


小特集 材料プロセス用フルオロカーボンプラズマ —現状と展望—

7. 環境調和型ゼロエミッション・リサイクル ナノエッチングプロセスの開発

高橋 俊次^{1,2)}, 堀 勝²⁾¹⁾株式会社 エンジニアリング, ²⁾名古屋大学大学院工学研究科 名古屋大学プラズマナノ工学研究センター

(原稿受付: 2007年1月7日)

地球温暖化防止プロセスの創成を目指した新しい挑戦として, 固体ソースを用いたフルオロカーボンガス供給装置を開発し, 同供給装置を先端 ULSI における低誘電率 SiOCH 膜の高速加工や SiO₂膜堆積プロセス装置のクリーニングプロセスへ応用し, その有効性を実証した. さらに, エッチングプロセスから排出されるフルオロカーボンガスを非平衡大気圧プラズマによって分解・重合させて, 微粒子を生成し, その微粒子を用いた超撥水膜の高速コーティングプロセス技術を見出した. これによってプロセスから排出されるフルオロカーボンを固体として他分野にリサイクルするプロセスを示した. これらの成果は, 「環境調和型ゼロエミッション・リサイクルプロセス」という新しい科学技術を開拓することが期待される.

Keywords:

plasma, etching, cleaning, fluorocarbon gas, global warming, zero-emission and recycle,
solid material evaporation technique, super-hydrophobic, nano-particle

7.1 はじめに

超大規模集積回路 (ULSI) の配線構造におけるシリコン酸化膜をはじめとして, 多くの材料のエッチングにフロン系ガスを用いたプラズマエッチングが使われている. しかしながら, 1997年12月に京都で開催された気候変動枠組み条約第3回締約国会議 (COP3) において京都議定書が採択され, 二酸化炭素, メタン, 一酸化窒素, 代替フロン等3ガス (HFC (hydrofluorocarbon), PFC (perfluorocarbon), SF₆) の6種類について排出を抑制すべき対象ガスとして国別の削減目標を定めた. しかし, 半導体製造におけるシリコン酸化膜のプラズマエッチングプロセスにおいては, フロン系ガスの分解から生成される CF_x (x: 1-3) ラジカルがエッチングに重要な役割を担っており, エッチングプロセスに PFC ガスの使用は必要不可欠となっている. CO₂の温暖化係数 (GWP: Global Warming Potential) を1とした場合, PFCのGWPは6500~9200と極めて大きい. したがって, 地球温暖化防止に対応した GWP の小さい代替ガスの開発, および PFC ガスの排出を低減, または排出しない新しい代替プロセス (PFC ゼロエミッションプロセス) の開発が重要になっている.

代替プロセスとして, 一般的には, GWP の低いガスを用いてプロセス技術を構築することが提案されている. しかし, GWP の低いガスを用いたとしてもプラズマエッチング反応中に生じた複数のフロン系ラジカルの気相反応により安定な CF₄などの GWP の高いガスが新たに発生するため, これらのガスの除外等の対策が必要になる. 通常は,

除害処理装置などでフロン系ガスを分解あるいは燃焼させることによって CO₂あるいは COF₂などにして除外する方策が取られている.

我々は, 地球温暖化防止のためにフロン系ガスを気体ソースとして用いずに, 固体ソース (PTFE) への炭酸ガスレーザーの照射によって C₂F₄ガスを発生するという現象を見出した[1, 2]. PFC ガスの中で, C₂F₄ガスは GWP が非常に小さく (<1.0), 地球温暖化防止に優れた特性を持っている. しかしながら, 大気中での爆発限界が 10-50% であり[3], 半導体製造分野において, その使用は大きく制限されている. 別の製造分野のテフロン材料の生産現場では, 高圧ボンベによる C₂F₄ガス供給については厳しい管理の下, それを使用している.

本研究では, 固体ソースを用いるために, 基本的には非常に安全に C₂F₄ガスを発生させることや, 炭酸ガスレーザーの出力を変化させることにより, C₂F₄ガス生成量を精度良く制御することができることが明らかになった. さらに, C₂F₄ガスを用いたプラズマエッチングプロセス中に発生した CF₄などのガスの除害方法として, ガスを固体化し新たに再利用を行うという, 環境調和型の新しいエッチングシステム「ゼロエミッション・リサイクルナノエッチングプロセス」という新しい技術を提案し, その装置を開発し, 実験レベルでその有用性を実証した.

本稿では, このような新規環境調和型プロセス技術を ULSI ナノエッチングプロセスへ応用した結果について述べる.

7. Development of Environmentally Friendly Zero-Emission and Recycle Nano-Etching Process

TAKAHASHI Shunji and HORI Masaru

corresponding author's e-mail: hori@nuee.nagoya-u.ac.jp

7.2 ULSI 低誘電率層間絶縁膜 (SiOCH) エッチングプロセスへの応用

通常、半導体製造プロセスでは、プラズマCVD法を用いてSiO₂膜を形成する。このプロセスでは、プロセスチャンパー内にSiO₂膜が堆積し、ゴミの発生などにより歩留まりが大きく低下する。したがって、CVDプロセスのすぐ後に壁に堆積したSiO₂をクリーニングすることが必要である。このようなクリーニングにおいてもフロン系ガスが使用されている。そこで、温暖化係数の高いフロン系ガスの代替ガスとして、前述したようなレーザー蒸発を用いたC₂F₄ガス供給装置にて生成したC₂F₄ガスを用いて、CVDチャンパー内壁のSiO₂膜のクリーニングプロセスへの適用を行っている。

本研究で用いたレーザー蒸発によるコンパクトC₂F₄ガス供給装置および平行平板型のエッチングシステムの概要を図1に示す[4]。エッチングシステムには、上部電極に60 MHz、下部電極に2 MHzを印加した。直径50 mm、長さ70 mmのシリンダ型に形成されたPTFEの固体ソースを、Arガス雰囲気において、CO₂レーザーを照射する。それにより、C₂F₄ガスを発生させ、Arガスの混合物ガスとして、ガスシャワーヘッドを通してプロセスチャンパーに導入した。エッチングプロセスのサンプルとして、Si基板上の低誘電率 (low-*k*) SiOCH膜とSiO₂膜を用いた。

本装置において、C₂F₄以外のCF₄、C₄F₈、C₂F₆といった安定PFCガスの生成物はなく、レーザー (CO₂) の出力によってその生成量を制御することができる。また、エッチングプロセス中のガス流量の変動は1.8%と小さい。固体ソースをガス供給源として用いているため、安全性を確保しながら、ガス供給装置を抜本的にコンパクト化することができる。例えば、10リッターの高圧ボンベ (3.6 kg) は、1.6リッターの固体ソースに置き換えることができる。ULSIの配線構造における層間絶縁膜に使用されているlow-*k* SiOCH膜のエッチングに必要なC₂F₄ガスを50 sccmとするなら、装置にセットされた固体ソース1個は3200枚以上のウエハースをエッチングすることが可能である。

本装置で生成したC₂F₄ガスを用いて、low-*k* SiOCH膜のエッチングプロセスを行った結果を図2に示す[4]。条件は、圧力10 Pa、上部RF電極1.2 kW、下部RF電極1 kW

である。その結果、low-*k* SiOCH膜に対して、約500 nm/minの高いエッチング速度、垂直形状、レジストとの選択比10が得られた。これらの値は、現在使用しているC₄F₈ガスを用いたエッチング特性を凌駕している。本ガスから供給されるガスはC₂F₄であり、C₂F₄から生成されるイオンは主としてC₂F₄⁺であることが知られている[5]。C₂F₄⁺イオンはSiO₂膜との高いエッチング特性とSiO₂/Si₃N₄膜とのより高い選択性があると報告されている[6]。したがって、C₂F₄⁺イオンを主体とするエッチング化学によりlow-*k* SiOCH膜の高速エッチングが実現されたと推測される。しかしながら、これらの表面反応のメカニズムをはっきりさせるためには、レーザー分光法等によるプラズマ中の活性種に関する診断などによって、さらなる情報を集積することが必要である。

次に、生成したC₂F₄ガスをCVDチャンパー内壁のクリーニングプロセスに適用した結果を示す。上部RF電極パワーを0.6 kW、下部電極をGNDに接地し、シリコンウエハー上のSiO₂膜のエッチングを行うことによって、CVDチャンパー内壁を模擬し、SiO₂膜のクリーニング特性を評価した。図3にC₂F₄/O₂ガス混合比を変化させた場合のエッチングレート特性を示す[4]。プロセスチャンパー内

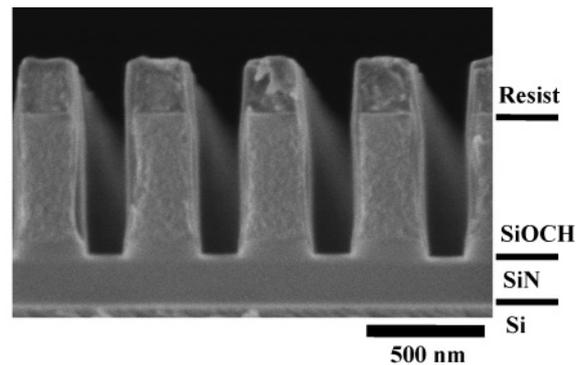


図2 Low-*k* SiOCH膜のエッチング形状[4]。

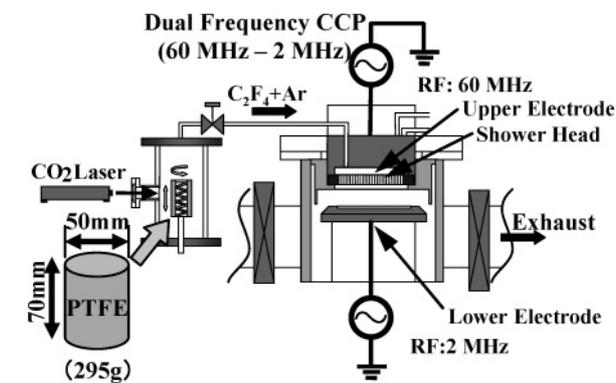


図1 固体を用いた新規ガス供給装置と二周波励起平行平板型エッチングシステム[4]。

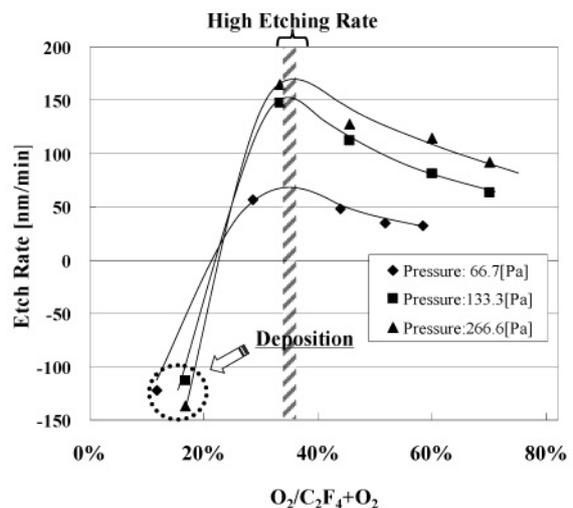


図3 SiO₂エッチング膜のエッチング速度とO₂およびC₂F₄ガス混合比依存性[4]。

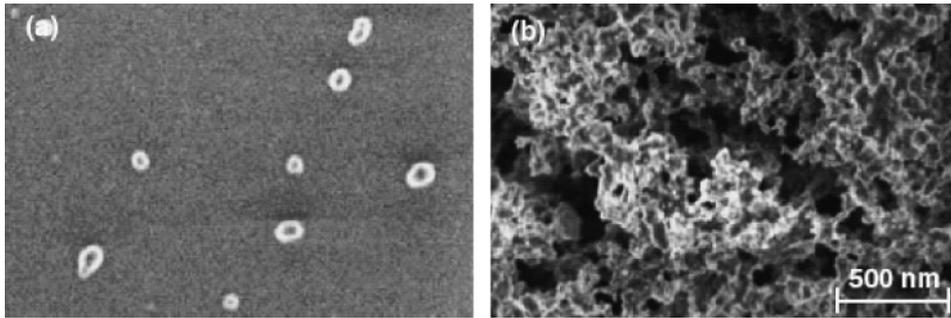


図4 Si 基板上に堆積した微粒子の形状 (a)基板バイアスなし、(b)交流電界印加[7].

圧力を 66.7 Pa, 133.3 Pa および 266.6 Pa と変化させた場合、エッチング速度はガス混合比 $O_2/(C_2F_4 + O_2)$ が約 35% で最大となり、プロセスチャンパー内圧力 266.6 Pa において 165 nm/min の高いエッチング速度を実現した。また、ガス混合比をそれ以上に減少させると急激にエッチング速度が減少し、ガス混合比が約 20% 未満になるとシリコンウエハー上に堆積物が現れた。ここで実現した C_2F_4 ガスによる最大エッチング速度は C_2F_6 ガスを用いた場合の半分程度である。しかしながら、 C_2F_4/O_2 ガスを用いたクリーニングプロセスの可能性を見出すことができた。

7.3 ゼロエミッション・リサイクルプロセス

従来、エッチングプロセス装置から排出されるフロン系ガスの除害方法は、真空ポンプ後に酸素ガスなどを用いたプラズマ燃焼を設置し、フロン系ガスを COF, HF などのガスに変換して吸着する方法が実行されていた。本研究では、環境にやさしい製造プロセスを構築するために、エッチング中に生じたフロン系ガスを分解し、さらに気相重合させて微粒子として回収するという新しいプロセスを提案している[7]。これにより、プロセスから排出されたガスを固体としてリサイクルすることが可能となる。本研究では、フロン系ガスを気相重合させて微粒子化するために、大気圧下で生成するプラズマ装置の開発を行った。通常の大気圧プラズマでは、ガス温度が非常に高いために有機系の微粒子を生成させることは困難であったが、大気圧下でマイクロ波を 100 μ m のギャップを有する微小スリット電極に導入して、その電極間でガス温度の低い大気圧非平衡プラズマを構築した。ガス温度は、電極の温度で制御することが可能である。ガス温度を N_2/He ガスプラズマにおける窒素の発光バンドスペクトルで解析した結果、480 K 程度の低いガス温度であることが判明した。

このようなガス温度が低く、大気圧下で動作するプラズマ中に C_4F_8 などの温暖化係数の高いフロンガスを導入すると、生成されたラジカルが三体反応によって気相中で重合し、微粒子を生成する。微粒子はプラズマ中で負に帯電するため、プラズマ下流に設置した基板に正のバイアスを印加させることによって、微粒子を選択的に堆積させることが可能となる。図4に基板に堆積した微粒子の様子を示す[7]。バイアスを印加しない場合、微粒子の堆積はほとんど観察することができない。一方、プラズマから 3 cm 下流

に離して設置した基板に 12 kV の交流電界を基板に印加した場合、3 分のプラズマ処理で直径 50–100 nm の微粒子が高速堆積し、厚さ 2.5 μ m の多孔質物の堆積が観察された。

この堆積物を XPS によって解析した結果、F/C は、約 0.9 のフルオロカーボン膜で構成されており、金属等の不純物は検出されなかった。したがって、フロン系ガスを微粒子化し、微粒子として固体表面に堆積させることによって、フロン系ガスの排気ガス処理が可能であることが示された。

このような大気圧非平衡プラズマによって高速で堆積した多孔質膜の応用の 1 つとして、種々の基板へのコーティングがあげられる。本研究では、形成した多孔質膜がフッ素と炭素からなるフルオロカーボン膜であり、三次元に微細な凹凸を有していることから種々の基板の撥水コーティングへの応用を考えている。図5に多孔質膜の撥水特性を評価した結果を示す[7]。図より、Si 基板表面に高速コーティングした多孔質微粒子膜は、水に対する接触角が 140° という超撥水性を示すことが判明した。ガス温度の低い大気圧プラズマは、種々の基板へのフロン系コーティングが可能であるため、自動車等の部品やガラスへの応用が考えられる。これらのプロセスは、エッチング排ガスを再利用した新しい大気圧ガス処理技術、微粒子高速コーティング技術およびその装置として今後発展していくことが期待される。

7.4 まとめ

本研究では、 CO_2 レーザーをテフロン製の固体ソースに照

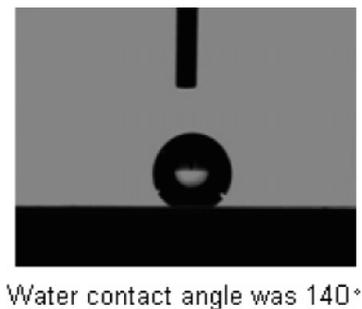


図5 Si 基板に高速微粒子コーティングした表面における水の接触角測定結果[7].

射することで C_2F_4 ガスを選択的に生成することができるガス供給装置を、従来のGWP値が大きいガス (C_2F_6 や SF_6) を用いる装置の代替ガス供給装置として開発した。本装置では、従来の高圧ポンペを用いる装置に比べ約 1/6 程度までコンパクトにすることができた。また、本装置を low- k SiOCH 膜と CVD チャンバークリーニングプロセスを模した SiO_2 膜のエッチングプロセスに適用した。パターンサイズが 150 nm における low- k SiOCH 膜のエッチングプロセスでは 500 nm/min の高いエッチング速度と、レジストとの高い選択性 (選択比10) を得ることができた。また、CVD チャンバークリーニングを模した SiO_2 膜のエッチングプロセスでは、 O_2 ガスを混合し、その最適な混合比を用いることで、 C_2F_6 ガスを用いた場合の半分であったが、165 nm/min のエッチング速度を得ることができた。これらのプロセスから排出されるフロン系ガスを大気圧プラズマによって分解、重合させることにより微粒子を形成し、微粒子を基板に選択的に堆積させることによって、超撥水性を持つコーティングができることを明らかにした。これらのガス

供給装置や大気圧非平衡プラズマは、環境調和型の新しいエッチング技術「ゼロエミッション・リサイクルナノエッチングプロセス」として、半導体製造分野のみならず多くの分野で非常に有効であると考えられる。

参考文献

- [1] K. Fujita, M. Ito, M. Hori and T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol.* **B17**, 957 (1999).
- [2] K. Fujita, M. Hori, T. Goto and M. Ito, *J. Vac. Sci. Technol.* **B21**, 2192 (2003).
- [3] *Hazardous Substances Data Bank* (HSDB), U.S. National Library of Medicine (1999).
- [4] S. Takahashi, S. Den, T. Katagiri, K. Yamakawa, H. Kano and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L781 (2005).
- [5] P. Haaland and C. Jiao, Aeri-Pr-Tr-2001-2996 (Mobium Enterprises, Inc., Ohio) 1 (2000).
- [6] T. Sakai, H. Hayashi, J. Abe, K. Horioka and H. Okano, *Proc. Symp. Dry Process* (1993) p.193.
- [7] M. Nagai, O. Takai and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L 460 (2006).