

(論文)

液晶配線用Al合金薄膜のドライエッチ技術の開発

Development of a Dry-etch Technology in Al-alloy Films for Liquid Crystal Displays



釘宮敏洋*
Toshihiro Kugimiya



大西 隆*(工博)
Dr. Takashi Onishi

Aluminum alloy films were developed for the interconnection of advanced liquid crystal displays (LCDs). For high-grade displays, it is very important to control the critical dimension (CD) of Al films using dry-etch techniques instead of conventional wet-etch processes. It was determined that the Al-2.0at%Nd alloy can be reactively etched by sustaining a high ratio of BCl_3/Cl_2 that suppresses the re-oxidation of the Al-Nd surface. For the source/drain region in low-temperature polysilicon TFT LCDs, Al-Hf-Y alloys were developed. By optimizing the Y content, a high etch rate (greater than 500 nm/min.) without residue formation was realized with a low substrate bias. With Al-0.4at%Hf-0.1at%Y, a low resistivity of $5 \mu \cdot \text{cm}$ was achieved while suppressing hillock development up to 400 .

まえがき = 近年、液晶ディスプレイ (LCDs) においてパネルの大型化が進む一方、高精細化のニーズも高まっている。高精細ディスプレイには医療、CAD、航空管制用などの特殊用途のほか、小型パネルにおける携帯電話やPDA、カーナビゲーション、あるいは中大型パネルにおけるテレビにおいてもニーズが高まりつつある。LCDの高精細化、すなわちAl合金配線幅の微細化には、CD (Critical Dimension) 制御と呼ばれる線幅のサブミクロン制御が重要であり、これまでAl合金配線に要求されてきた、400 までの耐熱性 (半球状突起物と呼ばれるヒロック発生の抑制) や $6 \mu \cdot \text{cm}$ 程度の低抵抗率のみならず、CD制御を容易にするドライエッチでの反応特性も要求されるようになってきた。現在Al合金の線幅は最小で $3.0 \mu \text{m}$ 程度まで微細化しており、数年後には $1.5 \mu \text{m}$ レベルまで微細化される¹⁾。この結果、これまでのウェットエッチによる配線パターンングに替わって、プラズマを用いたドライエッチによるCD制御が必須と考えられている。

当社では、これまでに耐熱性及び低抵抗率に優れたAl-Nd合金を開発してきた²⁾。Al-Nd合金はヒロック抑制効

果に優れたNdを添加することにより400 での耐熱性を得ることができる。同時にNdなどの希土類元素の添加は固溶状態でのAlの抵抗率に及ぼす効果が小さく、合金化による抵抗率増加を抑制することができる³⁾。しかしながら、ドライエッチでの反応特性を決める要因の一つであるNdのハロゲン化物の蒸気圧をみた場合、 NdCl_3 の融点は758、 NdF_3 の融点は1374であること⁴⁾から、Ndを含むAl合金は難エッチ材料である可能性が高い。本稿では、Al-Nd合金のドライエッチ特性を評価するとともに、ドライエッチ特性に優れた新規Al合金を提案する。

1. Al合金のドライエッチにおける技術課題

Al合金のドライエッチ特性においては、(1)Al合金との反応性を示すエッチレートが高いこと、つまり高スループット、(2)Al合金のパターンングマスク材となるレジストとのエッチレート選択性が高いこと、(3)ドライエッチ処理後のAl合金配線の腐食がないこと、(4)ドライエッチ処理チャンバに堆積する反応生成物に起因するパーティクル発生が少ないこと、が課題である。

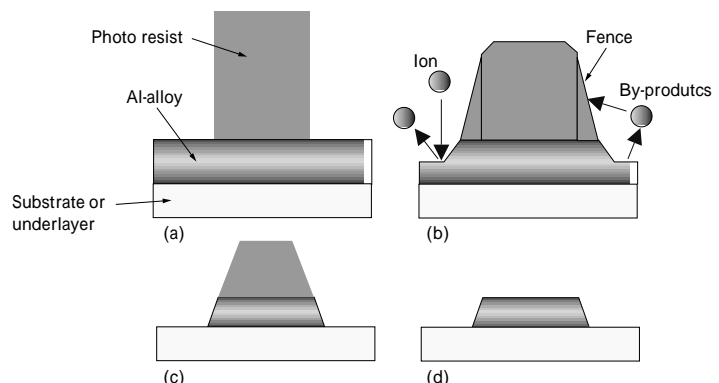


図1 ドライエッチ時におけるAl合金断面模式図
(a) レジストパターン後、(b) ドライエッチ時、
(c) ジャストエッチ、(d) レジスト除去後
Fig. 1 Cross-sectional view during Al-alloy dry etch
(a) Initial, (b) during dry etch,
(c) just etch, (d) after resist strip

*技術開発本部・電子技術研究所 **技術開発本部・材料研究所

図1にAl合金のドライエッチにおける反応模式図を示す。一般にAl合金のドライエッチに使用するハロゲンガスには、 Cl_2 、 BCl_3 、 HBr など⁵⁾が用いられる。プラズマによって解離されたClなどのハロゲンラジカルは、被エッチ物であるAl合金表面のAlと反応して AlCl_x を形成し、さらにAl合金表面には基板バイアスが印加されているためにプラズマ中のイオンが入射し、このイオンボンバードのアシスト効果によって AlCl_x などの反応生成物が気相中に蒸発する。この反応過程において、Al合金表面で生成した反応生成物の蒸気圧が低い場合、レジストの側壁やAl合金自身の側壁にこれらが付着する現象があり、これはフェンスと呼ばれる⁶⁾。このフェンスがハロゲン化物であれば、ドライエッチ後のウェットクリーン用洗浄液で溶解可能であるが、Al合金がそのままイオンスパッタ現象によって付着しているものであれば、その後も突起物として残留してしまい問題となる。

また、気相中に蒸発した反応生成物は、チャンバ外に真空排気されるだけでなくチャンバ壁にも付着堆積し、これらが剥離やプラズマとの再反応によってパーティクルを発生させたり、プロセス条件を変化させたりして問題となる。

2. Al合金のドライエッチ特性

2.1 実験方法

今回ドライエッチ評価に使用したプラズマ処理装置(エッチャ)はいわゆるTCP(Transfer-Coupled Plasma)タイプと呼ばれ、平板の石英誘電窓上に1ターンの13.56MHzのRFアンテナが設置され、石英窓直下に誘導結合

によって高密度プラズマが生成される。また基板を載置する基板サセプタには400kHzの基板バイアス用低周波(Low Frequency; LF)が印加される。

図2に実験フローを示す。Al合金の成膜は6インチシリコンウェーハを使用し、下地200nmの熱酸化膜上に厚さ300nmのAl合金をDCマグネトロン方式の高周波スパッタによって成膜した。Al合金成膜後、g線ステッパによるリソグラフィによってフォトリソ(PR)パターンを形成する。

今回使用したレジストは東京応化工業製のTSMR8900で、厚さは1000nm、線幅は $2.0\mu\text{m}$ とした。一般にドライエッチ後は、レジストやAl配線パターンに付着した反応生成物と大気中の水分吸着との反応によってAl合金配線が腐食するアフタコローションを防止するために、チャンバから大気開放せずに真空一貫において酸素プラズマによる灰化処理(アッシュ)によるレジスト除去を行う。さらにアッシュ後、パターン上に残存した反応生成物を除去するためにsolventによるウェットクリーンが行われる。今回、Al合金のエッチレート、対レジスト選択比及び断面形状を確認するためにドライエッチ直後に一旦大気開放を行った。またウェットクリーンによる反応生成物の溶解力を見るためにsolventにはMEA(Monoethanolamine)系とHDA(Hydroxylamine)系の2種類を使用した。

2.2 Al-2.0at%Nd合金のドライエッチ特性

図3にAl-2.0at%Nd合金のエッチレートの Cl_2/BCl_3 比依存性を示す。リファレンスとして純Alの特性も評価した。純Alでは BCl_3 の添加量の増加とともに、エッチレ-

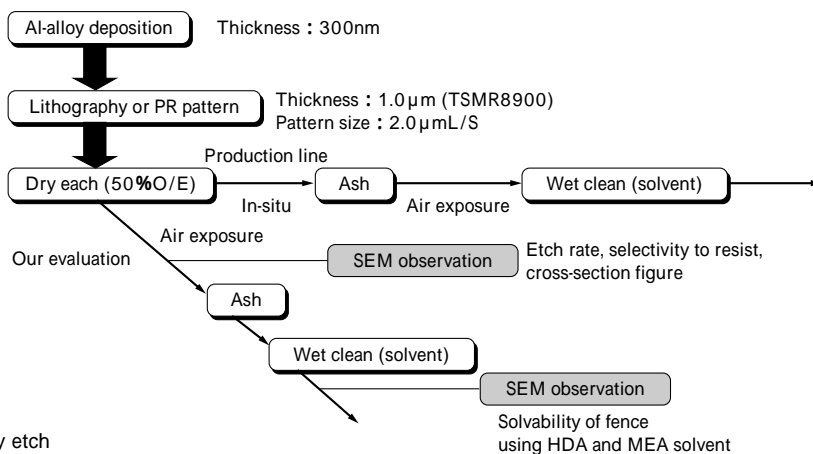


図2 Al合金のドライエッチ評価の実験フロー
Fig. 2 Experimental flow of evaluation in Al-alloy dry etch

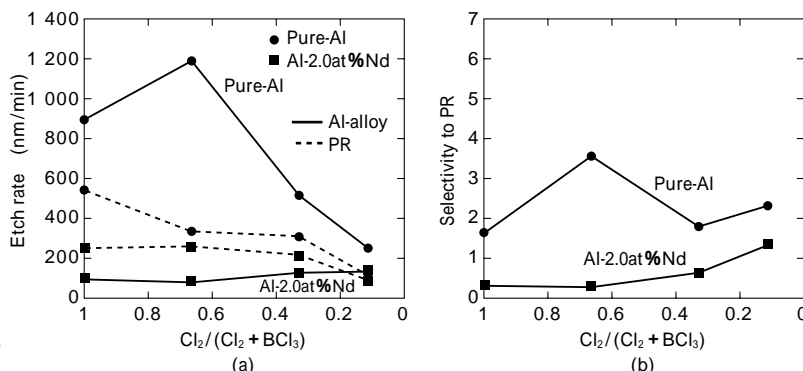


図3 純AlとAl-2.0at%Ndの(a)エッチレート、(b)レジスト選択比の Cl_2/BCl_3 比依存性
Fig. 3 Dependence of (a) etch rate and (b) selectivity to resist on ratio to Cl_2/BCl_3

Etch condition : $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3 = 300/x/y (x+y=180)$ sccm, 13mTorr, RF500/LF60W, $T_{\text{sub}} 40$, $T_{\text{wall}} 40$

トが増加し、その後減少する。対照的に Al-Nd では BCl_3 の添加量の増加とともに、単調に増加する結果となった。

一方、レジストは BCl_3 の添加とともに減少するため、対レジスト選択比は増加し、 BCl_3 リッチな条件下では 1.0 を越える。一般に Al のドライエッチでは Al 中に存在する酸素やチャンバ内に残留する酸素、あるいは石英誘電窓から発生する酸素⁷⁾⁸⁾⁹⁾などによる Al エッチ表面での Al 酸化物生成によって、残渣が発生することがある。このため還元反応を有する $\text{B}-\text{B}_x\text{O}_y$ 、つまり BCl_3 の添加が有効である。純 Al において一旦レートが増加するのはこの効果のためと考えられ、さらに BCl_3 を添加すると B 系生成物の堆積効果や Cl ラジカルエッチャントの減少によってエッチレートが減少すると考えられる。

一方 Al-Nd においては、Nd の酸化物である Nd_xO_y は安定であり、この Nd 酸化物を還元するためには純 Al よりも多くの BCl_3 が必要と考えられる。

図 4 に Al-Nd におけるドライエッチ後の断面形状 (SEM 写真) の Cl_2/BCl_3 比依存性を示す。図 3 で示したようにレジスト選択比の増加、すなわち残存レジスト膜厚の増加がみられ、 $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2 + \text{BCl}_3) = 0.11$ では良好なテーパエッチ形状が実現できているが、同時にレジスト側壁にフェンスが形成されていることがわかる。

図 4 で示したフェンスがドライエッチ中にどのように

形成していくのかをみるためにエッチ時間を変化させ、形状を観察した。エッチ時間は 30, 60, 120sec である。図 5 (a) にそれぞれを SEM 観察した断面形状を示す。30sec の段階ですでにフェンスが形成されていることが分かる。時間の経過とともにフェンスは次第にエッチバックされるが、120sec の段階でも残存している。このフェンスがそれぞれの時間において可溶であるかどうかを評価した。用いた solvent は HDA 系である。図 5 (b) から分かるように各フェンスが solvent によって溶解されていることから、フェンスは Al 合金がそのままパッタエッチされて付着したものではなく、 AlCl_x や NdCl_x などのハロゲン化物から成るものと考えられる。同様に MEA 系 solvent においてフェンス溶解実験を行ったところ、わずかに残留がみられた。このため、今後の評価においては溶解性に優れた HDA 系の solvent を使用した。

図 6 に Al-Nd におけるドライエッチ断面のテーパ角の Cl_2/BCl_3 依存性を示す。 BCl_3 添加量の増加にともないテーパ角が低下することが分かる。これは堆積性の強い BCl_3 ガスによって、フェンス膜厚が増加し次第にテーパ角が低下することを反映していると考えられる。Al-Nd 合金をゲート電極として使用する場合、次工程にてゲート電極を被覆するゲート絶縁膜の段差被覆性も重要となる。テーパ角制御が Cl_2/BCl_3 比及び基板温度などのプロ

図 4 Al-2.0at%Nd の断面エッチ形状の Cl_2/BCl_3 比依存性
Fig. 4 Dependence of cross-section view on ratio to Cl_2/BCl_3

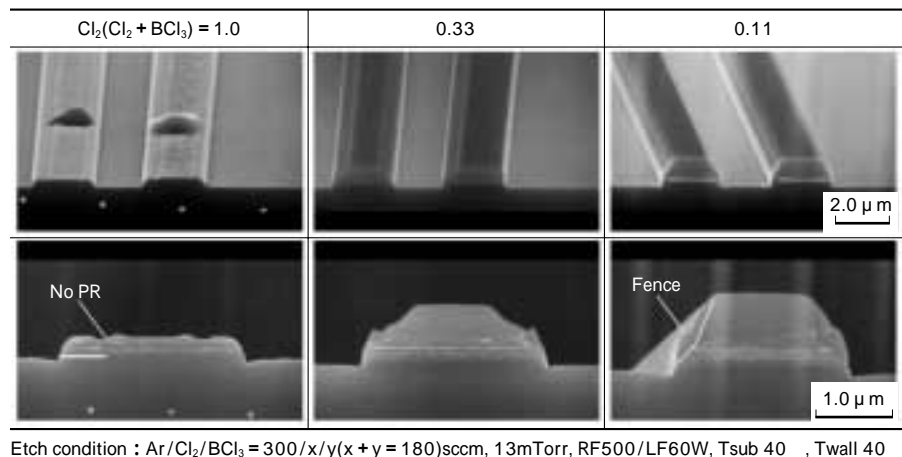
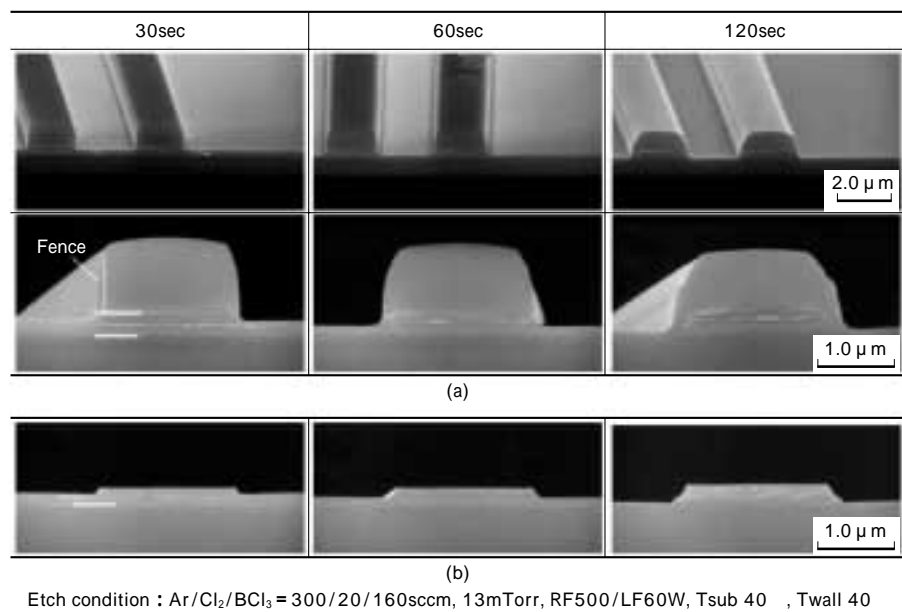
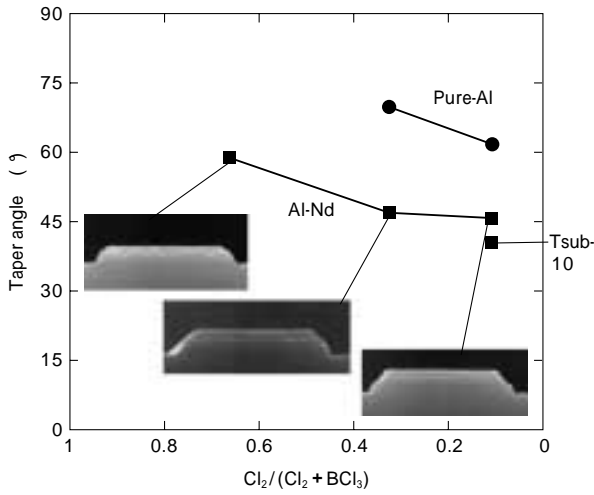


図 5 Al-2.0at%Nd の断面エッチ形状のエッチ時間依存性
(a) 時間エッチ, (b) レジスト除去後
Fig. 5 Dependence of cross-section view on ratio to dry-etch time
(a) during dry etch, (b) after resist strip





Etch condition : Ar/Cl₂/BCl₃ = 300/x/y (x + y = 180) sccm, 13mTorr, RF500/LF60W, Tsub 40, Twall 40

図6 Al-2.0at%Ndの断面エッチ形状のテーパ角のCl₂/BCl₃比依存性

Fig. 6 Dependence of taper angle at cross-section view on ratio to Cl₂/BCl₃

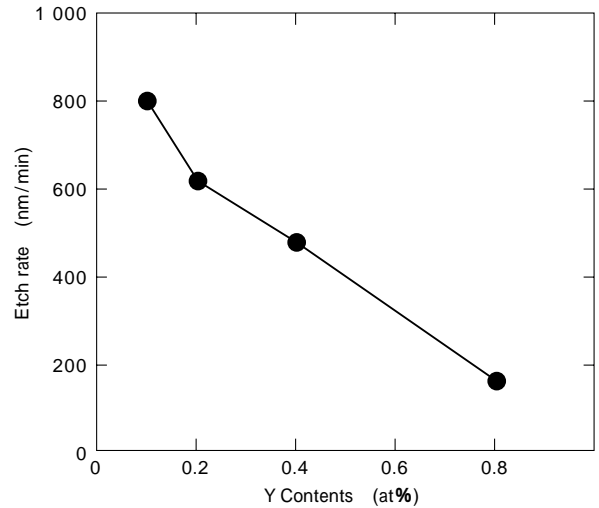
セス条件によって可変であることは非常に有効である。

Al-2.0at%Ndのドライエッチでは、BCl₃の添加量の多い領域にてエッチレート170nm/min、対レジスト選択比1以上が得られた。これらの結果はH. R. Han¹⁰⁾らのAl-2.0at%Ndのドライエッチの評価結果とほぼ同じであった。またフェンス溶解性の実験結果から反応性エッチが実現できていると考えられる。

2.3 ソース・ドレイン配線対応 Al-Hf-Y合金のドライエッチ特性

Al-2.0at%Ndは耐ヒロック性の高さからゲート電極として用いられることが多い。高精密パネルでの配線幅微細化の要求は、配線パターン密度の違いからゲート電極よりもソース・ドレイン電極の方が高い。今回、ソース・ドレイン電極への適用を目的として新規Al合金であるAl-Hf-Y合金の開発を行った。ソース・ドレイン電極をドライエッチによってパターンニングする場合、(1) 下地絶縁膜下の薄膜トランジスタ(TFT)へのプラズマダメージがないこと、(2) 下地絶縁膜とのエッチレートの選択比が高いこと、が課題として挙げられる。

プラズマダメージの抑制には、均一なプラズマや低電



Etch condition : Cl₂/BCl₃ = 120/60 sccm, 13mTorr, RF500/LF40W, Tsub 20, Twall 40

図7 Al-0.4at%Hf-Y合金のエッチレートのY含有量依存性

Fig. 7 Dependence of etch rate on Y contents in Al-0.4at%Hf-Y alloy film

子温度プラズマ¹¹⁾が、また下地絶縁膜との選択性については低基板バイアスが有効である。低基板バイアスでのドライエッチの場合、Hfにおいてはハロゲン化物であるHfCl₄の昇華温度が317と低い一方、Nd同様Yにおいては、ハロゲン化物であるYCl₃の融点は709、YF₃の融点は1152であり⁴⁾、難エッチ材料と予想される。このためYの組成量の最適化が重要となる。今回Al-Hf-YにおいてHf含有量を0.4at%一定とし、Y含有量を0.8、0.4、0.2、0.1at%と変化させて、低基板バイアスドライエッチにおける残渣発生の変化を評価した。

図7にエッチレートのY含有量依存性を示す。Yの添加量の減少とともにエッチレートが急激に増加することが分かる。エッチレート、つまり反応性はAl合金中に含まれる微量のY添加量によってほぼ決定されることが分かる。このときのパターン上面・断面におけるSEM写真を図8に示す。図上段は上面、中段は上面の拡大図、下段は断面写真となっている。図からわかるようにY添加量の減少とともに残渣の形状が島状から点状へと変化し残渣発生密度も減少しているものの、残渣フリーとはならない。

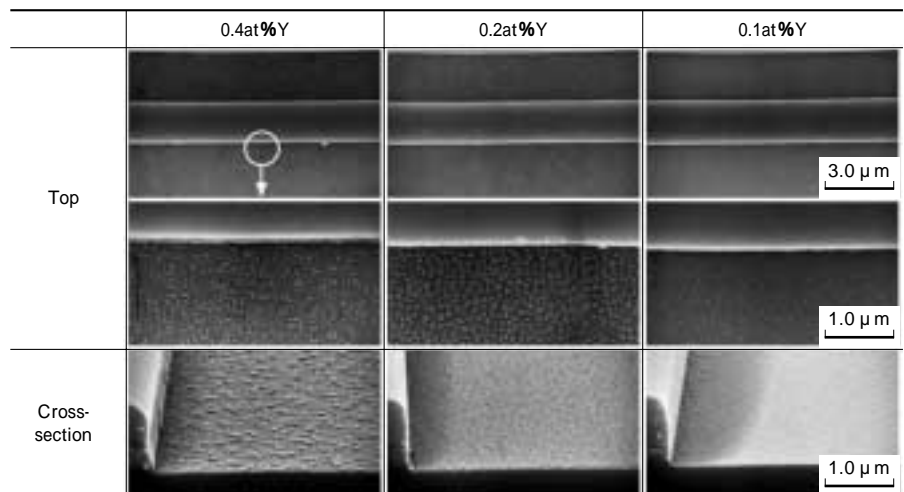


図8 Al-0.4at%Hf-Yのエッチ形状のY含有量依存性

Fig. 8 Dependence of top and cross-section view on Y contents in Al-0.4at% Hf-Y alloy film

Etch condition : Cl₂/BCl₃ = 120/60 sccm, 13mTorr, RF500/LF40W, Tsub 20, Twall 40

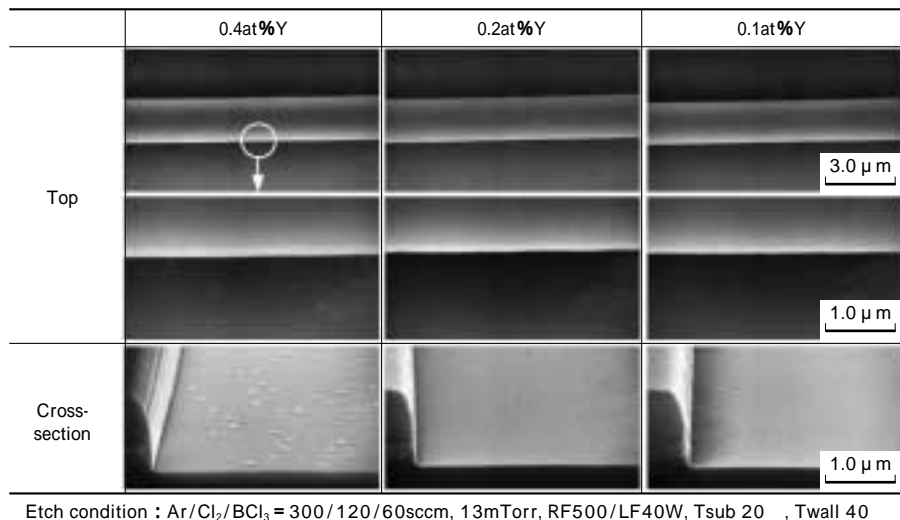


図9 Ar 添加における Al-0.4at % Hf-Y のエッチ形状の Y 含有量依存性
 Fig. 9 Dependence of top and cross-section view on Y contents in Al-0.4at%Hf-Y alloy film in Ar/Cl₂/BCl₃ gas chemistry

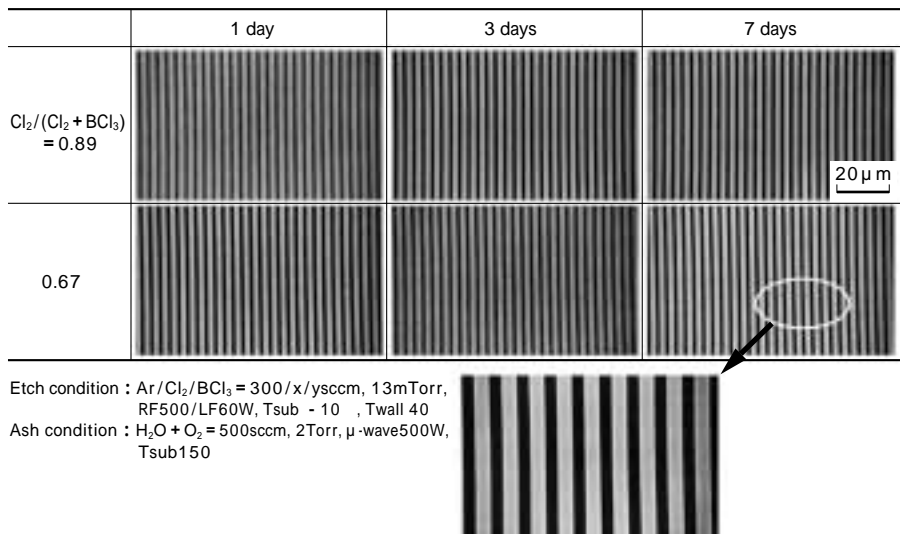


図10 湿度 90% 60 条件下における Al-0.4at % Hf-0.2at % Y におけるアフタコロージョン耐性評価
 Fig.10 Evaluation of after-corrosion in Al-0.4at % Hf-0.2at % Y alloy film under condition of RH90% and temp. 60

次に残渣の原因となっている反応生成物へのイオンアシスト効果を確かめるために、Cl₂/BCl₃系ガスケミストリに Ar を添加した。このときの結果を図 9 に示す。Ar 添加によるイオンアシスト効果によって、0.2 及び 0.1at % では残渣が全くみられていない。これらの結果から Nd や Y など難エッチ材への Ar 添加は非常に有効であると考えられる。

次に Al-0.4at % Hf-0.2at % Y におけるドライエッチ後のアフタコロージョンを評価するために、恒温恒湿槽での加速信頼性試験を行った。ドライエッチ後、図 2 で示した量産ラインを模擬した真空一貫での工程、H₂O/O₂ プラズマによるアッシュ処理を行い、その後 HDA 系 solvent によるウェットクリーンを行った。そして処理したウェーハを湿度 90%、温度 60 の恒温恒湿槽に最大 7 日間保管し、1, 3, 7 日間それぞれにおいてパターン上面の SEM 観察を行った。その結果を図 10 に示す。図から明らかなように、1, 3, 7 日間いずれにおいてもアフタコロージョンはみられておらず、配線腐食の問題に対しても非常に信頼性が高い Al 合金であることが分かった。

以上、Al-Hf-Y 合金においてはソース・ドレイン部への適用を前提とした低基板バイアス下でのドライエッチにおいて、500nm/min を越える高エッチレート、高レジスト選択比 > 1.5 が得られた。またガスケミストリもハログ

ンとの反応性が高い Hf を含有させ、かつ難エッチ材料である Y 組成を最小化することによって、Cl₂ リッチな条件下でのドライエッチが可能となった。一方、Y の 0.1at % 最小化によって耐熱性の低下が懸念されたが、Mo/Al-0.4at % Hf-0.1at % Y/Mo の積層配線構造での評価において 400 までの良好な耐ヒロック特性、及び Al 合金の比抵抗 5.0 μ · cm が得られた。

3. チャンバ内に堆積する反応生成物

Al-2.0at % Nd と Al-0.4at % Hf-0.2at % Y をスパッタ成膜しレジストパターンを形成した 6 インチのウェーハをそれぞれ 5 枚づつ連続ドライエッチを行い、チャンバ内に堆積した反応生成物の堆積状態の観察、及び光電子分光法 (X-ray Photo-electron Spectroscopy; XPS) による堆積膜の組成分析を行った。堆積膜は TCP エッチャの誘電窓直下に貼付けた Si チップ上に堆積したものを観察・分析した。

Al-2.0at % Nd と Al-0.4at % Hf-0.2at % Y の連続ドライエッチ後の Si チップ上に堆積した反応生成物の表面観察の SEM 写真を図 11 に示す。図からわかるように Al-Nd のドライエッチで堆積した反応生成物の表面には粒成長したような異物がみられるが、一方 Al-Hf-Y では堆積した反応生成物の表面は非常に滑らかである。Al-Nd での粒状成長のメカニズムはよくわかっていないが、パーティク

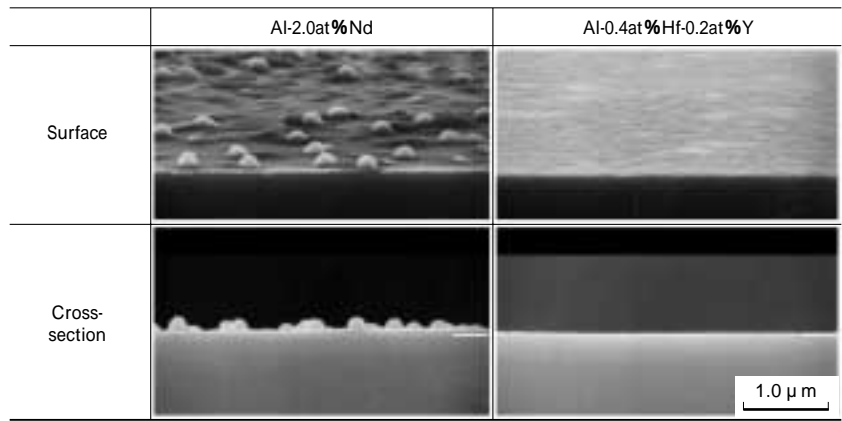


図11 Al-2.0at%NdとAl-0.4at%Hf-0.2at%Yにおけるチャンバ壁反応生成物の表面状態

Fig.11 Surface and cross-section view of by-products deposition onto chamber wall in dry etch of Al-2.0at%Nd and Al-0.4at%Hf-Y alloy film

Etch condition in Al-2.0at%Nd : Ar/Cl₂/BCl₃ = 300/20/160sccm, 13mTorr, RF500/LF60W, Tsub - 10 , Twall40
 Etch condition in Al-0.4at%Hf-0.2at%Y : Ar/Cl₂/BCl₃ = 300/180/60sccm, 13mTorr, RF500/LF60W, Tsub - 10 , Twall40

ル発生要因となることは容易に推察される。XPS による堆積物の組成分析の結果では、Al-2.0at%Nd は C, O, Cl, Nd がそれぞれ 68, 12, 15, 5%であった。主にレジストと考えられる C が主成分であり、レジストと反応した CCl_x が電子温度の高い石英誘電窓直下にて再解離し C が生成されたものと推察される。C は付着確率が非常に高いため、チャンバ壁に吸着・残留しやすい。同時に蒸気圧の低い Nd 系反応生成物は蒸気圧が低いためにチャンバ外に排出されず、チャンバ壁などに付着・堆積するため Nd の濃度は 5%と Al 合金薄膜の濃度よりも高くなっている。Al-0.4at%Hf-0.2at%Y では C, O, Cl, Y がそれぞれ 48, 23, 28, 1%であり、同様に C が主成分、また Y の濃度も高くなっている。

むすび = 本稿では Al-Nd 合金のドライエッチ特性及び Al-Hf-Y 合金の同評価を行った。Al-Nd 合金は BCl₃ リッチなガスケミストリを採用することで、ドライエッチ可能であることが分かった。その一方で反応生成物の堆積の問題があり、量産工場でのドライエッチの適用に関しては難しいと考えられる。また Al-Hf-Y においては高エッチレート、アフタコロージョンフリーであること、また Cl₂ リッチなガスケミストリを選択できることからチャンバ内の反応生成物の堆積を抑制できる。さらにソース・ド

レイン部への適用を想定した低基板バイアスにおいては、Y 含有量を最小化することで残渣フリーのドライエッチが可能であった。液晶ユーザからもドライエッチ特性において高い評価を得ており、高精細パネルの本命とされる低温ポリシリコンパネル (Low Temperature Poly-Silicon ; LTPS) LTPS-LCD を中心に実用化の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 11th FPD Manufacturing Technology EXPO & Conference Proceedings (2001) p.9.
- 2) T. Ohishi et al. : J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.15 (1997) p.2339.
- 3) J. Deutz et al. : J. Phys. F: Metal Phys., Vol.11 (1981) p.1787.
- 4) TRI CHEMICAL LABORATORY INC.: Catalogue No.5(1997).
- 5) H. Kazumi et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36 (1997) p.4829.
- 6) T. Yunogami et al. : DRY PROCESS SYMPOSIUM Proceedings (1997) p.211.
- 7) J. H. Lee et al. : J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.15 (1997) p.573.
- 8) J. F. Pieson et al. : Surf. Coat. Technol., Vol.97 (1997) p.749.
- 9) T. Banjo et al. : Jpn. Appl. Phys., Vol.36 (1997) p.4824.
- 10) H. R. Han et al. : Surf. Coat. Technol., Vol.133 (2000) p.606.
- 11) T. Kinoshita et al. : DRY PROCESS SYMPOSIUM Proceedings (1996) p.37.