CBrF₃ ガスを用いた Ta の反応性イオンエッチング

小澤 章*・小田 政利*・吉原 秀雄*

(受付1990年12月7日, 掲載決定1991年1月12日)

Reactive Ion Etching of Tantalum in CBrF₃ Plasma

Akira OZAWA, Masatoshi ODA and Hideo YOSHIHARA

(NTT LSI Laboratories, 3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa-Pref. 243-01, Japan)

(Received December 7, 1990; Accepted January 12, 1991)

The reactive ion etching of tantalum is investigated with CBrF₃ gas plasma. The undercutting strongly depends on the gas pressure, and large undercutting is observed in a high-pressure region. To minimize undercutting, we have studied the effects of carbon atoms including polymerization gas. Undercutting decreases with an increase of carbon in the etching gas. A 0.15 μm -wide tantalum pattern with a vertical sidewall is obtained by adjusting the carbon content. The formation of a tantalum pattern is simulated using the Monte Carlo method, taking into account the adsorption effects of polymerization gas.

1. 緒 言

近年, 半導体集積回路は高性能化の趨勢にあり, リソグラフィに対する諸要求が厳しくなっている. 露光光源に特性 X 線や SOR 光を用いる X 線リソグラフィは, その高解像性から, 極微細領域のパターン形成技術として注目されている. しかし, X 線リソグラフィでは, 従来のホトマスクと異なる構造の X 線マスクが必要であり, 高精度のマスク製造技術の確立が必須となる.

従来, X 線マスク吸収体として X 線阻止能が大きい Au が利用されてきたが¹⁻³⁾, 極微細領域のパターン形成に有効である反応性イオンエッチング (RIE) が適用できない等の問題がある. 筆者らは, RIE によるエッチングが可能で, X 線阻止能が高い, Ta を吸収体に用いて X 線マスク製造法の開発を進めてきた⁴⁾. Ta は Au と同程度の X 線阻止能を有する材料であるが, 十分なマスクコントラストを確保するためには, 吸収体の膜厚を 0.8 μm 以上にする必要がある. このため, 0.2 μm 以下の微細パターンを有するマスクを得るためには, アスペク

ト比 4 以上のパターンが形成できるエッチング技術が必要である. Ta のエッチングについては, 報告例が極めて少ない. SF₆ を用いたプラズマエッチングに関する報告例があるが⁵⁾, RIE 特性やパターン形状等については, ほとんど言及されていない.

筆者らは CBrF₃ を用いた Ta の RIE 特性を検討してきた. その結果, エッチングガス中に炭化水素を添加し, パタン側壁に保護膜を付着させながらエッチングを進めることにより, アンダーカットが非常に小さく, レジストパターンを忠実に反映できるエッチングを実現した. 本報告では, アンダーカットを中心に, Ta の RIE 特性, ガス中に含まれるカーボン量とアンダーカットの関係やパターン形状のシミュレーションについて述べる.

2. 実験方法

本実験に使用した RIE 装置の概要を Fig. 1 に示す. 本装置は, 直径 280 mm の SUS 製平行平板型電極を有し, 試料を配置する電極表面上のエッチングテーブルには, 石英ガラス及びカーボンの 2 種類を用いた. エッチングガスとしては, Si の RIE でアンダーカットの小さいことが報告されている⁶⁾ CBrF₃ (Bromo-Trifluoro-

* NTT LSI 研究所 (〒243-01 神奈川県厚木市森の里若宮3-1)

Fig. 1 Schematic diagram of the reactive ion etching system.

Methane) を用いた。エッチングサンプルとしては、X線波長 $8\text{ \AA}$ で 10 dB 以上の X 線阻止能が得られるように、RF スパッタ法により形成した厚さ $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の Ta を使用した⁷⁾。エッチングマスクには ECR プラズマ CVD 法で形成した厚さ $0.25\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 、下地材料は LP-CVD 法により形成した厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の SiN を用いた。エッチ量の評価には薄膜段差測定器を、パタンのプロファイルや寸法評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) を利用した。

3. 基本特性

3.1 エッチング特性

本装置に於けるエッチング速度とガス圧の関係を Fig. 2 に示す。Ta のエッチング速度は、ガス圧の増加とともに急激に大きくなり、 6 Pa 程度で飽和する。これに対し、 SiO_2 や SiN のエッチング速度のガス圧依存性は Ta に較べて小さく、ガス圧の増加に伴って減少する傾向を示す。

一般に、 SiO_2 や SiN のエッチングではイオン衝撃が重要な役割を果たすため、ガス圧が増加すると試料に入射するイオンエネルギーが小さくなり、エッチング速度が低下すると報告されている⁸⁾。一方、Ta については、Si のエッチングと類似し、ガス圧の増加によりフッ素ラジカル (F^*) の量が増えることによってエッチング速度が大きくなるものと推察できる。

高精度な Ta パタンの形成を実現するためには、エッチングマスクや下地材料に対する選択比が十分に大きいことが重要である。そこで、本報告に於いては、 SiO_2 や SiN に対する Ta の高選択比が得られるガス圧 6 Pa 以上の領域での現象について述べる。

ところで、エッチング反応がラジカルにより律速される系の場合、パタン寸法が小さくなるとラジカルの進入が制限されるため、エッチング速度が減少するとの報告がある⁹⁾。そこで、Ta の RIE に於けるエッチング速度

Fig. 2 Relationship between etch rate and CBrF_3 gas pressure at 100 W , using a fused-quartz etching table.

Fig. 3 Relationship between etch rate and groove width. The etch rate is normalized to the rate of the $1\text{ }\mu\text{m}$ groove width.

とパタン寸法の関係について調べた。

Fig. 3 は規格化したエッチング速度 (エッチ量) とパタン寸法の関係を示す。パタン寸法が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上ではエッチング速度はパタンサイズに依存しないものの、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の領域では急激に低下する。この現象は、一般に、マイクロローディング効果と呼ばれている。従来、エッチングガスに Cl_2 や CBrF_3 を用いた Si の RIE に於いて、マイクロローディング効果が現れるパタンサイズは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度と報告されている⁹⁻¹⁰⁾。Fig. 3 に示した CBrF_3 ガスによる Ta の RIE の場合、Si の RIE 特性に較べて、若干、マイクロローディング効果が現れるパタンサイズが小さい。このことは、高アスペクト比のパタン形成が必要である X 線マスク吸収体のエッチングに対して有利である。しかしながら、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Ta パタンを完全にエッチングするためには、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパタンをエッチングする時間より、40% 以上オーバーエッチングする必要がある。したがって、高精度なパ

Fig. 4 Relationship between undercutting and pressure at 100 W, using a fused-quartz etching table.

タン形成を実現するためには、オーバーエッチングを行ってもアンダーカットの小さなエッチング条件を選択する必要がある。

3.2 アンダーカットの特性

Fig. 4は、ガス圧に対してアンダーカット (ΔW) を評価した結果である。アンダーカットは、ガス圧の増加に伴ってほぼ直線的に大きくなる。これは、高ガス圧領域では、ラジカル濃度が高く、等方的なエッチング成分が大きいためと考えられる。これに対し、ガス圧が低下すると、等方的なエッチング成分が次第に減少するためにアンダーカットは小さくなり、ガス圧 6 Pa 付近では、見かけ上、ボタン上部と下部の寸法差が小さな矩形断面に近いボタンが得られる。しかし、この条件下ではマスクとのエッチング選択比が小さいためにマスクの後退が生じ、高精度なエッチングは難しい。このように、Ta の RIE では、ボタン形状がガス圧に強く依存するという特徴があり、ボタン寸法・プロファイル制御の余裕度が非常に小さいという問題を抱える。

筆者らは、マスクの後退が生じない 12 Pa の領域で、アンダーカットの特性を詳細に調べてアンダーカットの低減方法を検討した。

Fig. 5 は、ガス圧 12 Pa でエッチングした場合に於ける、エッチング時間と Ta ボタン形状 (SEM 像) の関係である。(A) はエッチングの途中、(B) はジャストエッチング、(C) は約 50% オーバーエッチングを行った結果である。アンダーカットは、エッチングの初期段階から発生し、その速度は、深さ方向のエッチング速度の約 1/5 である。オーバーエッチング時も、ほぼ同様な速度でアンダーカットが進行している。

このようなアンダーカットを低減する方法として、ボタン側壁に重合膜を付着して横方向のエッチングを防ぐ

Fig. 5 SEM photographs of the 0.8 μm -deep Ta patterns with a periodicity of 1 μm . (A) 60% etching, (B) just etched, (C) 50% over etching.

方法が利用されている。筆者らは、2通りの方法でボタン側壁保護を試みた。

3.3 アンダーカットの低減化

3.3.1 複合エッチングテーブルの効果

エッチングガス中に重合し易いガスを添加する方法として、重合し易い材料で構成されたエッチングテーブルを使用する方法がある¹¹⁾。ここでは、石英エッチングテーブルの一部をカーボンで覆い、テーブルがエッチングされることにより発生するカーボンによってボタン側壁を保護する方法について検討した。Fig. 6 は、 SiO_2 をマスクに形成した Ta ボタンのアンダーカット (ΔW) を、カーボン/石英テーブルの面積比について示した結果である。石英テーブルに対するカーボンテーブルの面積が増加するに伴い、アンダーカットはほぼ直線的に減少し、異方性エッチング (anisotropic etching) が実現できる。これは、カーボンテーブルの面積が増加すると、テーブル全体から放出されるカーボン量が多くなり、ボタン側壁のカーボン膜 (重合膜) が厚くなるためと考えられる。

3.3.2 炭化水素ガスの添加効果

第二の方法として、炭化水素をエッチングガス中に添

Fig. 6 Effect of coverage on a fused-quartz etching table on the undercutting, using CBrF_3 gas at 6 Pa and 100 W.

Fig. 7 Effect of CH_4 gas mixture on the undercutting at 10 Pa and 150 W, using a fused-quartz etching table.

加し、パターン側壁に重合膜を形成する方法を検討した。

Fig. 7 は CBrF_3 に CH_4 を添加したガスを用いた場合の CH_4 添加量とアンダーカット (ΔW) の関係を示す。ここで、 CBrF_3 ガス流量は 30 SCCM とし、石英テーブルを用いた。 CBrF_3 ガスに対する CH_4 ガスの添加量を増やすとアンダーカット量は複合エッチングテーブルを用いた場合と同様に減少する。しかしながら、 CBrF_3 ガスに対して 0.16 SCCM 以上の CH_4 ガスの添加では、パターン側壁に付着する重合膜の厚さが増加するため、パターンが太る結果となる (ΔW が負の領域)。

3.3.3 微細パタンの形成

以上述べたように、アンダーカットは、カーボンテーブルの使用あるいはエッチングガス中への CH_4 ガス添加によって防げることが明かになった。著者らは、これら 2 通りの方法が、何れもカーボンを主成分とする側壁保護膜を形成することに着目し、エッチングガス中に供給されるカーボン数及び CH_4 添加量とアンダーカット

Fig. 8 Relationship between undercutting and carbon atoms injected into the plasma.

Fig. 9 (A) SEM photographs of the SNR/AZ double-resist pattern profiles. (B) Ta pattern etched using CH_4 with mixed CBrF_3 gas on a fused-quartz etching table.

量の関係について調べた。

Fig. 8 は、Fig. 6 と Fig. 7 の横軸をカーボン数と CH_4 ガスの分子数に換算し、アンダーカットとの関係を比較した結果である。ここで、カーボンテーブルから供給されるカーボン数については、テーブルのエッチング速度を 1.0 nm/min 、密度を 2 g/cm^3 とし、テーブルがエッ

Fig. 10 SEM photographs of Ta absorber pattern profiles. (A) 0.2 μm trench, (B) 0.5 μm line with a periodicity of 1.5 μm , (C) 0.2 μm line with a periodicity of 0.6 μm .

チングされた体積中に含まれるカーボンの原子数を計算した。また、 CH_4 ガス添加の場合は、添加量中の CH_4 ガスの分子数を計算した。

Fig. 8 から明らかなように、アンダーカットに対し、テーブルから放出されたカーボン数と CH_4 ガスの添加量の効果は、良く一致している。

カーボンの供給が固体（テーブル）およびガス状（ CH_4 ）の何れの場合に於いても、アンダーカットは CBrF_3 ガスプラズマ中に供給されるカーボン数あるいは CH_4 添加量に大きく依存し、カーボン数あるいは CH_4 添加量の増加とともに減少して 4.5×10^{19} atoms/min でアンダーカットがない異方性エッチング（anisotropic etching）が実現できる。

CBrF_3 に CH_4 を添加したエッチングガスを用いた RIE で形成した代表的な極微細パタンの SEM 写真を Fig. 9 に示す。(A)は、SNR/AZ 二層レジストパタン、(B)は Ta のエッチングパタンである。SEM 写真から明

Fig. 11 Schematic illustration of the simulation model.

らかなように、パタンシフトがないレジストパタンに忠実な 0.15 μm の Ta パタンが得られている。更に、Fig. 3 で説明したマイクロローディング効果を想定し、50% オーバーエッチングを行った結果を Fig. 10 に示す。(A) 0.2 μm のトレンチ、(B) 1.5 μm ピッチ、0.5 μm パタン、(C) 0.6 μm ピッチ、0.2 μm パタンがほぼ同様なプロファイルで形成できており、エッチング余裕度の大きいことが解る。

4. シミュレーション

重合ガスの添加効果を考慮したシミュレーターを開発し、アンダーカットと重合ガスの関係について詳細に検討した。Fig. 11 に用いたシミュレータの概要を説明する。本シミュレータはモンテカルロ法によるもので、まず、イオン、ラジカル、重合ガスを試料上で一定の確立で発生させる。この時、イオンは試料に対して垂直方向に入射するものとし、ラジカルと重合ガスには角度分布を与える。一方、試料側は、単位セルに分割し、各々のセルにはエッチング速度に対応した重み付けをする。重合性のガスは、最初に衝突した面に付着し、新しいセルを発生する。このセルは、設定したエッチング速度で消滅する。イオン、ラジカルについては、衝突したセルで反応するかしないかを反応確率で与える。反応しない場合には、飛び出して次に衝突する試料面で再び反応するかしないかを決定する。反応する場合には、設定したエッチング速度でセルの重み付けを減らす。以上のフローでエッチングを進行させる。

まず、プラズマ中のイオン及びラジカルの生成率を決定する必要がある。これには、Fig. 3 で説明したマイクロローディング効果を用いてデータフィッティングを行った。マイクロローディング効果は、パタン寸法が小さ

Fig. 12 Calculated profiles of etched patterns with different groove widths.

くなった時、ラジカルのような入射角度分布の大きい活性種が、パタン溝内に入射できる確立が小さくなって生じる現象と考えられる。このため、活性種が試料に対して垂直に入射する場合には、マイクロローディング効果は発生せず、入射角度分布の大きい活性種の比率が増大するとマイクロローディング効果が激しくなる。そこで、イオンは試料に対して垂直方向のみ、ラジカルはランダムな方向から入射するものと仮定し、Fig. 3の実験結果に合致するように、イオンとラジカルの比率を決定した。その結果、イオン8、ラジカル2が最適であることが解った。この条件に於ける微細パタンエッチングのシミュレーション結果をFig. 12に示す。また、この時のパタン寸法とエッチング速度の関係をFig. 13に示す。実験結果と計算結果が良く一致する。

次に、Fig. 12で示したエッチングパラメータを用い、パタン側壁保護によるアンダーカットの低減についてシミュレーションした結果をFig. 14に示す。

Fig. 14(A)に示す重合ガスを含まない場合のシミュレーション結果は、Fig. 5の実験結果と良く一致している。(B)は、イオン8、ラジカル2に対し、重合ガス1を添加した場合のシミュレーション結果であり、アンダーカットが無い矩形断面を有するパタンが得られる。(C)はエッチングガス中に重合ガス3を添加した場合であり、重合速度が増大し、パタンにテーパーが生じ始めている。この傾向は、カーボンテーブルの使用やCH₄添加

Fig. 13 Calculated results of the microloading effects.

Fig. 14 Calculated results of the 1.0 μm -deep Ta pattern with a SiO₂ mask. The parameters labeled “ETCH” and “DEPO” indicate the etching to deposition gas ratio.

の実験結果と良く対応する。

次に、Fig. 14のシミュレーション結果とFig. 8の結果との比較を試みた。

Fig. 14では、重合ガスの添加量が活性種の総量（イオンとラジカル和）に対して10%程度の時、アンダーカットの無いパタン形状となっている。一方、Fig. 8では、プラズマ中に添加されるカーボン量が 4.5×10^{19} atoms/minでアンダーカットがない異方性エッチング（anisotropic etching）が実現できている。この値は、

CBrF₃ ガスに対し約1.5 wt%である。この比較において、アンダーカットを防止するために、シミュレーション結果のほうが多量の重合ガス添加を必要としている。この違いが生じる主な原因としては、実際のプラズマ中では CBrF₃ ガスが解離してカーボンや臭素の活性種を発生し、これらの活性種が重合膜形成に寄与していること、シミュレーションでは重合膜のエッチング速度が実際に較べて大きい可能性があること、石英テーブルから放出される O_n (酸素) の効果として、重合膜の除去の可能性より F* ラジカル量の促進の可能性が大きいことや反応生成物の付着効果などが考えられる。これらの点を明確にすれば、更にシミュレーションと実験結果を良く対応させることができると考える。

5. 結 言

X 線マスク吸収体に用いる Ta のパタン寸法・プロファイル制御を目的に、CBrF₃ ガスによる RIE に於けるアンダーカットの低減化をエッチングテーブルやエッチャントの効果から検討し、以下のような結果を得た。

- (1) CBrF₃ ガスを用いる RIE に於けるアンダーカットは、ガス圧に大きく依存し、高ガス圧領域ほど大きい。
- (2) アンダーカットの軽減には、パタン側壁保護が重要であり、保護効果はプラズマ中に供給されるカーボン量によって制御できる。
- (3) 重合ガスの効果を考慮したモンテカルロ法により、アンダーカットの特性をシミュレーションでできることを明らかにした。

謝 辞

最後に、極微細パタンの形成に御協力下さった NTT 光エレクトロニクス研究所 玉村敏昭主幹研究員並びに NTT 関連企業本部 覚知正美担当部長に深謝致します。

〔文 献〕

- 1) J. S. Greeneich; IEEE Trans. Electron Devices, **ED-22** (1975) 434-439.
- 2) D. Maydan, G. A. Coquin, H. J. Levinstein, A. K. Sinha and D. N. K. Wang; J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 1959-1961.
- 3) T. Ono and A. Ozawa; Jpn. J. Appl. Phys., **19** (1980) 2311-2312, J. Vac. Sci. Technol., **2** (1984) 68-72.
- 4) M. Sekimoto, A. Ozawa, T. Ohkubo and H. Yoshihara; 16th Conference on Solid State Devices & Materials, Kobe, **A-2-3** (1984) 23-26.
- 5) A. Picard and G. Turban; Plasma Chemistry and Plasma Processing, **5** (1985) 333-351.
- 6) S. Matsuo; Appl. Phys. letters, **36** (1980) 768-770.
- 7) M. Oda, A. Ozawa, S. Ohki and H. Yoshihara; Digest of Papers in 3rd Microprocess Conference (1990), P. 176.
- 8) S. Matsuo; J. Vac. Sci. Technol., **17** (1980) 587-594.
- 9) M. Oda, H. Namatsu, S. Ohki, H. Akiya and T. Shibata; in Proceedings of the 6th Symposium on Dry Process (Insitute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1984), p. 115.
- 10) 君塚・柴田; 第43回応用物理学会学術講演会, **30a-M-4** (1982).
- 11) 小野・小澤・吉原; 真空, **25** (1982) 605-612.