗値は、200 Ω ～250 Ω が許容値であることから、Ar⁺クリーニングによる改善効果は充分あったことがわかる。

汚染物の組成や量に対するAr⁺クリーニング効果を、TDS処理を通して調べた。図5-9と図5-10に、クリーニング処理によるAlFとAlCに対するTDSスペクトルの変化を示す。図5-9（曲線A）と図5-10（曲線A）は、未処理の場合のスペクトルである。図5-9（曲線B）と図5-10（曲線B）は、100WのRFパワーで処理した場合、図5-9（曲線C）と図5-10（曲線C）は、200WのRFパワーで処理した場合のスペクトルである。

未処理の場合、AlF、AlCともにTDSスペクトルは、500℃に鋭いピークを示す。ピーク強度はAlF、AlCともに、RFパワーや処理時間の増加に伴って減少する。AlFのピーク強度はクリーニング処理前には4000であるが、100W入力の際は、2400に減少し、200W入力の際には1100にまで減少する。一方、脱離温度の範囲は、スパッタリング処理の度合によって

より幅広くなる。A 1 F のピーク強度が低下する点では、コンタクト抵抗値の低下と一致した結果になっているが、T D S の面積強度は、処理によってほとんど変化していない。この傾向は、図 5 - 1 0 からわかるように A 1 C に対しても同じである。これらの結果から、コンタクト抵抗の改善は、ホール内部に残された汚染物量によるのではなく、5 0 0 ℃のピークの高さに依存していると考えられる。

クリーニング処理を施すことによって、5 0 0 ℃の T D S ピークの高さは低下し、スペクトルがブロードになることについては、以下のように考えられる。

5 0 0 ℃ピークの高さの低下は、クリーニング処理によってホール底部の汚染物が部分的に除去されたことを示唆している。つまり、ホール底部に存在している汚染層は、クリーニング処理によって比較的容易に除去することができたため、電氣的導通が得られたと考えられる。ところが、T D S の面積強度が、殆ど変化していないことから、汚染物はクリーニング処理によってホールの外に排出されたのではなく、底部に存在していた汚染物がホールの側壁に再付着したものと考えられる。再付着した汚染物は、脱離エネルギーの異なる種々の化学構造に形を変えて側壁酸化膜上に付着したため、スペクトルがブロードになったと考えられる。

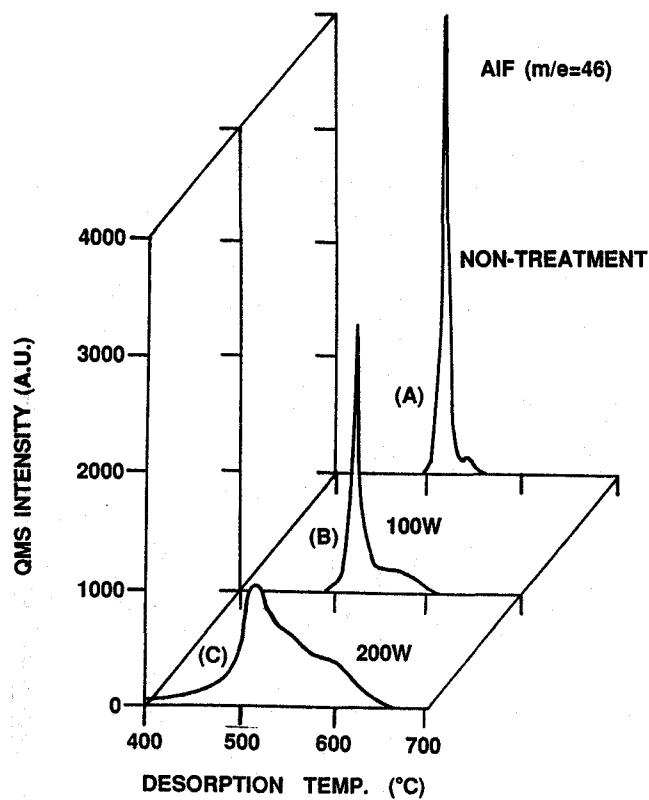


図 5-9 Ar^+ スパッタリングによる TDS プロファイル (AlF) への影響
(A) 未処理, (B) 100W RF Ar^+ イオンスパッタリング: 90sec, (C) 200W RF Ar^+ イオンスパッタリング: 120sec

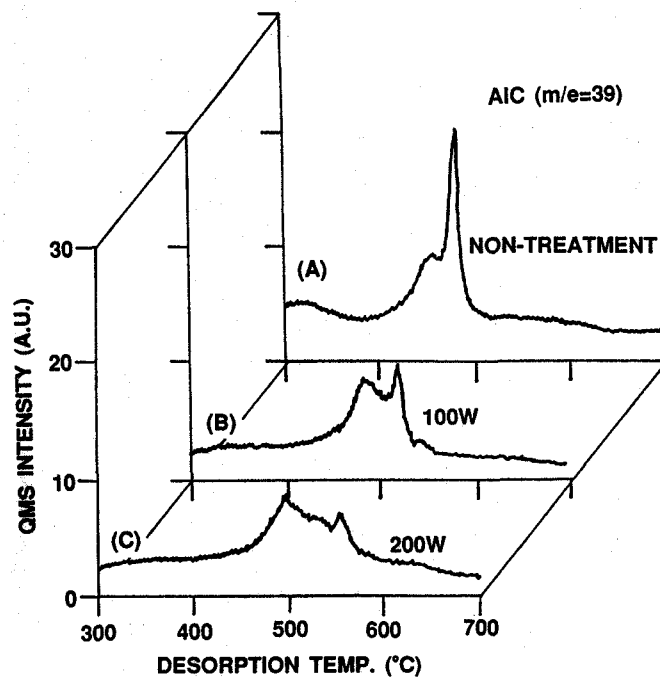


図 5-10 Ar^+ スパッタリングによる TDS プロファイル (AlC) への影響
(A) 未処理, (B) 100W RF Ar^+ イオンスパッタリング: 90sec, (C) 200W RF Ar^+ イオンスパッタリング: 120sec

5. 4 まとめ

サブミクロンスケールのスルーホールを反応性イオンエッチングにより形成した際に生じるホール内部の残留物を、昇温脱離分析法 (TDS) を用いて分析できることを明らかにした。TDS法を用いてホール内部に残留する反応物質を定量的、定性的に分析するとともに、コンタクト抵抗と残留物の相関関係についても調べた。その結果次のことがわかった。

(1) シリコン酸化膜にスルーホールを形成するため CHF_3 、 CF_4 ガスを用いて反応性エッチングをした場合、ホール内部からの脱離種は、主に AlF であり、その他 AlC など観測される。

(2) スルーホール内部の残留堆積物の量は、オーバーエッチング量およびホール深さが増大すると共に増加する。また、残留堆積物はスルーホールの側壁部分に蓄積されている。

(3) TDS分析法を用いることによって、サブミクロンスルーホールおよびビヤホールの Ar^+ スパッタリングによるクリーニング効果の存在を明らかにし、コンタクト抵抗の低減に Ar^+ クリーニングが有効であることを示した。

参考文献

- [1] S.Matsuo: J. Vac. Sci. Technol., 17 (2), Mar/Apr.(1980) 587.
- [2] E. Ikawa, N.Endo, M.tajima and Y.Kurogi:
Surface Sci., 172 (1989) 763.
- [3] H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikawa, Y.Teraoka and I.Nishiyama:
Proc. Int. Conf. on Solid-State Devices and Materials (1991) 592
- [4] 西山 他: 第38回応用物理学関係連合講演会予稿集 28p-Zc-9 (1991) 501
- [5] 寺岡 他: 第38回応用物理学関係連合講演会予稿集 28p-Zc-10 (1991) 502
- [6] V.M.Bermudez and A.S. Glass: J. Vac. Sci. Technol.,
A7(3), May/Jun (1989)
- [7] V.P.Zhdanov: Surf. Sci. Reports, Vol.12, No.5 (1991) 188.

第 6 章 高誘電率薄膜の微細加工技術

6. 1 はじめに

DRAMのメモリセル面積は世代とともに縮小化する必要があるが、電荷を保持するキャパシタ容量をある程度以下に小さくできないという制約のために、ゲート酸化膜の一層の薄膜化、キャパシタ容量確保のためデバイス構造の三次元化が必須である。三次元構造のデバイスにおいては、デバイス製造の工程が進むにつれ、下地の凹凸が大きくなり、リソグラフィーやドライエッチングプロセスに大きな負担をかけることになる。

また、従来型DRAMのキャパシタ用酸化膜 (SiO_2) では、5 nm以下の信頼性の高い薄膜を実用化しなければ、256 Mbit以降のDRAMに SiO_2 を利用するのが困難であるとされている。このような問題の解決策として、小さい面積で、大きい容量のキャパシタを実現できる高誘電率材料が有望視されている。

¹⁾⁻⁴⁾ 高誘電率材料として SrTiO_3 、 SrBaTiO_3 、La-doped PbTiO_3 [PLT]、La-doped $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [PLZT] 等の研究⁵⁾⁻⁷⁾ が進められているが、中でも誘電率が大きく、形成が容易で、安定性の高い SrTiO_3 と SrBaTiO_3 が特に注目されている^{8) 9)}。

これらの高誘電率膜を用いたキャパシタの電極には、従来のDRAMのように低抵抗ポリシリコンを用いることができないので、高誘電率材料との反応性が少なく、かつ、酸素の拡散および金属電極と配線間のコンタクト材料であるポリシリコンからのシリコンの拡散を防止できる防護性能（バリア性能）の高い材料が必要とされている。図6-1に示す構造では容量コンタクトの材料に、高濃度の不純物拡散を施した多結晶シリコン（または、シリサイド）が用いられている。例えばこの多結晶シリコン上に直接高誘電率膜をスパッタ堆積すると、酸素雰囲気を含むスパッタ中に酸素ガスや酸素イオンと多結晶シリコンが反応し、誘電体と多結晶シリコンとの間に2~3 nm厚の酸化膜層が形成され、実効誘電率が低下する。そこで、誘電体/多結晶シリコン界面に化学反応によって低誘電率層

(酸化膜層)を形成せず、シリコンの酸化を防ぐことのできる防護壁として高い性能を持った電極層が必要となる。電極層は高誘電率膜の堆積中および堆積後の熱処理に際して次のような特性をもつことが要求される。

(1) 高誘電率膜との界面に低誘電率の酸化物を形成しないこと。

(2) もし酸化物を形成する場合には導電性であること。

(3) 多結晶シリコンとの界面でシリサイドを形成しないこと。

以上の条件を満たす電極層として、Ptと防護層材料との積層構造がある。例えば、高誘電率膜側にPt、シリコン側にTaを配したPt/Taの積層構造は、界面反応がなく高誘電率が実現でき、誘電率膜堆積時の比較的高い基板温度(～650℃)に耐えられることが確認されている。^{8) 9)}

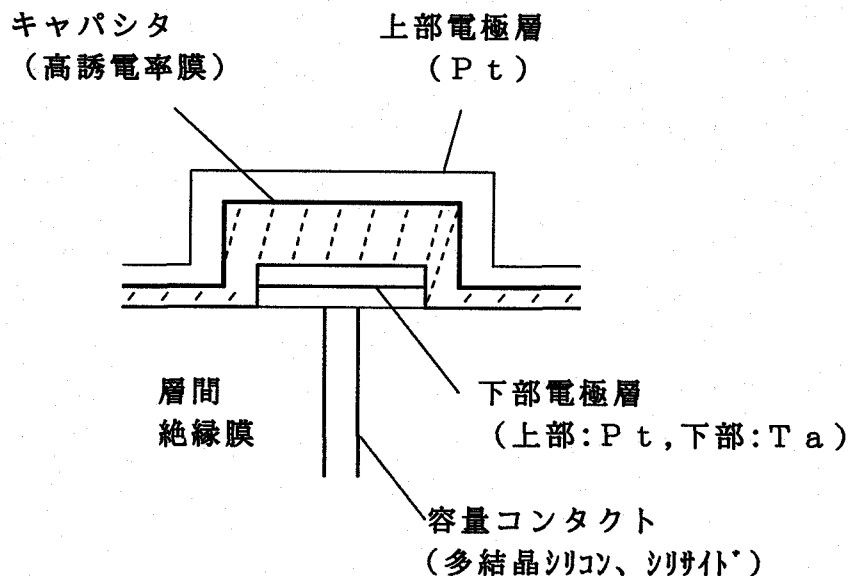


図6-1 高誘電率膜を用いたDRAM容量の断面図

Pt/Ta積層構造を適用する際に、実用化への重要な鍵となるのがPt膜の微細加工技術である。Pt膜のエッチングには、従来、王水によるウェットエッチング、イオンミリング、CF₄等のF系のガスを用いた反応性ドライエッチングが用いられ、数μm以上のパターンの加工に適用されてきた。しかし、高集積化に対応するためには、サブミクロン以下の微細加工が要求されるとともに、下地酸化膜との選択比の高いエッチング技術の開発が必要となる。

Pt膜の微細加工は種々困難な面を持っているが、高誘電率膜の電極材料として極めて有望であると考えられるので、Pt電極の微細加工技術の開発が、必須となりつつある。また、ペロブスカイト系酸化物を主体とする高誘電率膜そのものについても同様に微細加工技術の開発が要求される。高誘電率膜を用いて、プレーナ型のDRAMを形成する際、キャパシタとなる高誘電率膜を図6-1のように全面に堆積すると、キャパシタ相互間に結合を生じる可能性がある。従って、高誘電率膜の微細加工により個々のキャパシタを分離した形でDRAMに適用していくことが必要となる。

高誘電率膜の加工についての報告は非常に少ない。PLT、PLZTに対して、FRAMや光デバイスの数十 μm レベルの加工をハロゲンガスを用いてドライエッチングを施した報告¹⁰⁾はあるが、SrTiO₃系材料に対するドライエッチングの報告はない。SrTiO₃膜の特性評価のために、HCl、王水等によるウェットエッチングで数十 μm レベルの加工が行われているが、DRAMに必要なサブミクロンレベルの加工はウェットエッチングでは困難である。

本研究では、サブミクロンレベルのPt膜エッチング¹¹⁾及びSrTiO₃膜ドライエッチング¹²⁾を低圧力下で高密度のプラズマを形成できるECR放電を用いて実行する方法を提案すると共に、これら膜のエッチング特性について調べた。また、キャパシタを多数並列に配した場合の寄生容量についてシミュレーションを行い、SrTiO₃膜の微細加工による分離の必要性について明かにした。

6. 2 容量のシミュレーション

6. 2. 1 シミュレーションの目的

高誘電率膜 (SrTiO_3) をキャパシタとして用いた場合の実効容量と寄生容量を、256 Mbit DRAM ~ 16 Gbit DRAM のスケーリング予想に基づき、仮定したキャパシタ回路に対して三次元シミュレーションを行った。計算の目的は、高誘電率膜を各々分離し層間に酸化膜等の低誘電率膜を埋め込んだ場合と、分離せずに高誘電率膜を層間に残した場合について、寄生容量が実効容量にどの程度影響するかを知り、高誘電率キャパシタの分離プロセスが必要であることを明らかにすることである。

6. 2. 2 シミュレーションの設定条件

図 6-2 (a) に示すようにレイアウトしたキャパシタ群に対して、図 6-2 (b) に示す二種類のキャパシタ構造 (タイプ A、タイプ B) について、実効容量に対する寄生容量の比率を比較した。タイプ A のキャパシタは、下部電極の上方及び周辺部が高誘電率膜 (SrTiO_3 : $\epsilon_r = 200$) で囲まれた構造になっている。一方、タイプ B は電極の上部は高誘電体膜、キャパシタ間は SiO_2 ($\epsilon_r = 4$) を埋め込んだ構造になっている。この 2 つのタイプについて、寄生容量 (隣接する 8 個の下部電極との容量) と実効容量 (上部電極との容量) を比較した。256 Mbit DRAM ~ 16 Gbit DRAM におけるキャパシタの各サイズは、表 6-1 に示す値を用いた。ここで、キャパシタの縦サイズ a 、横サイズ b 、間隔 c に対してはスケーリングしているが、高誘電率膜の厚み t_s 及び電極の厚み t_e は 50 nm 一定とした。高誘電率膜の厚み t_s は十分な信頼性が得られる膜厚として 50 nm と仮定し、電極の厚み t_e は十分なバリア性を得るに必要な 50 nm と仮定した。

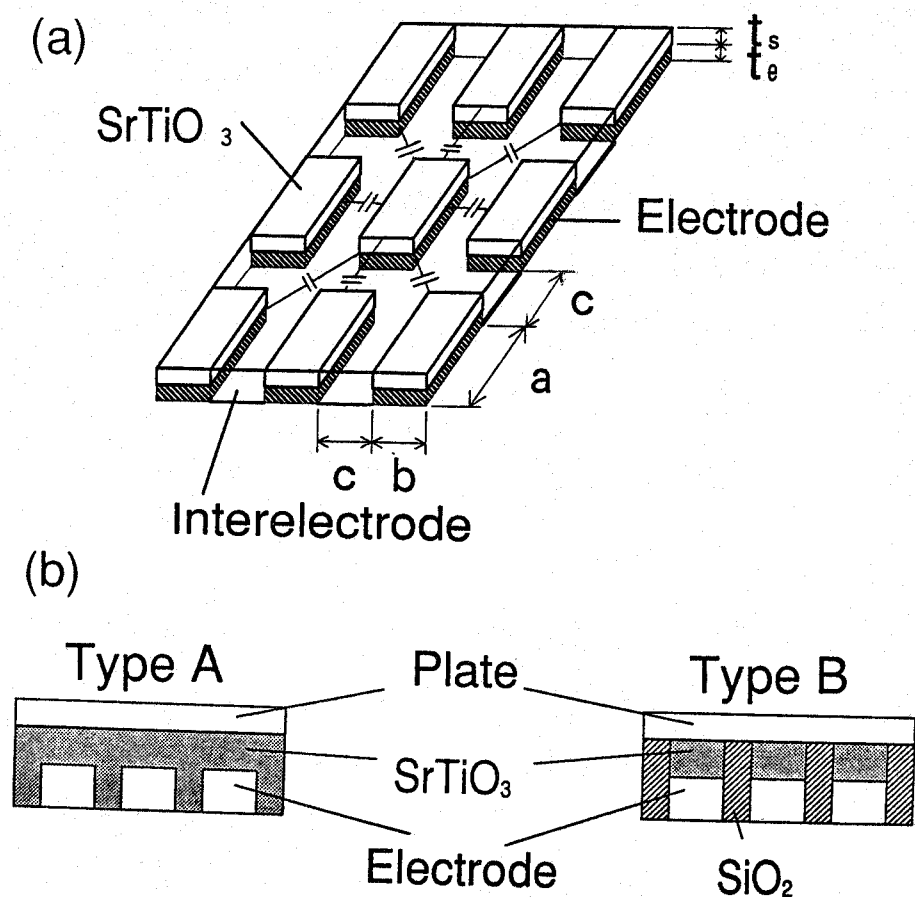


図 6-2 (a) シミュレーションで用いたキャパシタのレイアウト
(b) シミュレーションで用いたキャパシタの断面構造

表 6-1 DRAMスケーリングによる仮定値

集積度 (Bit)		256M	1G	4G	16G
キャパシタ縦長さ	a (nm)	950	600	390	250
キャパシタ横長さ	b (nm)	350	220	140	90
キャパシタ間隔	c (nm)	250	160	110	70
SrTiO ₃ 膜厚	t_s (nm)	50	50	50	50
Pt電極膜厚	t_e (nm)	50	50	50	50

(a, b, c, t_s, t_e は、図 6-2 (a)を参照)

6.2.3 シミュレーションの計算結果

図6-3に集積度と寄生容量／実効容量比の関係を示す。DRAMの集積度が増すに従い、電極間の距離が近づくため、実効容量に対する寄生容量の比率はタイプA、タイプBともに増加するが、タイプAは常にタイプBより1桁大きくなっている。DRAMを動作させる際、回路設計の観点から実効容量に対する寄生容量の比率（カップリングノイズ）を0.1以下に抑えることが望ましいとされている。図6-3の結果から、タイプBの構造はタイプAの構造に比べ、寄生容量の比率は常に1桁小さくあり、タイプAでは、1 Gbitの集積度で既に0.1を越えているが、タイプBでは16 Gbitの集積度においても0.1以下を保っている。以上の結果から、SrTiO₃膜を微細加工して、キャパシタを分離し、層中間部に低誘電率材料を挿入したタイプBの方が高集積化のためには優れていることがわかる。

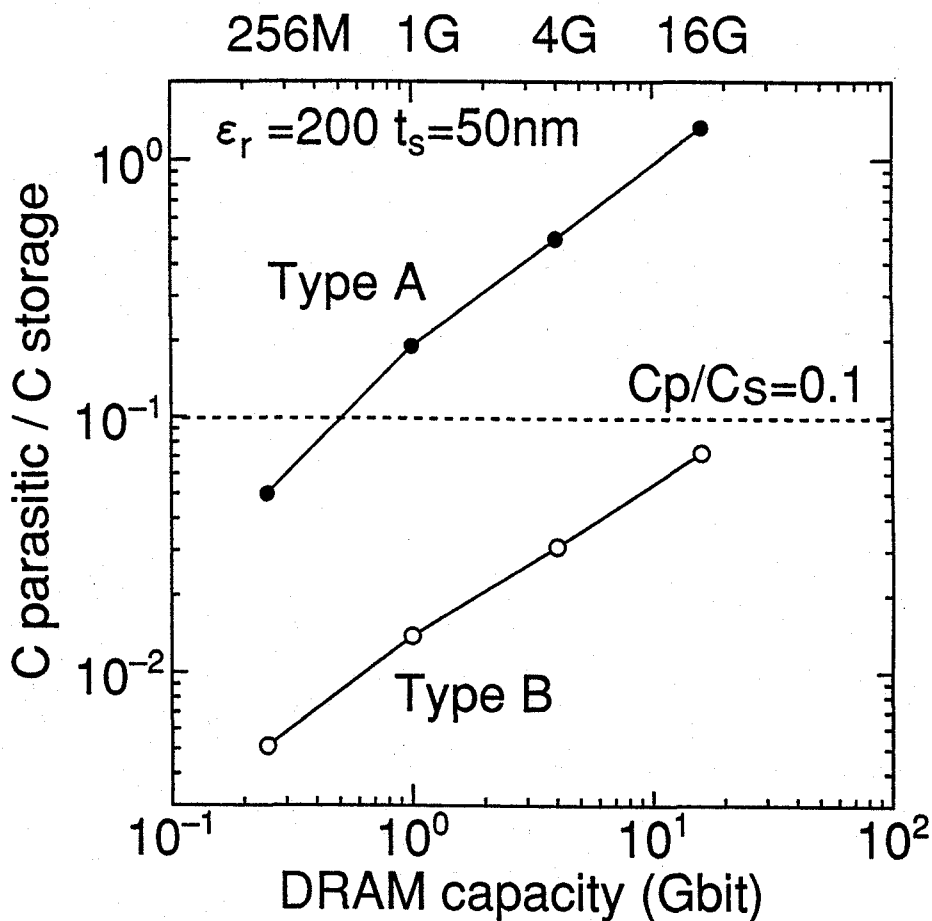


図6-3 寄生容量／実効容量比とDRAMの集積度の関係

6. 3 S r T i O₃ 膜のドライエッチング

6. 3. 1 実験方法

S r T i O₃膜は、イオンビームスパッタリング（基板温度 6 5 0℃）法で酸化膜上に成膜した。実際の D R A M 用キャパシタとして用いる時の膜厚は 0. 1 μ m 以下であるが、本実験ではエッチング特性を調べることを主眼にしているため、0. 2 μ m 膜厚としている。S r T i O₃膜をパターニングするためのマスクには、2 章 2 節で述べた三層レジストマスクを用いた。

エッチングガスには、S r や T i と容易に反応し、揮発性の反応生成物を形成しやすい、ハロゲンガス（C l 系、F 系）を選択した。エッチング時の基板温度は、レジスト耐性の向上および下地酸化膜との選択比向上を期待して低温領域で行った。エッチング条件は表 6 - 2 に示す通りで、エッチング速度の R F パワー、基板温度依存性および C l₂ガスへの S F₆ガス添加効果について調べた。

表 6 - 2 S r T i O₃膜のエッチング条件

エッチャー	ECRトライエッチャー
エッチングガス	Cl ₂ , SF ₆ , Ar
ガス圧力	1 mTorr
マイクロ波パワー	3 0 0 W
R F パワー	1 0 0 W ~ 2 0 0 W
基板温度	- 5 0℃ ~ 4 0℃

6. 3. 2 実験結果

6. 3. 2. 1 エッチング速度および形状

C l₂ガスを用いて、S r T i O₃膜をエッチングした時のエッチング速度の R F パワー依存性を図 6 - 4 に示す。また、C l とほぼ同じ質量で、反応性のない A r ガスを用いてエッチング速度を比較した。C l₂ガスによるエッチングでは、R F バイアスの増加と共にエッチング速度が増加し、R F 入力 1 5 0 W の時、A r ガスエッチングとのエッチ速度比 C l / A r は 3. 2 1 倍となる。このエッチング速度比は、表 6 - 3 に示す A r および C l のスパッタリング率の違いからは説

明できない。なお、表 6-3 に示したスパッタリング率は、Ag ターゲットに各元素のイオンを 45 kV で加速して照射したときの値である¹⁸⁾。従って、Cl₂ ガスによる SrTiO₃ のエッチングは、反応性イオンエッチングによって促進されていると考えられる。

図 6-5 (a) に Cl₂ ガスを用いてエッチングした SrTiO₃ 膜のパターンを示す。エッチング残渣が、SrTiO₃ パターンのスペースに発生していることがわかる。

次に、Cl₂ ガスに F 系のガスを添加することによって、SrTiO₃ 膜のエッチング残渣を除去する可能性を検討した。

表 6-3 各々のガスによるスパッタリング

ガス	質量	スパッタリング率	エッチング速度 (RF:150W)	()の中は、 Ar=1.00とした 場合の比率
Cl	35.5	9.5 (0.86)	385 A/min	(3.21)
Ar	40	11 (1.00)	120 A/min	(1.00)

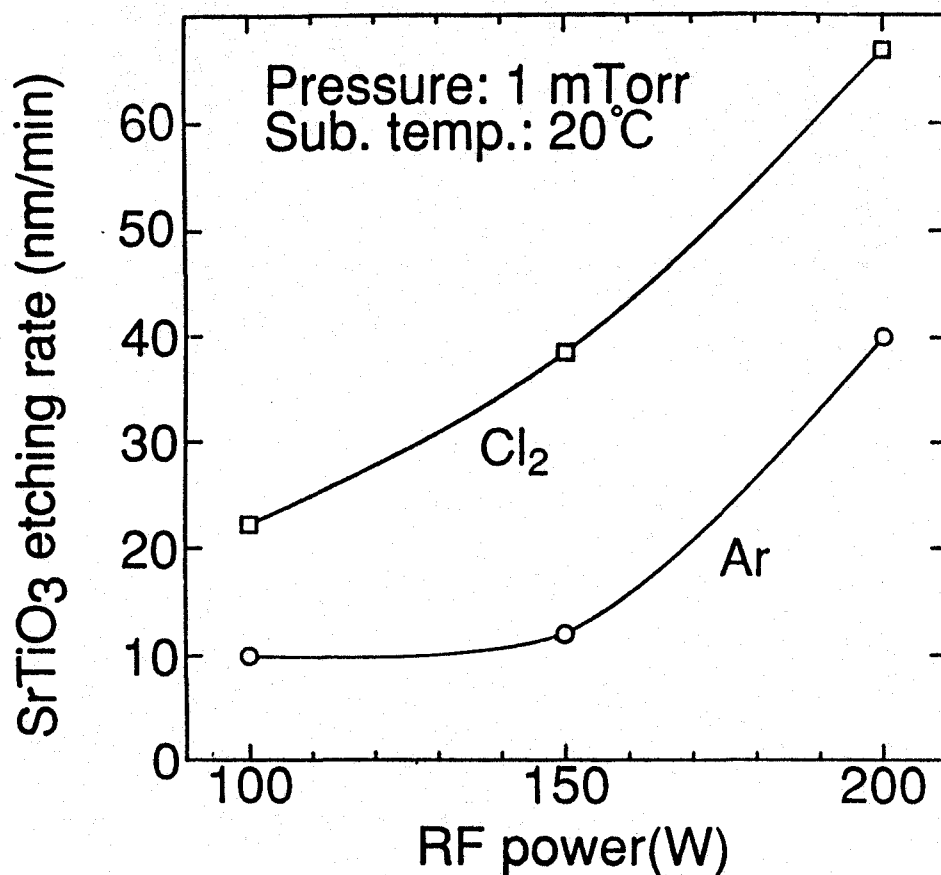
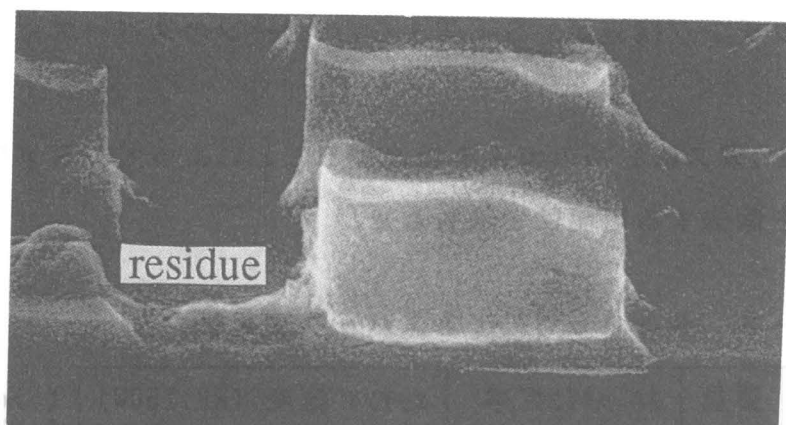


図 6-4 SrTiO₃ 膜エッチングレートに対する RF バイアス依存性

(a)



(b)

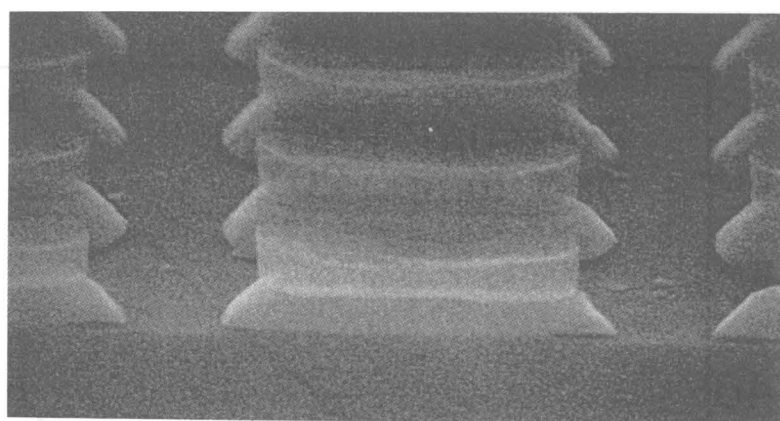


図 6-5 SrTiO_3 膜のエッチング形状の SEM 写真

(a) Cl_2 ガス、(b) 5% SF_6 添加 Cl_2 ガス

6.3.2.2 SF₆ ガス添加効果

Cl₂ガスに、SF₆ガスを添加した効果について述べる。SrTiO₃がTiを主成分に含んでいるので、F系ガスを添加することによりエッチングの促進を意図している。図6-5(a)は、Cl₂ガスのみでエッチングした場合のSrTiO₃膜のエッチング形状である。パターンの中にエッチング生成物が残渣として残っている。この残渣は5%のSF₆ガスを添加することにより、図6-5(b)に示すように完全に除去される。以下、SF₆ガス添加効果について詳しく述べる。図6-6は、Cl₂ガスにSF₆ガスを0~100%の範囲で添加した場合のSrTiO₃のエッチング速度を示す。SF₆濃度が10%付近でエッチング速度が最大になり、SF₆ガスが100%では、Cl₂ガス100%の場合の1/3以下に低下する。SF₆ガスのみによるエッチング速度が、Arガスのエッチング速度にほぼ等しいことから、揮発性の低い残留物ができているか、もしくは反応性イオンによりエッチングが進行しているのではなく、物理的スパッタリングによっている可能性が高い。

次に、SF₆ガス添加によるSrTiO₃エッチング速度の変化の機構を検討するため、ClラジカルおよびClイオンからの発光強度のSF₆ガス添加量依存性を調べた。その結果、ClラジカルおよびClイオンの発光強度は、エッチング速度の場合のようなSF₆ガス添加量10%付近にピークを持たず、SF₆添加量の増加とともに単調に減少することが分かった。従って、図6-6のようにSrTiO₃のエッチング速度がSF₆添加量10%で最大となる原因はClラジカルやClイオン量の増加によるものではないと考えられる。そこで、更にSrCl(396.1nm)、SrF(352.2nm)、TiF(389.4nm)、TiCl(419.2nm)からの発光についても調べた。その結果を図6-7に示す。SrCl、TiClからの発光強度はSF₆ガスの添加量の増大と共に急激に減少し、TiFの発光強度は増加傾向にある。また、SrFの発光は検出されなかった。それぞれの化学種は、発光強度と発生する化学種量に比例関係をもっているが、異なる化学種間で化学種量を定量比較することはできない。発光が確認された3つの化学種からの発光強度を仮に重ね合わせるとすると10%付近にピークをもつ形状になる。従って、SrTiO₃のエッチング過程においては、SrはClにより主にエッチングされ、

TiはClとFによって主にエッチングされていると推察される。

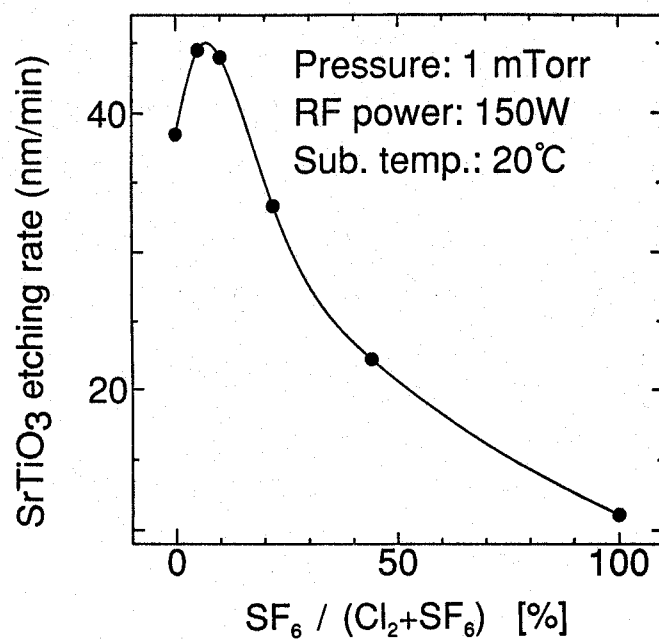


図 6 - 6 SrTiO₃膜エッチング速度のSF₆ガス添加量依存性

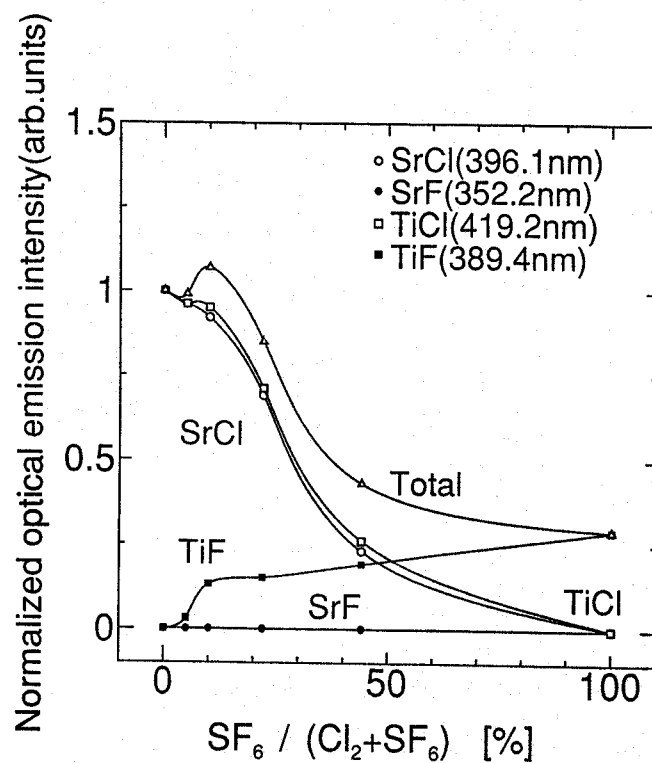


図 6 - 7 SrTiO₃膜エッチング中のSrCl, SrF, TiF, TiClに対する発光強度のSF₆ガス添加量依存性

6.3.2.3 基板温度依存性

図6-8は、 Cl_2 と SF_6 (5%)混合ガスおよびArガスに対するエッチング速度の基板温度依存性を示している。ハロゲンガスによるエッチングでは、基板温度の上昇に伴ってレートは増加するが、Arガスの場合は温度に対する依存性を持たず、エッチング速度もハロゲンガスの場合の1/2以下である。この結果は、ハロゲンガスによる SrTiO_3 のエッチングは化学反応の要因を含んでいることを示唆している。

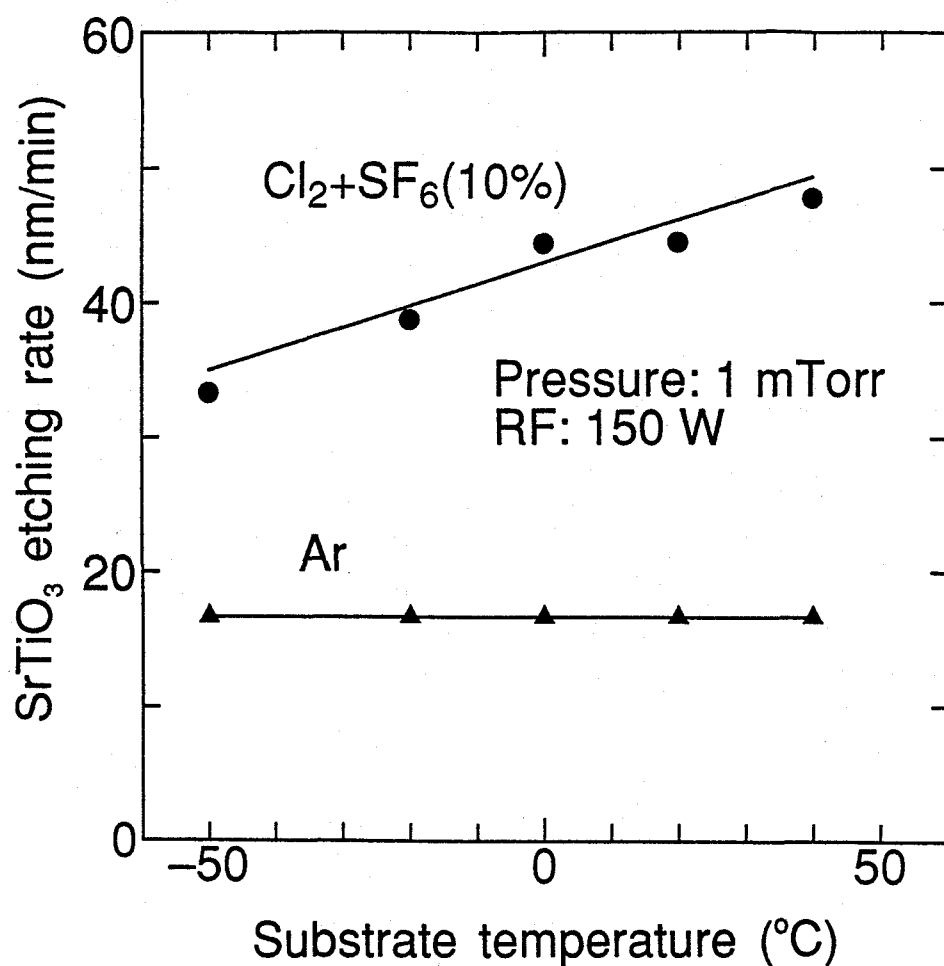


図6-8 SrTiO_3 膜エッチングレートの基板温度依存性
(5% SF_6 ガス添加 Cl_2 ガス、Arガス)

6.3.2.4 側壁膜の除去とパターンニング

図6-9 (a) は $\text{Cl}_2 + 5\% \text{SF}_6$ ガスを用いて SrTiO_3 膜のエッチングを施した後、 O_2 ガスでアッシングを行った時の形状を示す。前節で述べたように、揮発しにくい残渣を含んでいるために、反応生成物はレジスト側壁に付着しやすく、側壁の堆積膜が冠状に残る。しかし、側壁膜は、氷酢酸：硝酸：フッ酸を 40 : 20 : 2 の割合で混合した溶液に 5 秒程度浸すことにより、容易に除去することができる。実際のプロセスでは O_2 アッシングを行う前に溶液処理を行った方が望ましい。これは SrTiO_3 表面が、アッシング前にはレジストで覆われているため、溶液によるダメージを受けないからである。

溶液処理によって側壁膜を除去した後の SrTiO_3 膜の $0.6 \mu\text{m}$ パターンを図6-9 (b) に示す。

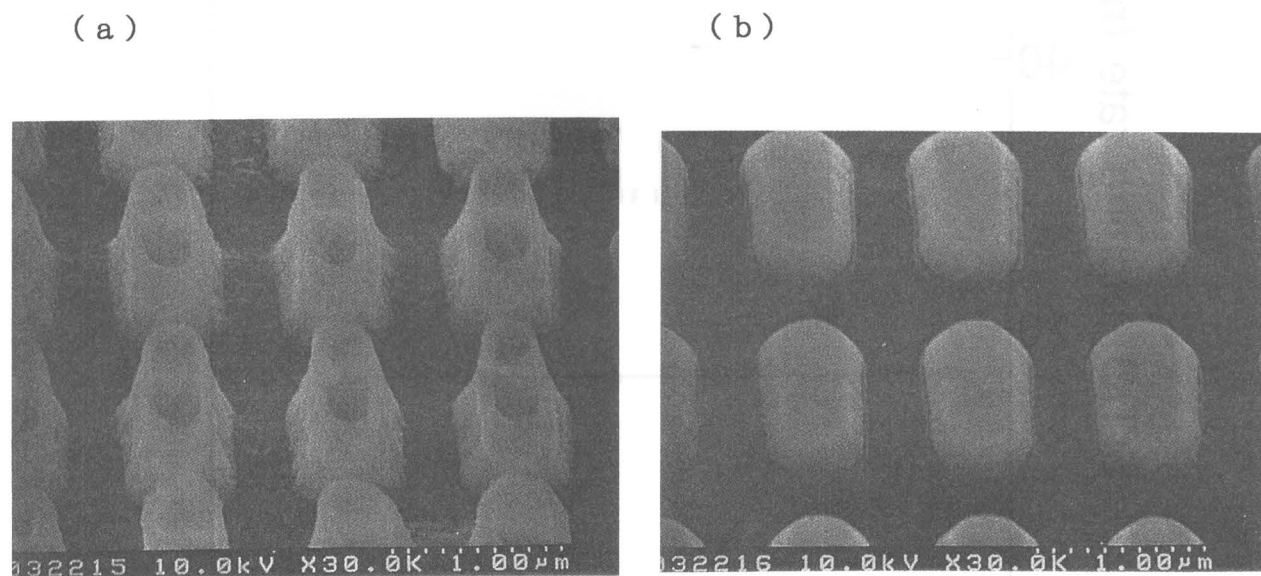


図6-9 SrTiO_3 膜のサブミクロンパターンのSEM写真
5% SF_6 添加 Cl_2 ガスエッチング後 (a) O_2 アッシング(3min)あるいは、
(b) $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{HF}=40:20:2$ 溶液処理(5sec)後、 O_2 アッシング処理(3min)
を行っている。

6. 4. Pt膜のエッチング

6. 4. 1. 実験条件

マスク材料として、第2章2節にて説明した3層レジスト（レジスト／SOG／有機膜）を用い、被エッチング材料として、Pt（50nm）／Ta（50nm）の2層膜を用いた。低圧力（ $\sim 10^{-8}$ Torr）放電により、イオン化効率を高めて、化学反応性の高いエッチングを行うために、ECR放電によるエッチングを用いた。装置構成は第2章2節に説明しているのと同じである。エッチングガスとしてCl₂ガスを用い、エッチングは表6-4に示す条件で行なった。

表6-4 Pt膜のエッチング条件

エッチャー	ECRトライエッチャー
エッチングガス	Cl ₂ , Ar
ガス圧力	0.3~10mTorr
マイクロ波パワー	300W
RFパワー	50W~250W
基板温度	-50℃~40℃

6. 4. 2 実験結果及び考察

6.4.2.1 エッチング速度及び側壁堆積膜のパラメーター依存性

図6-10にCl₂ガスを用いた場合のPt膜エッチングレートのRFパワー依存性を示す。RFパワーの増加に比例してPtエッチングレートも増加する。RFパワー250Wでは、125nmのレートが得られるが、50Wでは、エッチングレートが8nm程度しか得られず、それ以下のパワーでは、エッチングが極めて遅くなる。以上の結果から、エッチング速度は、RFパワーに強く依存し、一定以上のパワーで直線的に増加することがわかる。

図6-11にCl₂ガスを用いた場合のPt膜エッチングレートと側壁堆積膜厚のガス圧力依存性を示す。ここで扱う側壁堆積膜厚とは、エッチングにより、マスクのレジスト側壁に付着したPt化合物の厚みのことである。ガス圧力の増加につれて、エッチングレートも増加する傾向は見られる。一方、レジストの側壁

に付着する膜の厚みは、ガス圧力の高い方が薄くなる傾向にある。この結果から、 0.5 mTorr では、 100 nm 程度の側壁膜が付着しているのに対し、 5 mTorr では、 20 nm 程度しか付着していないことがわかる。

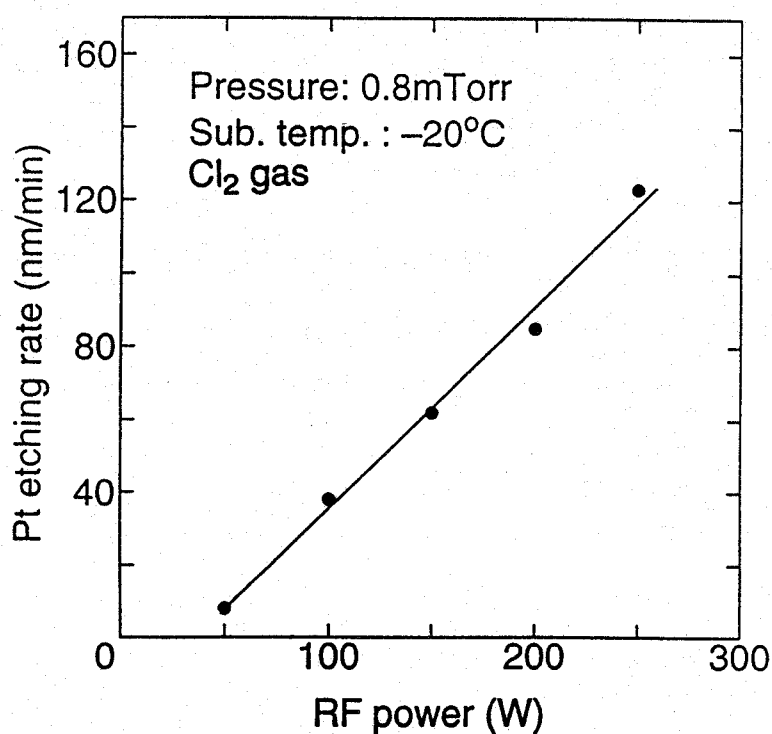


図 6 - 1 0 P t 膜エッチング速度の R F パワー依存性

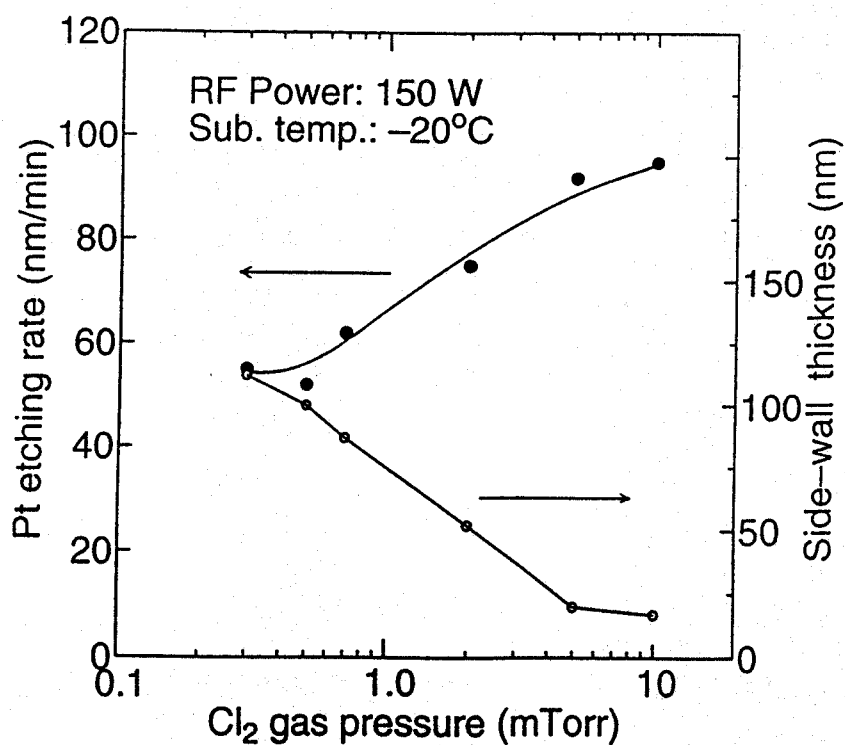


図 6 - 1 1 Cl_2 エッチングの場合の P t 膜エッチング速度および側壁堆積膜厚のガス圧力依存性

図 6-12 は、RF 入力 が 150 W の時の基板温度とエッチングレートの関係を示す。基板温度が高くなるにつれ、エッチングレートもゆっくり増加している。図 6-12 の場合には基板温度によらず、レジストの側壁に 50 nm ~ 70 nm の厚さの堆積膜が付着し、基板温度が低くなるにつれて、堆積膜は裾広がりの形状で付着する傾向がある。

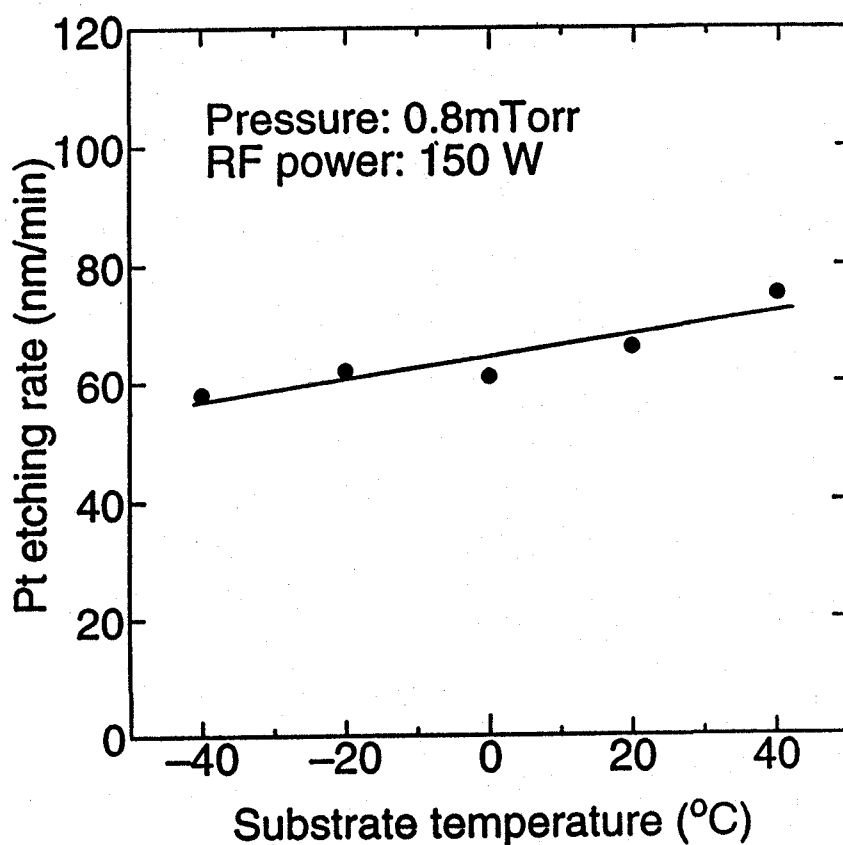


図 6-12 RF 入力 が 150 W の時の基板温度とエッチングレートの関係

6.4.2.2 Cl₂ エッチングとArエッチングの比較

同一条件下でのCl₂ガスとArガスのエッチング特性を比較した結果を表6-5に示す。ただし、エッチングガスの種類により自己バイアスが若干異なるため完全に同一条件とはいえないが、結果には本質的な影響を与えないと考えられる。Ptのエッチング速度は、Cl₂ガスの方がArガスに比べて4.4倍速く、酸化膜に対してはCl₂ガスの方が1.16倍程度速いことがわかる。また、酸化膜に対する選択比は、Cl₂で1.74、Arで0.46であり、Cl₂ガスの方が3.8倍大きいことになる。

レジストの側壁に付着している堆積膜は、Arガスの場合には、スパッタリングされたPtがそのまま付着しているが、Cl₂の場合にはPtの塩化物が付着している。側壁堆積膜の膜厚は、Arエッチングではガス圧力にあまり依存せず、80nm程度付着するが、Cl₂エッチングの時には、前節で述べたように、エッチング時のガス圧力を高くすることによって薄くできる。

表6-5 Cl₂とArガスによるPtエッチングの比較

ガス	Ptエッチングレート (nm/min)	選択比 (Pt/SiO ₂)
Cl ₂	61 [4.4]	1.74 [3.8]
Ar	14 [1.0]	0.46 [1.0]

[] 内はArガスのエッチングレートを1.0とした場合の比率

6.4.2.3 側壁膜堆積の除去

比較的高い圧力(5mTorr)でCl₂エッチングを行うと、側壁膜の厚みを20nm程度に抑えることができる。しかし、Pt膜エッチング後、O₂プラズマアッシング処理を行っても、図6-13に示すように側壁堆積膜のみが王冠状に残る。これは、レジスト部分がアッシング処理にて容易に除去されるが、その周囲に付着していたPt塩化物から成る側壁堆積膜は除去されなかったために生じた。この側壁堆積膜は溶液処理では除去できないため、ブラシースクラバー法によって機械的に除去した。この場合、側壁が厚いと除去の跡形が残るが、20nm程度に薄くなっていると跡形を残さず除去できる。図6-14は、側壁堆積膜を

完全に除去して得られたPt電極膜のSEM写真を示す。

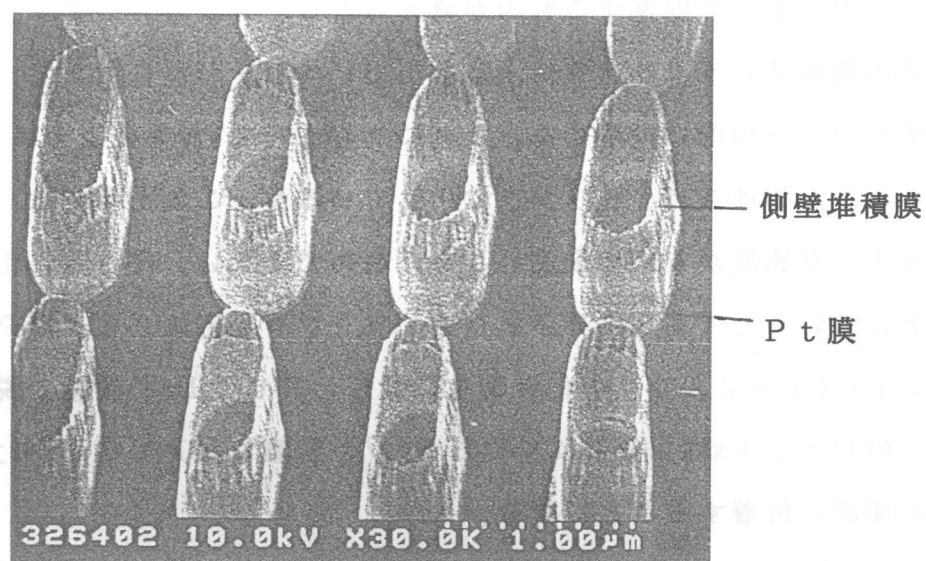


図6-13 Pt膜エッチング後O₂アッシングした形状

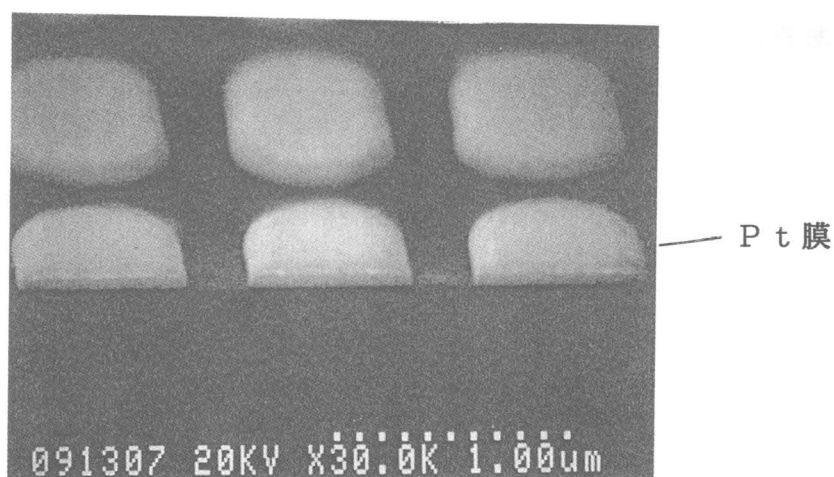


図6-14 Pt側壁膜除去後のパターン（ブラシスクラブ処理後）

6.4.3. 考察

Ptのエッチング反応には、化学的に反応が促進するものと、物理的スパッタリングによって促進するものが考えられる。Arガスのエッチングの場合は、後者の物理スパッタリングによるもので、エッチングされたPtはレジスト側面やチャンバー内壁に付着する。これに対し、Cl₂ガスによるエッチングの場合は、もちろん物理スパッタリングは生じているが、これだけでは、Arガスよりもエッチング速度が4.4倍速いことは説明できない。従って、化学的反応がサポートしていると考えられる。Ptのエッチング反応は、ClがPtと反応してPtCl_x (x = 2, 4) の化合物を形成し、PtCl_xの状態 で脱離する。しかし、このPtCl_xは揮発しにくいため¹⁴⁾、脱離したPtCl_xも大部分が、レジストの側面に付着することになる。

このようにPt膜の微細加工においては、側壁堆積膜が半導体デバイス製造上、大きな問題である。現在のところ、側壁堆積膜はブラシ-スクラブ等のメカニカル処理によって除去し、試作デバイスの評価はできるレベルにある。

今後の課題として、付着膜の生じないエッチングプロセスを開発することが必要である。

6. 5 まとめ

高集積DRAMのキャパシタ誘電率膜材料として有望視されている SrTiO_3 および電極用Pt膜の微細加工技術について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) キャパシタアレイの寄生容量を見積った結果、 SrTiO_3 キャパシタをそれぞれ分離して配置しなければならないことが示され、 SrTiO_3 膜微細加工の必要性を明らかにした。

(2) 低圧力下で高密度プラズマを形成できるECR放電を用いると、キャパシタ用 SrTiO_3 膜は $\text{Cl}_2 + \text{SF}_6$ ガスエッチングによって、電極用Pt膜は Cl_2 ガスエッチングによって、サブミクロンレベルの加工が可能なことを示した。

(3) $\text{Cl}_2 + \text{SF}_6$ ガスによる SrTiO_3 のエッチングでは、 SrCl 、 TiCl 、 TiF の反応種ができ、化学的に反応が進んでいる。

(4) SrTiO_3 と、Ptはいずれも揮発性の低い反応生成物ができるため、エッチング後側壁堆積膜が残る。この側壁堆積膜は、微細加工上障害となるが、溶液処理や機械的ブラシ-スクラブ処理を用いることにより、加工形状に損傷を与えずに除去できた。

参考文献

- [1] L. H. Parker and A. F. Tasch: IEEE Circuit Devices Mag.1 (1990)17.
- [2] K. Koyama et al., IEDM Tech. Dig., (1991) 823.
- [3] T. Eimoto et al., IEDM Tech. Dig., (1993) 631.
- [4] Y. Ohno et al., Symp. VLSI Tech. Proc., (1994) 149.
- [5] J. F. Scott et al., J. Appl. Phys. 64, (1988) 787.
- [6] D. Bondurant and F. Gnadinger, IEEE Spectrum July, (1989) 30.
- [7] T. Katayama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2189.
- [8] T. Sakuma et al., Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 2431.
- [9] S. Yamamichi et al., J. Appl. Phys. 30 (1991) 2193.
- [10] M. R. Poor et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 200, (1991) 211.
- [11] 青木 他: 第52回応用物理学会学術講演会予稿集 9p-ZF-17 (1991) 517.
- [12] H.Aoki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 376.
- [13] O.Almen and G.Bruce, Trans. 8th Nat. Vac. Symp., 1961, Pergamon Press, Oxford, 1962, p.245
- [14] D.R.Lide: Handbook of Chemistry and Physics, 72nd ed., Chap.4 (CRC Press, Boston, 1991)

第 7 章 結論

半導体集積回路に用いられる配線用 Al 膜を室温以下の低温でドライエッチングする技術について検討した。エッチング後の Al 配線の信頼性に影響するアフターコロージョンの原因を追求するため昇温脱離分析法 (TDS) を用いてエッチング残渣を分析し、アフターコロージョンの機構、防止策など数多くの知見を得た。また、高誘電率薄膜である SrTiO_3 膜とその電極層として用いる Pt 薄膜のドライエッチング技術について検討を行った。以下に、第 2 章から第 6 章で得られた結果を要約して本論文の結論とする。

第 2 章では、 $0.2\ \mu\text{m}$ レベルの Al 配線の微細加工を目指して、寸法精度の高い微細加工技術を実現するため、 SiO_2 をマスクに用いて室温以下の低温でのドライエッチング技術について検討した。以下にその結果をまとめる。

[1] レジストの分解生成物により Al 側壁保護をしてサイドエッチングを抑制する従来技術に対し、側壁保護膜のできない SiO_2 をマスクに用いても、エッチング時の基板温度を摂氏零度以下に冷却することにより、加工寸法を高精度に制御できることを明らかにした。

[2] 従来のレジストマスクに比べ、 SiO_2 マスクは、エッチングに対するマスク耐性が高い。

[3] 従来のレジストマスクを用いたエッチングに比べ、 SiO_2 マスクを用いて炭素を含まないプラズマ中でエッチングすると、C-O 結合が形成されないため下地酸化膜との選択比を向上できる。

[4] 段差部分の Al 配線加工に用いられている三層レジストマスクプロセスにおいて問題となっている側壁堆積膜は、 SiO_2 マスクを併用することによって解消できることを明らかにした。

[5] SiO_2 マスクを用いた低温エッチングにより、水洗後発生するコロージョン（腐食）を抑制できることを明らかにした。

[6] 従来のレジストマスクに比べて、 SiO_2 マスクはマスクアスペクト比を小さくできるので、マイクロローディング効果を抑制できる。また、エッチング温度を低下することによって、より一層マイクロローディング効果が抑制できる。

[7] SiO_2 マスクを用いた低温 (-30°C) エッチングプロセスにより、下地段差が $0.8\ \mu\text{m}$ ある基板上に、 $0.2\ \mu\text{m}$ 幅の Al 配線ラインを $0.05\ \mu\text{m}$ 以下の寸法シフト量で加工できることを明らかにした。

第3章では、低温エッチングで Al エッチング速度が上昇するという実験結果を説明するため、基板温度をパラメータとして表面反応をモデル化し、エッチング速度のシミュレーションを行った。低温でのエッチング機構に対してクラスターモデルを提案し、実験事実を説明した。以下にその結果をまとめる。

[1] Al のエッチング速度は、低温 (-30°C 以下) かつ、比較的高い圧力 ($30\ \text{mTorr}$) において室温の場合より大きくなる。

[2] Al 表面への Cl_2 の吸着位置には、物理吸着する表面位置と化学吸着する副表面位置の2種類がある。ガス圧力が小さく温度の高い室温付近では、 Cl_2 はエネルギー的に安定な副表面位置に化学吸着し、物理吸着は生じない。一方、圧力が高く基板温度が低い場合は、エネルギー的に不安定な表面位置にも Cl_2 が物理吸着する。

[3] お互いに孤立している Cl_2 の着脱を考える単一格子点近似モデルでは、低温におけるエッチングレートの増大を説明できない。

[4] 隣接格子点上に吸着した Cl_2 同士が、Van der Waals力により凝縮して2次元クラスターを形成するというモデルを仮定すると、低温におけるエッチング速度の増加が説明できることが分かった。すはわち、基板温度の低下に伴うエッチング速度の増大は、表面位置に物理吸着した Cl_2 が2次元クラスターを作り、イオンアシスト化学反応やイオンアシスト脱離反応に支援される結果であるとして説明できる。

第4章では、配線用Al合金膜のドライエッチング後コロージョン（腐食）を引き起こす微量残留塩素は、昇温脱離分析法を用いて分析できることを明らかにし、Al表面の塩素の吸着状態とコロージョンの関係について検討した。以下のことが明らかになった。

[1] Al膜を低温でドライエッチングした後、水洗を行うとアフターコロージョン（腐食）を抑制できる。

[2] 昇温脱離分析法を用いて、水洗後もAl膜に残留する微量塩素を分析し、残留物からの脱離種AlCl ($m/e=62$)がアフターコロージョンと相関関係がある。

[3] 結晶粒径の異なるAl基板を用いて、脱離するAlClのピーク強度を比較した結果、Alの結晶粒界にトラップされた残留塩素が、アフターコロージョンの原因の一つであり、低温エッチングでは、結晶粒界の促進エッチングが小さく、トラップされる塩素量が少ないため、アフターコロージョンが抑制されられる。

第5章では、従来の分析技術では不可能であったサブミクロンレベルのスルーホール内部の残留物を、昇温脱離分析法を用いて初めて分析すると共にし、残渣の量とコンタクト電気抵抗との相関関係について検討した。以下にその成果をまとめる。

[1] 酸化膜にCHF₃、CF₄系エッチングによりスルーホールを形成した場合、昇温脱離分析によってホール内部から蒸発脱離する化学種は主にAlFで、その他AlClも観測される。AlFの昇温脱離スペクトルに見られる500℃近辺の鋭いピークがF系の汚染物からの脱離種である。

[2] スルーホールのオーバーエッチング量が増加すると共に、下地のAlがエッチングされ、ホール内における残留汚染物（AlF）が増加する。また、AlFの昇温脱離スペクトルピーク強度は、ホールが深くなると共に増大し、開口径が大きくなると共に減少する。

[3] 汚染物（AlF）は、ホールの側壁部分に吸着するような形でホール内部に蓄積されている。

[4] スルーホールをArスパッタリングによってクリーニング処理した後、ホールの底部に残留する堆積物の量が少なくなるとコンタクト抵抗が低くなる傾向

がある。

第6章では、小さい電極面積で大容量のキャパシターとして有望視されている高誘電率材料 SrTiO_3 薄膜および、その電極層材料として有望視されているPt薄膜の微細加工技術について検討した。その結果以下のことが明らかになった。

[1] 微細キャパシタの2次元アレイの寄生容量を計算した結果、 SrTiO_3 キャパシタは寄生容量が大きく、それぞれ分離するための微細加工が必要である。

[2] 低圧力下で高密度のプラズマを生成できるECR放電を用いると、キャパシタ用 SrTiO_3 膜及び電極層用Pt膜のサブミクロンレベルの加工ができる。

[3] SrTiO_3 膜を Cl_2 エッチングした場合に生じるエッチング残渣は、 SF_6 ガスを添加することによって除去できる。

[4] SrTiO_3 のエッチング反応について調べ、 $\text{Cl}_2 + \text{SF}_6$ ガスによるエッチングでは、 SrCl 、 TiCl 、 TiF の反応種を形成し、化学的に反応が進んでいる。その際、側壁に堆積膜が残るが、フッ酸、硝酸、酢酸の混合液にて除去できる。

[5] Pt膜を Cl_2 プラズマでエッチングした後側壁に残る堆積膜は、化学的除去は困難であるが、機械的ブラシスクラブ法を用いれば、加工形状にダメージを与えずに除去できる。

本論文で述べた配線用Al膜および容量用高誘電率膜の微細加工技術と、微量または微小領域の残留物分析技術は、次世代の超高集積回路デバイスを研究開発する上で有効であることを明らかにした。

謝 辞

本研究の遂行および論文の作成にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました、大阪大学工学部 教授 白藤純嗣博士、教授 平木昭夫博士、教授 佐々木孝友博士、教授 青木亮三博士に深く感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり御指導、御助言を賜りました、大阪大学工学部 教授 山中龍彦博士、教授 松浦慶士博士、教授 熊谷貞俊博士、教授 村上吉繁博士、教授 辻毅一郎博士、教授 小牧省三博士、教授 加藤義章博士、教授 黒田英三博士、教授 中島尚男博士に厚く感謝致します。

また、本研究の機会を与えて頂くと同時に、絶えざる御指導と御鞭撻を賜りましたNEC（日本電気株式会社）ULSIデバイス開発研究所所長 鴨志田元孝博士、マイクロエレクトロニクス研究所所長 渡辺久恒博士、所長代理 小川正毅博士、主席研究員 岡林秀和博士に深く感謝致します。

また、日常有益な御助言と多大な協力を頂きました、NEC ULSIデバイス開発研究所部長 遠藤伸裕博士、部長 石谷明彦博士、部長 吉川公磨博士、課長 井川英治博士、課長 青砥なほみ博士、主任 菊田邦子氏、主任 渡辺啓仁博士、主任 羽根正巳氏、山道新太郎氏、橋本敏己氏、マイクロエレクトロニクス研究所 部長 西山岩男博士、課長 最上徹氏、主任 寺岡有殿博士、主任 竹内潔博士、斎藤忍氏、基礎研究所 主任 佐久間敏幸氏に感謝致します。また、表面反応の理論計算に関しては、北海道工業大学（元NEC）の内田尚志博士に多大な御協力を頂きました。

本研究は、これら多くの方々の御指導と御助言により達成されたものであり、ここに心より厚くお礼申し上げます。

研究業績

(論文)

- 1) H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nishiyama:
Jpn.J.Appl.Phys.30(1991)1567
"After-Corrosion Suppression Using Low-Temperature Al-Si-Cu Etching"
- 2) H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nishiyama:
Jpn.J.Appl.Phys.31(1992)2041
"Dependence of Residual Chlorine Amount on Al Grain Size"
- 3) H.Aoki, T.Hashimoto, E.Ikawa and T.Kikkawa:
Jpn.J.Appl.Phys.31(1992)4376
"Low-Temperature Etching of $0.2\mu\text{m}$ Al Patterns Using a SiO_2 Mask"
- 4) H.Aoki, K.Takeutci, T.Hashimoto, E.Ikawa, T.Sakuma and T.Kikkawa:
Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)376
"Study of Submicron SrTiO_3 Patterning"
- 5) H.Aoki, M.Nakamori, N.Aoto and E.Ikawa:
Jpn.J.Appl.Phys.33(1994)5686
"Wafer Process using Electrolysis Ionized Water"
- 6) H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nishiyama:
J.Vac.Sci.Tecnol.A 13(1), Jan/Feb (1995)42
"Direct Analysis of Contamination in Sub-micron Contact-Holes by Thermal Desorption Spectroscopy"

7) T.Kikkawa, H.Aoki, E.Ikawa and J.Drynan:

IEEE Trans on Electron Devices 40(1993)296

"A quarter-micron TiN/Al-Si-Cu/TiN/Al-Si-Cu/TiN/Ti Multilayer Structure"

8) T.Kikkawa, K.Kikuta, K.Tsunenari, K.Ohto, H.Aoki, J.Drynan, N.Kasai,

T.Kunio: Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)338

"Quarter-micron Interconnection Technologies for 256Mbit DRAMs"

9) T.Uchida, H.Aoki, M.Hane, S.Hasegawa and E.Ikawa

Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)6095

"A Model for Al Etch-rate Enhancement at Low-Temperatures"

(本論文に関する学会発表)

1) 「低温エッチングによる Al-Si-Cu のアフターコロージョン抑制効果」

第51回応用物理学会学術講演会 26a-ZF-6 (1990) 460

青木秀充、井川英治、橋本敏己、吉川公麿

2) 「After-Corrosion Suppression Using Low-Temperature Al-Si-Cu Etching」

DENKIGAKKAI 12th Symposium on Dry Process (1990) 141

H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nisiyama

3) 「昇温脱離法の半導体プロセス評価への応用」

第38回応用物理学関係連合講演会 28p-Zc-9 (1991) 501

西山岩男、寺岡有殿、青木秀充、渡嘉敷健、井川英治、吉川公麿

4) 「Al-Si-Cu/Cl₂系ECRエッチング基板における洗浄効果の昇温脱

離による評価」 第38回応用物理学関係連合講演会 28p-Zc-10 (1991) 502

寺岡有殿、西山岩男、青木秀充、井川英治、吉川公麿

- 5) 「Direct Analysis for the Contamination in Contact-Holes after Dry Etching using Thermal Desorption Spectroscopy」
Int. Conf. on Solid-State Devices and Materials (1991) 562
H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka and I.Nishiyama
- 6) 「昇温脱離法によるコンタクトホール内不純物分析」
第52回応用物理学会学術講演会 9a-ZF-10 (1991) 510
寺岡有殿、西山岩男、青木秀充、井川英治、吉川公麿
- 7) 「The Dependence of Residual Chlorine Amount on Al Grain Size」
DENKIGAKKAI 13th Symposium on Dry Process (1991) 123
H.Aoki, E.Ikawa, T.Kikkawa, Y.Teraoka, I.Nishiyama
- 8) 「A quarter-micron interconnection technology using Al-Si-Cu/TiN alternated layers」 IEEE Int. Electron Devices Meeting (1991) 281
T.Kikkawa, H.Aoki, E.Ikawa and J.Drynan
- 9) 「ECR放電によるPtドライエッチング」
第52回応用物理学会学術講演会 9p-ZF-17 (1991) 516
青木秀充、橋本敏己、井川英治、吉川公麿、佐久間敏幸、宮坂洋一
- 10) 「A Stacked Capacitor with $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ for 256M DRAM」
IEEE Int. Electron Devices Meeting (1991) 823
K.Koyama, T.Sakuma, S.Yamamichi, H.Watanabe, H.Aoki, S.Ohya,
Y.Miyasaka and T.Kikkawa:
- 11) 「0.2 μm Low-Temperature Al Etching Using a SiO_2 Mask」
Int. MicroProcess Conference (1992) 144
H.Aoki, T.Hashimoto, E.Ikawa and T.Kikkawa

- 1 2) 「Study of Submicron SrTiO₃ Patterning by reactive ion etching with Cl₂ and SF₆」

Int. Conf on Solid State Devices and Materials (1992) 554

H.Aoki, T.Hashimoto, E.Ikawa, T.Sakuma and T.Kikkawa

- 1 3) 「SrTiO₃膜の微細加工技術」

第53回応用物理学会学術講演会 17p-ZV-4 (1992) 390

橋本敏己、青木秀充、井川英治、吉川公麿、山道新太郎、佐久間敏幸、
宮坂洋一

- 1 4) 「基板温度制御によるメタルのドライエッチング」

第40回応用物理学関係連合講演会 30p-X-5 (1993) 1354

青木秀充、木下啓蔵、内田尚志、井川英治

- 1 5) 「A model for Al Etch-rate Enhancement at Low-Temperatures」

Int. MicroProcess Conference (1993)

T.Uchida, H.Aoki, M.Hane, S.Hasegawa and E.Ikawa

その他 学会、講演会発表

- 1) 「超薄膜SOI-p-chMOSFETの作製と評価」
第35回応用物理学関係連合講演会 29a-M-5 (1988) 613
最上徹、青木秀充、波田光博、岡林秀和
- 2) 「0.1 μm ゲート長薄膜SOIMOSFETの特性シミュレーション」
第36回応用物理学関係連合講演会 1a-PC-17 (1989) 664
青木秀充、最上徹、岡林秀和
- 3) 「Device Simulation of 0.1 μm Gate-Length 77K Operated Ultra-Thin Film SOI-MOSFETs」 1989 IEEE SOS/SOI TECHNOLOGY CONFERENCE (1989) 141
H.Aoki, H.Okabayashi and T.Mogami
- 4) 「サブミクロンAl配線のエレクトロンマイグレーション」
第51回応用物理学会学術講演会 27a-E-10 (1990) 592
吉川公麿、青木秀充、橋本敏己、井川英治
- 5) 「Al-Ge Reflow Sputtering for Submicron-Contact-Hole Filling」
Inter. VLSI Multilevel Interconnection Conference (1991) 163
K.Kikita, T.Kikkawa and H.Aoki
- 6) 「0.25 μm Contact-hole filling by Al-Ge Reflow Sputtering」
1991 IEEE Symposium on VLSI Technology (1991) 35
K.Kikuta, T.Kikkawa and H.Aoki
- 7) 「Al₂O₃を用いたセルフアラインコンタクト」
第53回応用物理学会学術講演会 17p-ZR-16 (1992) 649
深瀬匡、波田博光、青木秀充、斎藤忍、國尾武光

- 8) 「コンタクトホール底Si表面の自然酸化膜のTDS観測」
第53回応用物理学学会学術講演会 17p-ZP-8 (1992) 628
中森雅治、寺岡有殿、青砥なほみ、青木秀充、西山岩男、井川英治、吉川公麿
- 9) 「A Margin-free Contact Process using an Al_2O_3 Etch-stop Layer for High Density Devices」
IEEE Int Electron Devices Meeting (1992) 837
T.Fukase, H.Hada H.Aoki and T.Kunio
- 10) 「エコロジーを考えたイオン水によるウエハープロセス」
第40回応用物理学関係連合講演会 31a-Q1-2 (1993) 369
青木秀充、中森雅治、青砥なほみ、井川英治
- 11) 「Ecologically-safe ionized water treatment for Wafer Processing」
1993 Symposium on VLSI Technology (1993) 107
H.Aoki, M.Nakamori, N.Aoto and E.Ikawa:
- 12) 「Wafer Process using Electrolysis Ionized Water」
1993 TECHNICAL PROC. on Semicon Japan (1993) 489
H.Aoki, M.Nakamori, N.Aoto and E.Ikawa
- 13) 「電解イオン水の基礎物性」
第41回応用物理学関係連合講演会 29a-ZQ-4 (1994) 707
小糸達也、青木秀充、豊田新
- 14) 「電解イオン水を用いた金属除去メカニズム」
第41回応用物理学関係連合講演会 29a-ZQ-5 (1994) 708
白水好美、青木秀充、森田信

- 1 5) 「Wafer Process using Electrolysis Ionized Water」
Symposium on UCS Technology (1994) 238
H.Aoki, Y.Shiramizu, K.Watamabe and M.Morita
- 1 6) 「Novel Electrolysis-Ionized Water Cleaning Technique for
the Chemical-Mechanical-Polishing (CMP) Precess」
1994 Symposium on VLSI Technology (1994) 79
H.Aoki, T.Nakajima, K.Kikuta and Y.Hayashi
- 1 7) 「電解イオン水による洗浄」
洗浄工学会研究会技術部会講演会 (1994)
青木秀充、豊田新、小糸達也、