

## 表面波励起プラズマによる中性水素原子生成とレジスタアッシングへの応用

|                |   |
|----------------|---|
| その他（別言語等）のタイトル | Neutral Hydrogen Atom Generation by Surface Wave Excitation Plasma and Its Application to Resist Ashing |
| 著者             | 福田 永, 田中 茂雄, 渡邊 幹夫, 佐藤 孝紀, 古川 雅一  |
| 雑誌名            | 室蘭工業大学紀要  |
| 巻              | 54  |
| ページ            | 29-35   |
| 発行年            | 2004-11   |
| URL            | <a href="http://hdl.handle.net/10258/62">http://hdl.handle.net/10258/62</a>                             |

## 表面波励起プラズマによる中性水素原子生成とレジスタアッシングへの応用

|                |   |
|----------------|---|
| その他（別言語等）のタイトル | Neutral Hydrogen Atom Generation by Surface Wave Excitation Plasma and Its Application to Resist Ashing |
| 著者             | 福田 永, 田中 茂雄, 渡邊 幹夫, 佐藤 孝紀, 古川 雅一  |
| 雑誌名            | 室蘭工業大学紀要  |
| 巻              | 54  |
| ページ            | 29-35   |
| 発行年            | 2004-11   |
| URL            | <a href="http://hdl.handle.net/10258/62">http://hdl.handle.net/10258/62</a>                             |

# 表面波励起プラズマによる中性水素原子生成と レジストアッシングへの応用

福田 永<sup>\*1</sup>, 田中 茂雄<sup>\*1</sup>, 渡邊 幹夫<sup>\*1</sup>, 佐藤 孝紀<sup>\*1</sup>, 古川 雅一<sup>\*2</sup>

## Neutral Hydrogen Atom Generation by Surface Wave Excitation Plasma and Its Application to Resist Ashing

Hisashi Fukuda, Shigeo Tanaka, Mikio Watanabe, Kohki Satoh, Masakazu Furukawa

(論文受理日 平成 16 年 8 月 25 日)

### Abstract

High density plasma is required for plasma processing in future ULSI fabrication. In this study, 2.45 GHz microwave of the TM<sub>01</sub> mode in the circular wave guide was introduced through a dielectric disk plate window for generation of excited surface wave plasma. A high dose ion implanted resist ashing is performed using this apparatus. In the temperature range of 60 to 150 °C, ashing rate for neutral hydrogen irradiation is higher than that of oxygen plasma. The results indicate that resist removal by hydrogen atoms is advantageous to enable to oxygen free and low temperature ashing

Keywords : Plasma processing , Silicon process technology , Ashing , Neutral hydrogen

### 1 はじめに

従来、半導体微細加工におけるレジスト除去工程は、酸素イオンによるアッシング(灰化)が用いられてきた<sup>(1)</sup>。しかし、高ドーズイオン注入したレジストは、上層に緻密な炭化層を形成し、アッシング速度を低下させる。また、その緻密になった炭化層の内部にできる揮発成分によりレジストが爆発することがある。さらに高濃度のドーパント(PやAs等)を含んだレジストは、アッシングにより酸化物を形成し残渣となる<sup>(2)</sup>。

従来の灰化に依らない方法、例えば水素による反応性イオンエッチング(RIE)によれば上記の問題は回避できるが、プラズマによる基板へのダメージが懸念される。本研究では、低プラズマダメージの特性を有する表面波プラズマを用いた中性原子によるレジスト除去を試み、酸素アッシングに対する優位性を検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 中性原子発生装置

図1に今回開発した中性原子発生装置の外観を示す。

\*1 電気電子工学科

\*2 地域共同研究開発センター



図1 中性原子発生装置の外観

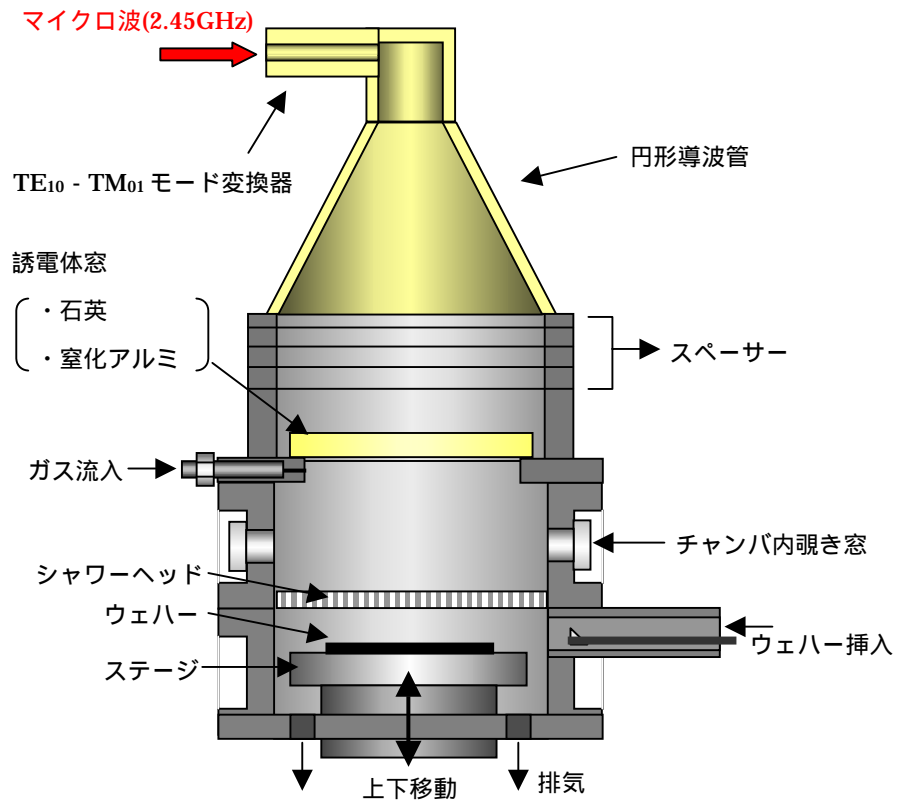


図2 反応炉の概略図

図 2 に示すように、マイクロ波導入部分は、2.45GHz のマイクロ波を 12 インチ径 (300mm) 試料全体に均一に照射できるように導波管をテーパ (コーン) 構造にしている<sup>(3)</sup>。また、本装置には高誘電体 (石英および AlN など) 窓材が用いられており、反応チャンバーと導波部を分離させている。さらに本装置は、マイクロ波励起により TM01 モードの表面波プラズマが発生するように設計している。高誘電体窓材を使用する理由は、誘電体窓材表面上の限られた空間においてのみ高密度プラズマが発生できるようにするためである<sup>(4,5)</sup>。プラズマは窓に対し垂軸方向で指数関数的に減衰する (図 3)。一方、中性原子は寿命が長いので長距離拡散する。それゆえ中性原子のみ基板に照射できる。さらに、プラズマ発光モードに回転を与え、投入電力に対しプラズマ密度が比例して増加するようにマイクロ波導入部に改良を施した。本装置の特徴は、(1) 無磁場であるため、高密度で電子温度が低いプラズマが発生する。(2) 2.45GHz のマイクロ波を使用しているので従来装置との整合性が良い。(3) 構造が単純で加工コストも低い。(4) 高誘電体窓材等の新材料を積極的に導入している。(5) 反応ガスを切り替えることにより、表面清浄化、エッチング、酸化、窒化、高誘電体薄膜形成など幅広い半導体プロセスに応用できる。これまでレジストアッシング工程への適用可能性について検討を行ってきた。次節に具体的な実施例を示す。

## 2.2 レジストアッシング評価

本研究では、最初、シリコンウェハに化学的処理 (RCA 洗浄) を施し、ウェハ表面を清浄化した。続いてスピン塗布法により厚さ 3.4  $\mu\text{m}$  のフォトレジストを堆積した。イオン注入のないレジストにはノボラック樹脂を主成分とする OFPR-800 を使用した。その後、ウェハを 200 でベークし、表面波プラズマにて酸素および水素雰囲気中でのアッシングを行った。表 1 にアッシング条件を示す。アッシングは、8 インチウエハを用い、チャンバー内圧力 133Pa、マイクロ波投入電力 3.0kW、ガス流量 1~5slm とした。アッシング前後でのレジスト膜厚は、5  $\mu\text{m}$  径のダイヤモンドを触針にもつ表面粗さ計 (MITSUTOYO surfstest FV600) を用いて計測した (図 4)。一方、イオン注入されたレジストには同様のポリマーを主成分とする TSMRIP-1800 を用いた。表 2 にイオン注入したレ

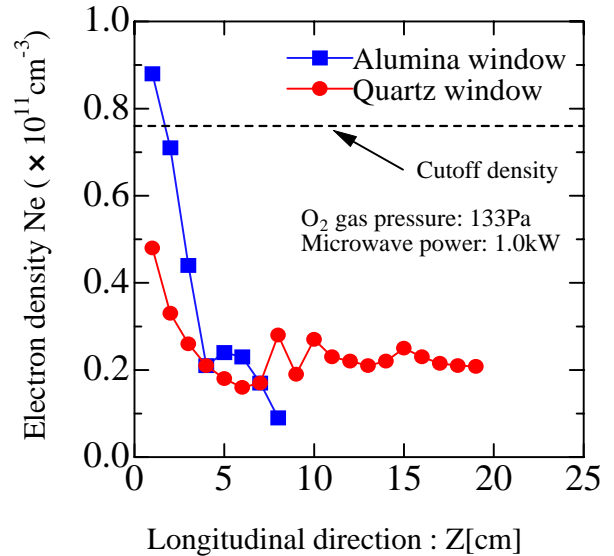


図 3 電子密度の軸方向減衰過程

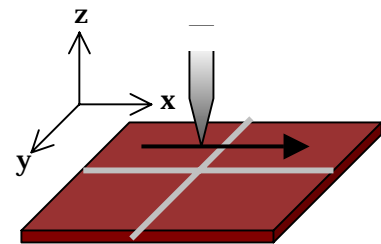


図 4 表面粗さ計による測定方法

ジストのアッシング条件を示す。アッシングを行った後のシリコンウェハ表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

## 3 実験結果

最初、酸素原子によるアッシングを試みた。8 インチ (200mm) ウェハのレジスト膜厚面内均一性を、ウェハエッジより 10mm 離れた 4 点と中央一点の計 5 点について測定した。酸素及び水素の平均アッシングレートは 0.974  $\mu\text{m}/\text{min}$  であった。最大値は 0.995  $\mu\text{m}/\text{min}$  で平均値から +2.2% の差、最小値は 0.960  $\mu\text{m}/\text{min}$  で平均値から -2.3% の差であり、ほぼ均一にレジストを除去できた。以上の結果から、酸素原子を用いたアッシングは、通常の酸素プラズマアッシングとほぼ同程度の特性を有していることが明らかとなった。

本研究では酸素原子および水素原子によるアッシングの優位性を調べるために、最初にイオン注入無しのレジスト (OFPR-800) 除去を試みた。次に高ドーズイオン注入レジストのアッシングも行った。それぞれの実験条件は表 1 および表 2 に示すとおりである。

表 1 イオン注入無しレジストの実験条件

|           |                 |
|-----------|-----------------|
| ウェハサイズ    | 1.5cm 角ウェハ      |
| ステージ温度    | 60 ~ 200 (20 刻) |
| レジスト      | OFPR-800        |
| ガス        | 酸素及び水素          |
| 誘電体窓材     | 石英及び AlN        |
| チャンバ内圧力   | 133 Pa          |
| ガス流量      | 1.0 slm         |
| マイクロ波投入電力 | 3.0 kW          |

表 2 高ドーズイオン注入レジストの実験条件

|           |             |
|-----------|-------------|
| ウェハサイズ    | 200 mm ウェハ  |
| ステージ温度    | 80          |
| レジスト      | TSMRIP-1800 |
| ガス        | 酸素及び水素      |
| 誘電体窓材     | 石英          |
| チャンバ内圧力   | 133 Pa      |
| ガス流量      | 1.0 slm     |
| マイクロ波投入電力 | 3.0 kW      |

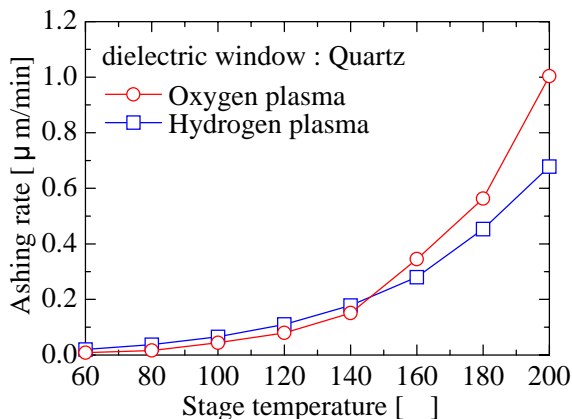


図 5 酸素及び水素のアッシングレート (石英板を使用)

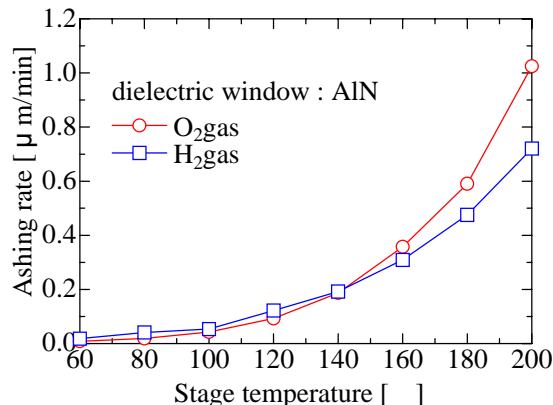


図 6 酸素及び水素のアッシングレート (AlN を使用)

図 5 および図 6 に示すように、基板 (ステージ) 温度の上昇に伴い、アッシングレートの増加が見られる。特に 150 以上では急激な増加が確認できる。高温領域では酸素原子によるアッシングレートが高いのに対し、140 ~ 145 で逆転し、低温領域では逆に水素によるアッシングレートの方が高くなる傾向を示す。今回、誘電体窓の材質の違いは顕著には見られなかった。

次にレジスト爆発が起こる 80 付近での低温領域を比較した。図 5 および図 6 を拡大したものを図 7 と図 8 に示す。全体的に誘電体窓に関わらず水素によるアッシングの方が酸素のものより 2 倍近く高くなっていることがわかる。

高ドーズイオン注入したレジストにおいては、変質層が硬質化するためレジストポリマーの結合破壊が非常に困難となる。一般に、高ドーズイオン注入レジストの硬度は通常のレジスト (イオン注入無し) の 4 ~ 5 倍であるといわれている。本研究の結果においては、酸素アッシングおよび水素アッシングの双方において、イオン注入したレジストのアッシングレートはイオン注入無しの場合に比べて 1/4 に低下していることが確認できた。従って、アッシングレートの低下はレジストの硬度に依存していることがわかる。さらに、低温部では水素原子によるアッシングの方が優位であることがわかった。

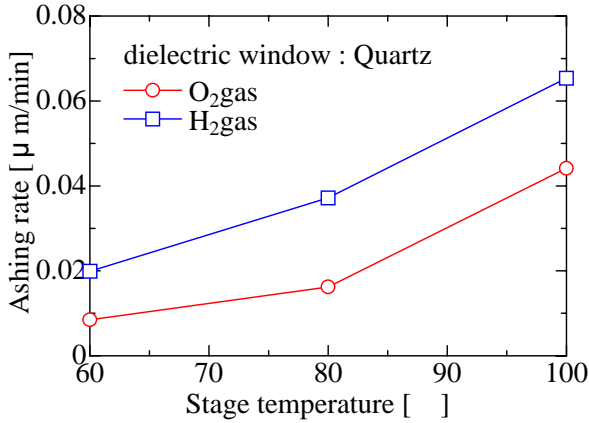


図7 図5の拡大図(低温領域)

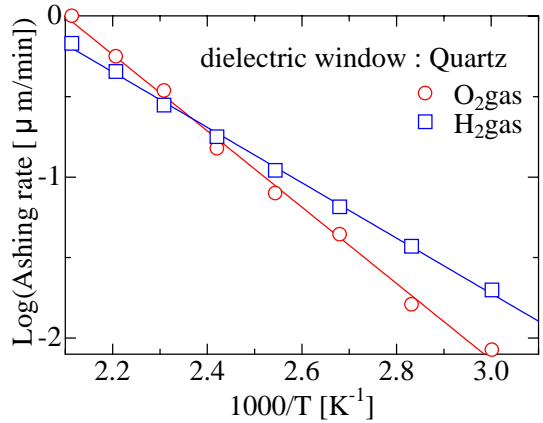


図9 図5のアレニウスプロット

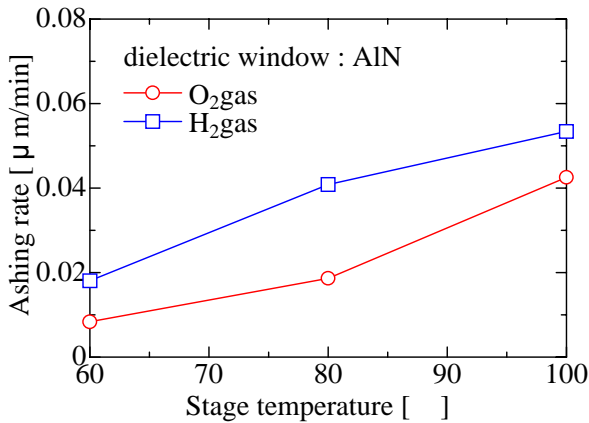


図8 図6の拡大図(低温領域)

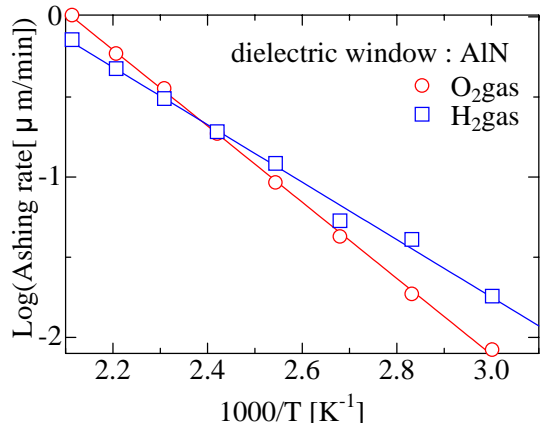


図10 図6のアレニウスプロット

レジスタアッシングレートの温度依存性より表面反応における活性化エネルギーを知ることができる。活性化エネルギーとは、反応物質が活性化状態に遷移するのに要するエネルギーと定義され、化学反応速度定数の温度変化を示すアレニウスの式の中に含まれる。アレニウスの式は以下の式(1)で表される<sup>(6)</sup>。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

ここで、 $k$  は速度定数、 $A$  は頻度因子(衝突,遷移など)、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

図5および図6におけるアッシングレート特性をアレニウスプロットしたものをそれぞれ図9と図10に示す。

誘電体窓材に関わらず、酸素原子によるアッシングでは活性化エネルギーは0.47eVとなり、一方、水素原子によるアッシングでは0.34~0.36eVとなった。基底状態の酸素原子 [O(<sup>3</sup>P)] 照射によるアッシングを行った他の報告では、反応の活性化エネルギーが0.50eVとほぼ同等の値が得られている<sup>(7)</sup>。これにより、本研究での反応種はイオンや活性ラジカルではなく、基底状態の酸素原子であると考えられる。一方、水素原子によるアッシングにおいても同等のエネルギーが得られていることから、レジスタアッシングの優占種が中性原子であることを意味している。水素による活性化エネルギーは酸素よりやや低い0.34eVとなった。この反応では、レジスタ材料を構成する炭素結合の分断および炭化水素生成エネルギーが反応に費やされると考えている。

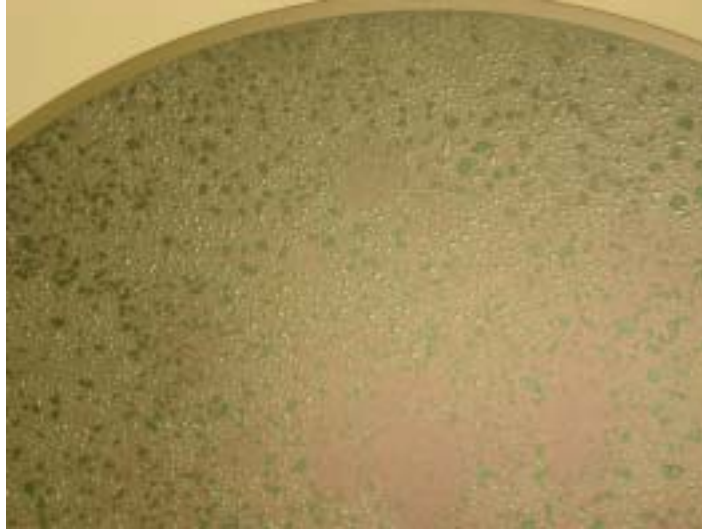


図 11 レジスト爆発したウエハ表面

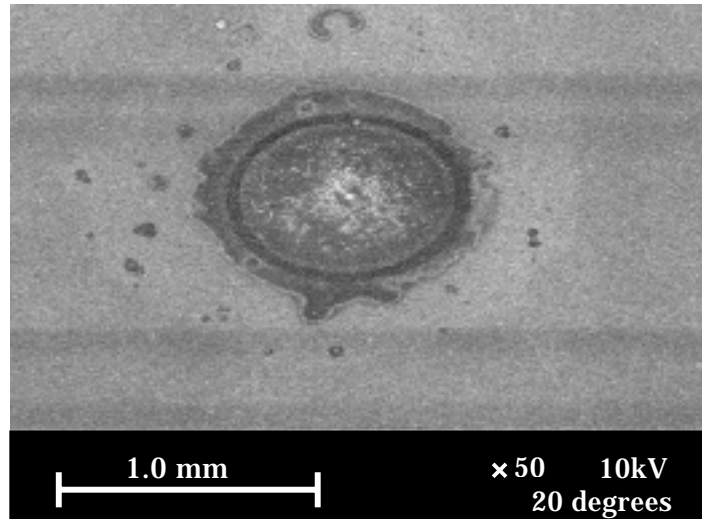


図 12 酸素原子によるアッシング後の表面 SEM 像

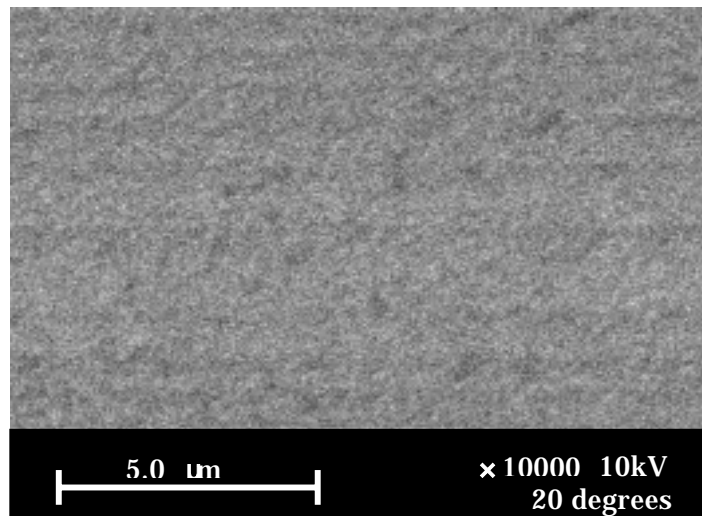


図 13 水素原子によるアッシング後の表面 SEM 像



基板を加熱した状態でアッシングレジストを除去しようとする、レジスト爆発という特異な現象が起こる<sup>(8-11)</sup>。このメカニズムは以下のように説明される。不純物が高濃度に導入されたレジスト表面は変質層となり、その直下には無変質層が残る。無変質層内には水分が存在し、その水分が加熱されることにより揮発し膨張し始める。変質層は緻密でガスを通さない構造をしているため、加熱膨張した揮発成分の圧力により、ついには変質層が破壊され飛び散る。これをレジスト爆発という。図 11 は、実際にレジスト爆発を起こしたウエ八表面の光学顕微鏡写真である。飛び散った変質層片はウエ八表面上のパーティクルとなり製造歩留りを低下させる。一方、除去できなかったレジストは残渣となる。

図 12 はレジストが残存している状態の SEM 像である。これを見ると直径 1mm 程度の大きな粒状の残留物がウエ八表面に点在して付着しているのがわかる。今回、イオン注入種がリン (P) イオンであるためリンを主成分とする酸化物 (リンガラス) を形成し、このような残留物が残ったと考えられる。その他に粒の周りが隆起しているのもわかる。これも同じように酸化物であると思われる。図 13 は水素原子によりエッチングし、レジストを剥離した状態の SEM 像である。これを見る限りウエ八上に残渣はなく、完全にレジストが還元除去されたといえる。

## 5 まとめと今後の方針

本研究は、表面波プラズマにより高密度中性原子を発生させ、それを用いて半導体プロセスのレジスト除去を試みた。従来、レジストの除去には、酸素イオンによる灰化 (アッシング) が用いられてきた。その一方で酸素アッシングによらない除去方法への要求が増している。その理由として、高ドーズイオン注入レジストの除去が困難であることがあげられる。高ドーズイオン注入によって、レジストパターン上層に形成された炭化層は緻密であり、アッシングレートを低下させる。また注入種であるリンやヒ素を含むため、酸素プラズマによるアッシングでは酸化物を形成し、残渣となる。

本研究では、レジストにはベースポリマーがノボラック樹脂のポジタイプレジストを使用し、アッシングレート、ウエ八面内均一性、アッシング

反応の活性化エネルギーについて調べた。その結果、アッシングレートは高温領域では酸素原子によるレートが高く、一方、レジスト爆発が起こる低温領域では水素原子の方が高かった。8 インチウエ八面内均一性は、 $\pm 2\%$ 程度に抑えられた。酸素原子による活性化エネルギーは 0.47eV となり、基底状態での酸素原子による反応であることが確認できた。一方、水素原子での活性化エネルギーは酸素よりやや低く 0.36eV 程度となった。酸素原子によるアッシングではレジスト残渣が確認され、一方、水素原子によるアッシングではそれが見られなかった。よって、水素原子によるレジスト除去の優位性が確認された。

今後は、表面波プラズマの特性をより深く調査し、付加価値の高い半導体プロセス、例えば化学気相成長による低温絶縁膜形成および絶縁体の微細加工等への応用展開を図る。

## 文献

- (1) 廣瀬 全孝 編著, 次世代 ULSI プロセス技術, リアライズ社刊 (2000), p.492-496
- (2) 品川 啓介, 小林 雅哉, 藤村 修三, 中村 守孝, 月刊 Semiconductor World, Vol.3 (1993), p.118-125
- (3) 古川 雅一, 福田 永, プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法 (特願 2003-35416)
- (4) 菅井 秀郎 編著, プラズマエレクトロニクス, オーム社刊 (2000) p.106-132
- (5) M. Furukawa, T. Koromogawa, K. Kamiyo, K. Shinagawa, K. Kawamura and H. Shindo, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) p.4905-4909
- (6) J. M. Cook and B. W. Benson, J. Electrochem. Soc. Vol.130 (1983) p.2459-2464
- (7) K. Shinagawa, H. Shindo, K. Kusaba, T. Koromogawa, J. Yamamoto and M. Furukawa, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.40, (2001) p.5856-5860
- (8) 福田 永, 古川 雅一, 飯島 徹, 平成 15 年産学連携学会第 1 回大会, 2003 年, 北海道大学, p.104-105.
- (9) 福田 永, 古川 雅一, 飯島 徹, 平成 15 年産学官技術移転フォーラム, 2003 年, ロイトン札幌, p. 49-51
- (10) 渡邊 幹夫, 田中 茂雄, 品川 啓介, 古川 雅一, 福田 永, 第 39 回応用物理学会北海道支部学術講演会, 2004 年, 北海道大学, p. 40
- (11) 田中 茂雄, 渡邊 幹夫, 佐藤 孝紀, 古川 雅一, 福田 永, 第 21 回プラズマプロセッシング研究会, 2004 年, 北海道大学, p. 262-263