

## 硫化カルボニルの気相反応

### Gas phase reaction of carbonyl sulfide

伊崎 隆一郎\*

ISAKI Ryuichiro

高 洋 志\*

TAKA Hiroshi

#### 1. はじめに

半導体加工寸法の微細化に伴い、露光波長が短波長化し、それに伴いレジストとその下層の反射防止膜の薄膜化が必要となる。しかしながら、反射防止膜下層の被エッチング加工層の厚みは薄膜化出来ないため、反射防止膜と被エッチング加工層の間に有機系絶縁膜をハードマスクとして導入する多層レジスト構造と言われる技術が広まりつつある<sup>1)</sup>。同有機系ハードマスクは、プラズマ支援化学的気相成長法 (PE-CVD)、塗布法 (SOD) の双方で形成することが可能であり、適用できるプロセスの範囲も広く、多くのメリットが期待できる。一方、同有機膜の膜厚が厚く、また、加工寸法が更に微細化してくると、ホール内の中心部が開口部や底部よりも横に広がったボーイング形状を形成し易くなり、被エッチング加工層のエッチング形状不良を引き起こす<sup>2)</sup>。この課題を克服するために、従来の酸素系エッチングガスに硫化カルボニル (COS) を添加する方法が開発されている<sup>3)</sup>。COS の添加は、厚膜化した有機膜のエッチングにおいてもボーイングを抑制できる効果を持つが、そのメカニズムには不明な点が多い。

今回、COS のプラズマ気相化学反応をフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) により計測すると共に、理論化学計算により COS の分子物性を解析した結果を紹介する。

#### 2. 実験方法

プラズマ装置は、Applied Materials 社製 Precision 5000 を用いた。同装置へ COS, Ar, He, O<sub>2</sub> のそれぞれを任意に混合したガスを供給し、プラズマ放電させた。プラズマ放電は、総ガス流量が 120sccm、圧力が 40Pa、高周波印加電力が 2.4W/cm<sup>2</sup>、電極間距離が 15mm の条件とした。プラズマ気相反応の計測は、同装置真空チャンバーの後段に FTIR を設置し、放電有無に伴う検出成分を定量分析することに

\* 電子機材事業本部 事業戦略推進部 先端技術開発部

より行った。FTIR は堀場製作所製 FTIR (FG110A) を用いた。並行して、真空チャンバーの高周波電力給電部に高圧プローブを装着し、デジタルオシロスコープにより各プラズマ放電時の Vpp (Peak to Peak) と Vdc (Direct Current) を測定し、プラズマの電気特性の違いを計測した。実験装置の構成概略図を図 1 に示す。

COS 分子の理論化学計算は、Gaussian09 を用いた。基底関数は cc-pVDZ、計算方法は 1 および 2 電子置換結合クラスター法 (CCSD 法) により電子密度分布と各結合解離エネルギーを算出した。

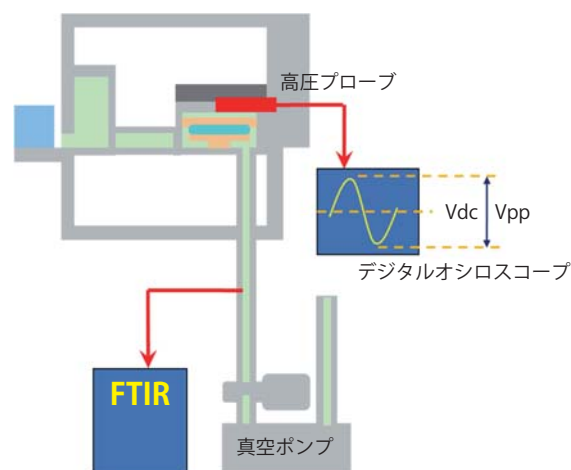


図1 実験装置の構成概略図

#### 3. COS の気相反応計測

はじめに、COS の放電特性に与える希釈ガス、および不純物の影響を評価した。測定結果を表 1 に示す。

表 1 より、He および O<sub>2</sub> ベースの双方、COS の添加により Vpp は増加し、Vdc は負に大きな値を示した。O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> が約 500ppm 含まれるプラズマは、これらの成分を含まない場合とほぼ同じ値を示した。

Vpp および Vdc に関しては、以下の関係が成り立つ。

$$V = IR, W = IV, V = (RW)^{1/2} \quad (1)$$

$$Vdc = A \times Vpp^4 / Ne^2 \quad (2)$$

R: 抵抗値 W: RF 出力 Ne: 電子密度

表1 Vpp と Vdc の測定結果

#	ガス条件	Vpp (V)	Vdc (V)
1	He(120sccm)	700	-480
2	O <sub>2</sub> (120sccm)	630	-370
3	He 混合ガス *(120sccm)	710	-490
4	He(100sccm)-COS(20sccm)	860	-570
5	O <sub>2</sub> (100sccm)-COS(20sccm)	710	-410
6	He 混合ガス (100sccm)-COS(20sccm)	850	-560

\*He ベース O<sub>2</sub>(511ppm)-N<sub>2</sub>(504ppm)-CO<sub>2</sub>(501ppm)

(1) 式より, Vpp が増加した現象は, プラズマ中の電子密度が低下し, 電氣的抵抗が増加したと説明出来る。(2) 式の関係も考慮すると, COS の分子内結合解離エネルギーが低いために, 低加速電子成分も結合解離に寄与してプラズマ中の電子密度が減少し, 結果としてプラズマの電氣的な抵抗が増加したと考えられる。

この結果を検証するため, COS 分子について, 電子密度と分子内結合解離エネルギーを計算した。図2 に電子密度の可視化モデルを示す。

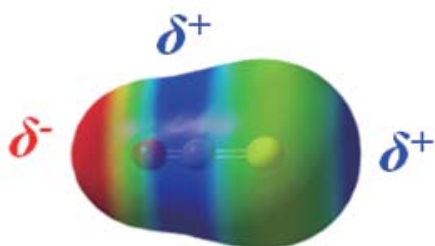


図2 COS の電子密度可視化モデル

図2より, COS は O=C 結合部に大きな電荷の偏りがあるが, C=S 結合部は比較的中性であることが分かる。結合エネルギーに関しては, O=C 結合は 839.4kJ/mol, C=S 結合は 376.3kJ/mol と, 圧倒的に C=S 結合のエネルギーが低く, プラズマ中では選択的に C=S 結合が解離しているものと考えられる。COS と同様に結合解離により S 原子を生成し易い分子として, SO および SO<sub>2</sub> が挙げられるが, これらの分子から S 原子を放出するのに必要な結合エネルギーは, それぞれ, 521.2kJ/mol, 1072.2kJ/mol と COS よりも大幅に高く, S 原子の生成効率は COS よりも低下する。

次いで, 表1の放電条件における化学反応計測を行った。測定結果の一例として, 条件 #3 と #4 における FTIR スペクトルを図3に示す。また, 測定結果のまとめを表2に示す。

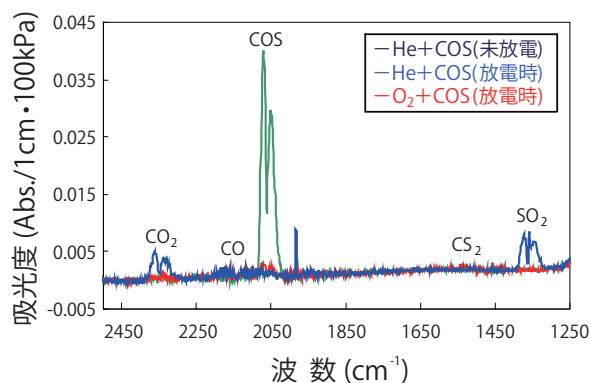


図3 COS と He, O<sub>2</sub> 混合ガスの FTIR スペクトル

表2 反応生成物のまとめ\*

#	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	CS <sub>2</sub> (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)
1	800	0	20	0
2	800	200	0	840
3	800	0	20	0

\*条件 # とガス条件は表1と同じ

何れの条件においても, COS はプラズマ中でほぼ 100% 分解した。He 希釈した COS プラズマでは, CO と微量の CS<sub>2</sub> が検出された。この生成率比は, O=C 結合と C=S 結合の解離エネルギー差から説明することが出来る。CS<sub>2</sub> は CS ラジカルと S 原子の反応により生成したものと考えられる。O<sub>2</sub> 希釈した COS プラズマでは, これら CO, CS ラジカル, S 原子が酸化されるため, CO<sub>2</sub> と SO<sub>2</sub> が検出された。O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> が約 500ppm 含まれる He 希釈された COS プラズマは, He 希釈した COS プラズマと生成物は一致しており, これらの成分が不純物としてガス中に含まれた場合も, プラズマ気相反応に対する影響は無視できるレベルであることが分かった。

#### 4. まとめ

今回の測定結果および計算結果より, COS は低エネルギーかつ高効率で C=S 結合が解離することが分かった。S 原子は, 炭素成分と反応して保護膜形成する機能があり, レジストや有機膜に対する高い選択性が必要なエッチングプロセスにおいて, COS は, 今後, より一層の用途拡大が期待できると考える。

#### 参考文献

- 1) 大岩徳久. 東芝レビュー. 59 (8), 22 (2004).
- 2) Negishi, N.: Izawa, M. J. Plasma Fusion Res. 83(4) 330.(2007).
- 3) Rusu, C.: Huang, Z.: Srinivasan, M.: Hudson, E.A.: Eppler, A. US Patent. 20060226120A1 (2006).