

低地球温暖化係数ガスによるSiO₂、SiNのエッチング

1997年採択の京都議定書(COP3)以降、地球温暖化防止に向けさまざまな取り組みが行われている。ドライプロセスにおいても例外ではなく、温室効果ガス(GHG)の排出量削減が必須となっている。当社はCOP3に先駆け1995年からパーフルオロカーボン(PFC)を分解・固着する装置の研究を進めているが、今回は温室効果ガスの使用量を減らす目的で、地球温暖化係数(GWP)が低いフッ化カルボニル(COF₂)を用いたドライエッチングの有効性の確認を行った。

はじめに

シリコン酸化膜(SiO₂)やシリコン窒化膜(SiN)のドライエッチングに用いられるガスは、一般的にCF₄やCHF₃である。表1に示すように、これらのガスは地球温暖化係数が高く京都議定書で削減の対象となっているため、その代替ガスとして地球温暖化係数の小さいCOF₂に注目した。

COF₂は、NEDOプロジェクトにおいて開発された“PFCの代替ガス”である。COF₂使用実績について、CVDのクリーニング用途での報告はあるが、エッチングの事例としては研究や報告はなされていない。そのためその実力は未知数であるが、CVDのクリーニングガスとして使用できることから、SiO₂膜をエッチングできることは容易に想像される。また、COF₂はCOとF₂に容易に分解されると考えられ、エッチャントとしてF₂が存在し、これを用いてエッチングを行っていく形になる。これはCF₄をプラズマ分解した際に生成されるもの(CF₃、CF₂、2F、etc.)に近く、CF₄と同等の結果が得られると期待できる。一方で、COF₂はCOという形で酸素を含んでいるためレジストマスクとの選択比が取りにくくと推測され、エッチングレート以外にこの点にも注意して実験を行った。

実験結果

代替ガスとしての有効性を比較するため、SiO₂膜、SiN膜をCOF₂、CF₄、CHF₃の3種類のガスでエッチングした。装置はRIE-200iPを使用し、ガス種以外のパラメータは全て同じである。評価項目はエッチングレート、マスクとの選択比、表面状態の3点とした。その結果を表2、3に示す。

まずはSiO₂膜であるが、エッチングレートはCF₄が最も速く、COF₂とCHF₃は同レベルであった。レジストマスクとの選択比はCH成分によるデポ効果が高いCHF₃が最も高く、酸素が含まれているCOF₂が最も低い結果となった。表面状態はどの結果も平滑でガス種による差は見られなかった。なお、形状についてはマスクの初期角度と選択比に依存するため数値化はできなかったが、選択比1以上が得られているためマスク形状の転写までは確認している。

次にSiN膜について、エッチングレートはSiO₂膜の結果と同等の傾向が得られた。CHF₃では極端なレート低下がみられた。その要因として、H成分がSiN膜エッチングを阻害した可能性と、CH成分によるデポ効果によるエッチングの阻害の可能性が考えられる。レジストマスクとの選択比は、COF₂とCF₄に大きな違いはない。

く、CHF₃が最も低い結果となっている。表面状態については、SiO₂膜と同様に全て平滑で、ガス種による差は見られなかった。形状についてもSiO₂膜と同様であった。

まとめ

地球温暖化係数の低いCOF₂が、温室効果ガスであるCF₄やCHF₃の代替ガスとして有効かどうか、確認実験を行った。同一条件で3種類のガスの比較を実施したところ、結果としてはガス種により一長一短はあるものの、COF₂が他のガスに比べ極端にエッチングレートが遅いということも、選択比が悪いということもない。総合的に見れば、COF₂は、CF₄やCHF₃の代替ガスとして十分有効であると判断できる。また、CHF₃の結果から考察して、COF₂にH₂やCH₄を混合させることで選択比の改善が狙える可能性があり、これによりCOF₂を代替ガスとしてのエッチング特性を確認した。但し、COF₂は一部金属、水分との反応の可能性もあり、その取扱いについては十分な対策が必要である。

表1. GWP (Global Warming Potential) data sheet^[1]

Gas	GWP 100yr
CO ₂	1
CH ₄	25
N ₂ O	298
SF ₆	22,800
NF ₃	17,200
CF ₄ (PFC-14)	7,390
C ₂ F ₆ (PFC-116)	12,200
C ₃ F ₈ (PFC-218)	8,830
CHF ₃ (HFC-23)	14,800
CH ₂ F ₂ (HFC-32)	675
COF ₂	1 ^[2]

表2. SiO₂膜のエッチング結果

Gas	Etch Rate (nm/min)	Selectivity (SiO ₂ /PR)	Surface
COF ₂	130.4	1.23	Good
CF ₄	165.2	1.69	Good
CHF ₃	130.0	2.96	Good

表3. SiN膜のエッチング結果

Gas	Etch Rate (nm/min)	Selectivity (SiN/PR)	Surface
COF ₂	127.0	1.11	Good
CF ₄	153.0	1.23	Good
CHF ₃	87.0	1.09	Good

References

[1] IPCC Fourth Assessment Report (AR4)

[2] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)