

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—

Fluorocarbon Plasmas Used for Materials Processing
Current Status and Issues

1. はじめに

堀 勝

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)

フルオロカーボンガスを用いたプラズマエッチング技術が見出されて30年近くが経つ。当時は、シリコン膜に対してシリコン酸化膜を選択的かつ垂直形状でエッチングする画期的な技術として注目を集め、半導体の製造プロセスに急速に導入された。現在でも、最先端の大規模集積回路(ULSI)製造を実現するためのナノ寸法の超微細エッチング技術として使用され、活発に研究開発が行われている。また、この30年の間に、フルオロカーボンガスを用いたプラズマプロセスの応用は多岐に亘り、大規模集積回路の製造技術からバイオの表面改質技術に至るまで種々の産業において極めて重要な技術として発展してきた。しかしながら、いまだにそのプラズマ化学の全容は明らかになっていない。プラズマプロセスの学術面が十分に確立されない理由は、その化学反応の複雑さに起因している。フルオロカーボンガスからは、C, CF, CF₂, CF₃, Fなどのラジカルやイオンが同時に発生し、その組成や密度は、原料ガスの構造やプラズマの電子温度によって大きく変動する。さらに、これらのラジカルは、プラズマ中で再結合し、高次のラジカル(C_xF_y)や分子を生成する。プラズマ中には、ラジカルのみならずイオンが存在し、電気的に負性であるフルオロカーボンガスプラズマ中には、多量の負イオンが生成され、プラズマ構造に大きな影響を与えている。これらのフロン系ラジカルの固体表面での反応特性は、各々のラジカルの構造や反応する固体表面の化学組成や形状によって大きく異なっている。プラズマプロセスは、各々のラジカルの反応のみならず、ラジカルとエネルギーの高いイオンなどの複数の粒子が同時に固体表面やサブサーフェスで引き起こす化学反応場であり、その反応場を高精度に設計して、高度なプロセス技術を確立するためには、ラジカルやイオンの密度、組成およびエネルギーを時空間で制御

することが必要である。しかし、これらの反応はプロセス装置の構造のみならず、反応容器の壁の材質、基板温度、反応容器内におけるプラズマ生成部と基板との距離、滞在時間によって大きな影響を受けるため、反応過程とプロセス特性とを関係づけることが非常に困難になっている。

このようなプラズマプロセスにメスを入れるべく、フルオロカーボンガスプラズマ中の活性種の計測が活発に行われ、多くの計測技術の進化をもたらした。特に、赤外半導体レーザー吸収分光法やレーザー誘起蛍光法などの高度なレーザー分光法や閾値出現質量分析法がフルオロカーボンガスプラズマプロセスの解析のために用いられ、その気相反応や表面反応の一端が解明されてきた。「フルオロカーボンプラズマ国際ワークショップ」が2年に1度、フランスで開催され、2006年3月で第6回を数え、フルオロカーボンプラズマにおける基礎過程と応用について非常に活発な議論が交されてきたが、学術面で体系化するまでには未だに至っていない。

この過程の中で、フルオロカーボンガスプラズマプロセスにおいて、深刻な課題が顕在化してきた。すなわち、1997年にフルオロカーボンガスの高い地球温暖化係数を鑑み、京都議定書が採決され、地球環境保全のためにその使用に対して規制を加えることが決定された。最近多発する地球規模での異常気象から推測されるように、工業的に排出される温暖化係数の高いフルオロカーボンガスの製造、その使用や取り扱いに規制を加えることは適切な政策である。一方、このような政策とともに科学技術は絶えず大きな進化を遂げてきており、新たな科学技術や産業に対する要求やニーズを生み出す絶好の機会が今訪れている。また、炭素とフッ素が結合したフルオロカーボンガスを用いたプラズマには、他のガスでは代替することのできない

Fluorocarbon Plasmas Used for Materials Processing Current Status and Issues 1. Introduction

HORI Masaru

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

優れた材料プロセス特性を醸し出すことが可能であり、学術的にも工業的にも末永く人類が付き合っていくことが必要な領域である。

本小特集は、フルオロカーボンガスの基礎から応用に至るまで国際的に本分野の一線で活躍されている方々によって執筆されており、1)素過程やデータベース、2)プラズマモニタリング、3)プラズマモデリング、4)エッチングプロセスへの応用、5)堆積・コーティングプロセスへの応用、および6)生体表面への応用プロセスについて現状と展望がまとめられている。その分野やプラズマ技術科学へのアプローチが核融合プラズマとは大きく異なっているが、フルオロカーボンプラズマプロセスを制御して「地球にやさしい環境」を構築するという視点では共通の目的を有している。フルオロカーボンガスの複雑なプラズマ化学に挑戦し、新たな産業の創成や学術的な刺激を求めて核融合研究からプロセス研究へ一歩踏み出すのであれば、最もタイムリーで魅力的な分野である。このような方々にとっ

て、本小特集は短期間で本分野の現状を知る上で非常に役に立つと思われる。また、フルオロカーボンガスを用いたプラズマプロセスに携わってきた方々にとっては、体系的に基礎から応用を知り、さらに現在の研究や開発にフィードバックする上で重要な指針が提示されていると考えられる。

材料プロセス用フルオロカーボンガスプラズマは、半導体のみならず環境、バイオ分野においても応用面が拡大しており、工業的にはますますその重要性が広がっていると同時に環境問題を解決し、人類を救うグローバルな科学技術の確立という側面を有しており、今後多くの研究者や技術者を巻き込んで発展する学際領域になろう。

本小特集が、多くの研究者や技術の座右の書として、また新たに研究を始めてみたいとする方々の指南書になることを期待している。若い研究者や学生諸君が「面白い、やってみよう！」という気持ちになっていただけたら、この上ない喜びである。

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—

2. プラズマエッチング装置技術開発の経緯，課題と展望

関根 誠

名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター

(原稿受付：2007年1月24日)

半導体デバイス製造におけるプラズマエッチング技術について、その発展の経緯を技術自体の基本的な要素を踏まえて概説する。また、現在使用されているフルオロカーボンプラズマを使った装置やプロセス技術の課題をあげ、今後の開発のポイントを考察する。

Keywords:

etching, etcher, fluorocarbon, semiconductor device process, reactive ion etching, surface reaction

2.1 はじめに

半導体デバイス生産のためのドライエッチング技術は、リソグラフィにより被加工膜の上に形成したフォトリソパターンなどをマスクにして、反応性ガスのプラズマ[1-7]に晒すことにより、シリコン (Si) や金属、絶縁物材料に溝やホールのパターンを作製する手法である。溶液を使用する湿式 (ウェット) エッチングに対し、ガスやガスを放電で励起して発生した活性な原子・分子さらにイオンを利用する。特に反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) が開発されてからは、リソグラフィとともに半導体デバイスの高集積化を牽引し、半導体デバイスの隆盛とともに発展した基盤技術である。デバイスの高集積化、高性能化、さらにコストパフォーマンスの追及には今後ともプラズマを利用したドライエッチング技術の開発が不可欠である。

本稿では、その発展の経緯を技術自体の基本的な要素を踏まえて概説する。また、現在使用されているフルオロカーボンプラズマを使った装置やプロセス技術の課題をあげ、今後取り組むべき技術開発の方向を提案する。

2.2 プラズマエッチング技術開発の経緯

2.2.1 プラズマエッチングの黎明

トランジスタの発明[8,9]から、素子をウェハ上に多数形成する集積回路が1950年代末に発明され、その製造方法としてプレーナ技術[10]が提案された。これはシリコン酸化膜 (SiO_2) をマスクとして、シリコン中に不純物を拡散する工程を繰り返すことにより半導体集積回路を作る方法である。さらに、トランジスタ素子を絶縁膜で被い、その上に Al 等の金属パターンを形成して配線とする構造が開発された[11]。これらの基本技術によってウェハ上への素子の集積化が実現し、微細化による高性能化が可能となった。しかし、当時はウェットエッチングが使われ、図1 (a) に示すように、薬液の回り込みによりアンダーカットが発生し、2~3 μm レベルのパターン寸法しか実現できなかった。

一方、ドライプロセスの開発は、酸素プラズマによるフォトリソ膜のアッシング技術[12]から始まる。プラズマで活性化した酸素原子とレジストの有機材料が反応して揮発性の高いガスとなり排気される。従来、強酸を使用したレジスト除去をドライで行うことが可能となった。さらに、ハロゲンガスのプラズマにより Si をエッチングする技術が提案された[13]。代表的なフルオロカーボンガスである CF_4 のプラズマで発生した反応性の高い F 原子 (F ラジカル) が Si と反応して蒸気圧の高い SiF_4 となり排気され、エッチングが可能となる。その後、 CF_4 に O_2 を添加することで F 原子を大量に供給できることがわかり、

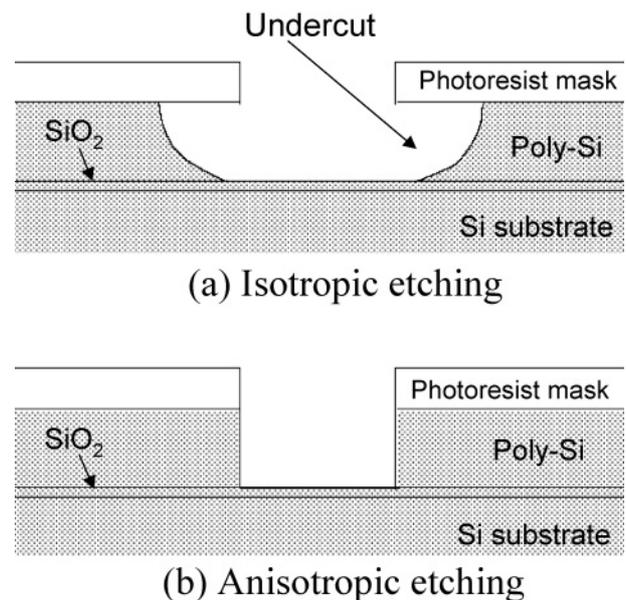


図1 エッチングした薄膜の断面形状の例、(a)等方性エッチング形状、(b)異方性エッチング形状。

2. Background and Challenges for Plasma Etching Tool Development

SEKINE Makoto

author's e-mail: sekine@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

Chemical Dry Etching (CDE) 技術[14]が発明された。拡散で供給される F 原子によるエッチングでは、ウェットプロセスと同様に等方的なエッチング形状となるが、薄膜の除去や表面処理などで現在も利用されている。

プラズマでの異方性加工が見出されたのは、高周波 (RF) 放電スパッタリングの研究において、RF を印加したカソード電極にイオンを加速する DC バイアスが発生することがわかってからである (図 2) [15]。さらに1970年代中期に平行平板型の電極間でフルオロカーボンガスを含むプラズマを発生させ、電極に載せたウェハ表面の加工が可能であること [1, 2] から、反応性イオンエッチング (RIE) が開発されるに至った [3, 4]。しかし、下地の Si に対する SiO₂ や Si₃N₄ 膜のエッチング速度比 (選択比) は低く、フルオロカーボンガスが SiO₂ や Si₃N₄ 膜のエッチングに本格的に使用されるようになったのは、CF₄ と H₂ の混合ガスにおいて H₂ 流量を増加させることで下地 Si に対して高い選択比 (～40) が得られることによる [5]。

図 3 に CF₄-H₂ 混合ガスを使用した RIE 装置において、H₂ 流量変化に対する SiO₂ と Si のエッチング速度の変化を示す。CF₄ だけでは選択比は小さい (SiO₂/Si ~ 1.3) が、H₂ を加えると Si のエッチング速度が低下し選択比が向上する。H₂ の導入により気相の F 原子が HF の形で除去され、ラジカル種の平均の C/F 比が増加し、表面に CF_x の重合膜が形成されやすくなる。SiO₂ 表面ではエッチング反応に伴い酸素が供給されるため、重合膜は CO, CO₂ あるいは COF₂ 等の形で除去される。一方、Si 表面ではイオン衝撃によるエッチング反応以外に重合膜を除く過程はなく、イオンエネルギー等の条件を調整することで、Si 表面だけに選択的に重合膜を形成し、エッチング速度を抑制する (選択比を向上させる) が可能となる。この反応過程を簡略化して示すと下記のようなになる。

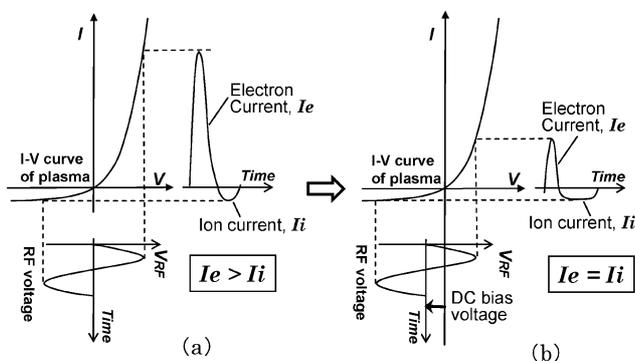
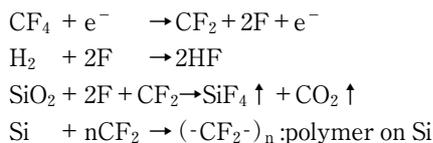


図 2 プラズマに晒した電極に RF を印加した時に DC バイアスが発生する機構。RF 1 周期での電子電流 (I_e)、イオン電流 (I_i) は、(a) 移動度の差から $I_e > I_i$ となり電極が負に帯電し、(b) $I_e = I_i$ となるように DC バイアスが発生する。

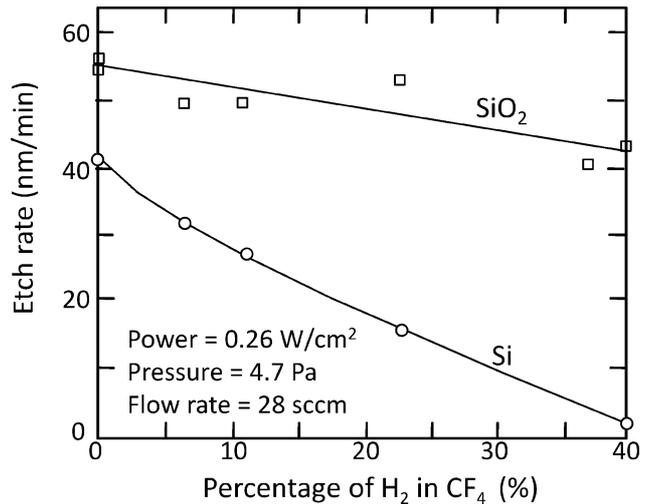


図 3 CF₄-H₂ 混合ガスを使用した RIE 装置において、H₂ 流量変化に対する SiO₂ と Si のエッチング速度の変化 [5]。

実際には CF, CF₃, さらに C₂F_x, CO あるいは SiF_x や SiCF など多くのラジカル種、反応生成物、イオン種が存在する。また重合膜の組成も厳密に CF₂ とは限らず、表面では反応の中間生成物を含む反応層が形成されながらエッチングが進む。デバイス生産の数々の要求から、高性能の装置、プロセス開発のために、このような反応機構が詳細に検討され続けてきた。その詳細は他の章に譲り、ここでは30年以上前に開発された基本的なスキームが現在の微細加工においても利用されているということを理解いただきたい。

その後、1980年代初めにかけて Coburn や Flamm らにより RIE における異方性加工の機構が調査され [16, 17]、ハロゲン元素の存在下でイオン衝撃を受けた表面のエッチング反応が著しく促進される現象が明らかにされた。図 4 に RIE における異方性エッチングの機構を図示した。(a) は上述のイオン支援エッチング反応 (Ion assisted etch reaction) であり、エッチング種が吸着した表面 (Adsorbed

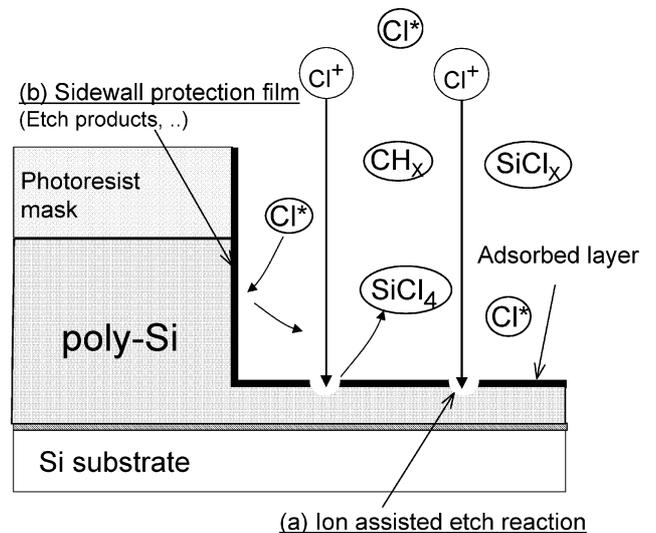


図 4 RIE による異方性エッチングの機構、(a) イオン支援エッチング (Ion assisted etch reaction)、(b) 側壁保護膜 (Sidewall protection film) の形成。

layer) をイオンが衝撃することで、エッチング種と被エッチング材料の反応が促進される。一方、(b)の側壁保護膜 (Sidewall protection film) の形成は、中性のエッチング種と容易に反応が進む材料 (例えば、リンを高濃度に添加した n⁺ poly-Si と Cl 原子, Si と F 原子の反応) を加工する場合に有効である。エッチング生成物 (図の例では SiCl₄) やレジストの分解物がパターン側面に堆積し、中性のエッチング種との反応を抑制する [18]。イオンが衝撃するパターンの底面ではこの薄膜が除去されるために、異方性の加工が可能となる [6]。

その後、ウェハの大口径化と生産性の向上に対応するために、ウェハを1枚ごとに高速に加工する新方式 (ECR 装置やマグネトロン RIE) が提案され、技術開発は新たな世代に入る。

2.2.2 プラズマエッチングの発展期

図5にエッチング装置開発の経緯を、上述した黎明期から現在までの期間に亘り、年代、ウェハ口径、DRAMの最小の加工寸法 (最小線幅) および容量等の技術の世代に対して導入されたプラズマ生成方式により示した。重要な装置の構成図、プロセス技術上のイノベーション、装置技術としてウェハ搬送についてもまとめた。括弧内は、A: 微細化, S: 選択比, E: エッチング速度, D: ダメージ, R: 再現性についての性能向上を目的として開発された技術で

ある。

前節で紹介した基本的な RIE のコンセプトは80年代初期までは変わらず、ウェハのロボットアーム搬送、カセット・ツー・カセット方式、ロードロック機構などの自動化により、生産性や信頼性の向上がなされた。70年代までは電極上に複数のウェハを並べて処理するバッチ処理方式であり、チャンバを開放して作業者が専用のピンセットで1枚ずつウェハを電極上に配置した。その後ウェハをロボットアームで搬送する技術が導入され、ウェハ (1ロット~25枚) を PTFE 等の耐薬品性のある素材を使ったカセットに収めて、装置への導入を行った。さらに、プロセスチャンバを大気開放することによる不安定性が問題となり、真空搬送容器を介してプロセスチャンバへウェハを導入するロードロック機構が採用された。

ウェハが6インチ径程度となるとバッチ処理では装置が大型化するため、80年代中頃からウェハを1枚ごとにエッチングする枚葉処理方式の装置が導入された。バッチから枚葉となると1ロットの処理時間が著しく増加するため、ここでエッチング速度の大幅な向上が検討された。また、同時に幅 1 μm を下回る寸法の高精度加工が要求され、プラズマ生成方式に立ち返った検討がなされた。すなわち、従来 1 Torr~数百 mTorr であったガス圧力を下げ、表面を衝撃するイオンの方向性を良くすると同時に、プラズマ密

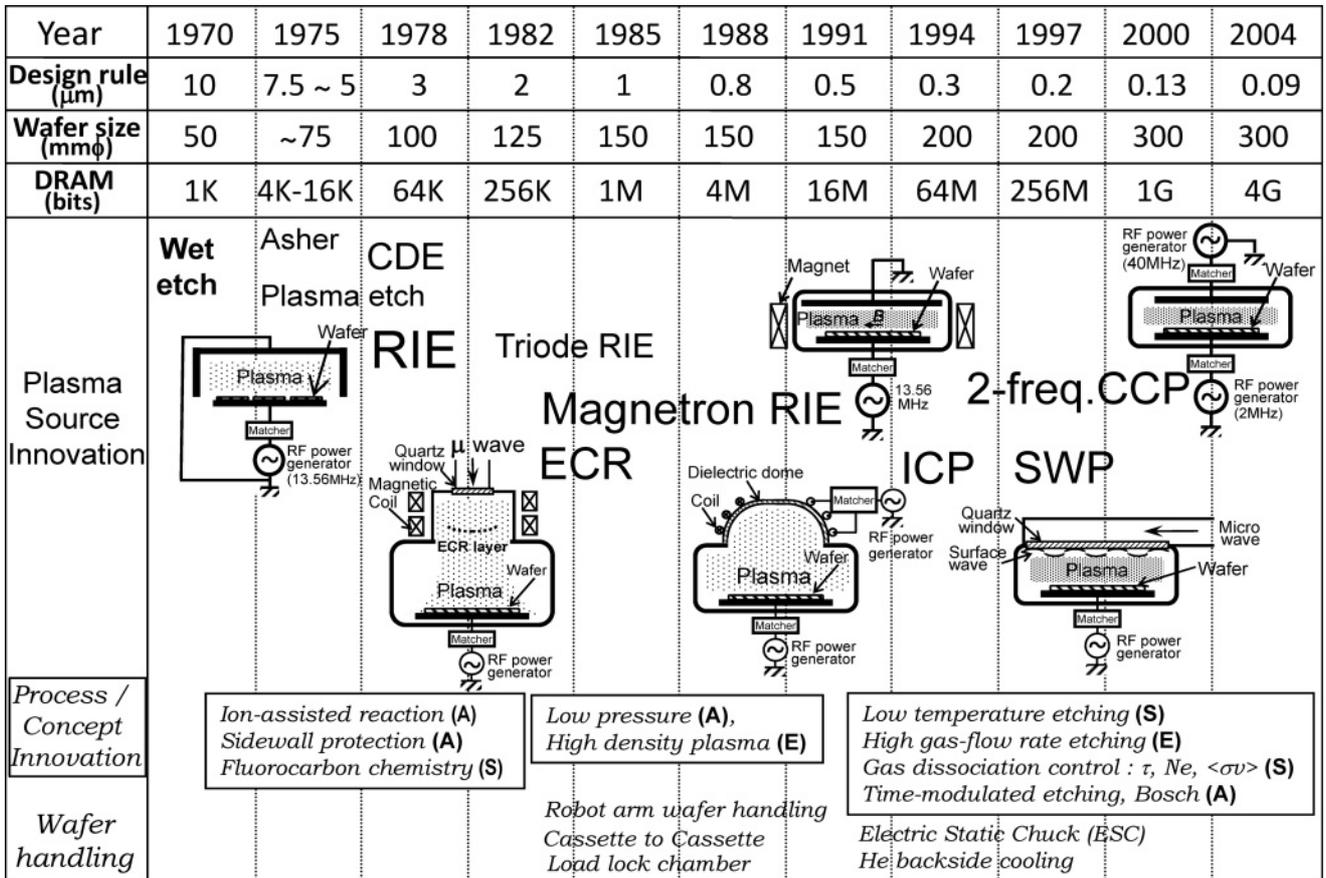


図5 エッチング装置開発の経緯を黎明期から現在までの期間に亘り、年代、ウェハ口径、DRAMの最小の加工寸法 (最小線幅) および容量等の技術の世代に対して導入されたプラズマ生成方式および装置構成図、プロセス技術上のイノベーション、ウェハ搬送の装置技術。括弧内は、A: 微細化, S: 選択比, E: エッチング速度, D: ダメージ, R: 再現性について、それぞれ性能向上を目的として開発された技術。

度(従来は $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$)を高めることで高速の加工を目指した。

その一方式が電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を利用して低ガス圧力で高密度プラズマを形成する ECR プラズマエッチング装置[7, 19]であり, もう一つが RIE カソード電極付近に電極と平行な磁場を与えるマグネトロン RIE 装置[20]であった。また, プラズマ密度とバイアス電圧を独立に制御する 3 電極 (トライオード: Triode) 方式も提案された[21]。詳細は各文献に譲るが, ECR 方式は高精度・低ダメージの加工方式としてゲート電極や配線の加工に活用された。大口径化への対応やフルオロカーボン系ガスでの制御性低下などの課題から現在の先端 LSI 製造ではほとんど使用されていないが, 低ガス圧力での加工や MEMS (Micro Electro Mechanical System) あるいは CVD やスパッタリングの応用などではなお広く活用されている。マグネトロン RIE はプラズマの不均一性に起因する静電ダメージ[22]が課題であったが, 均一磁界を形成するダイポールリング磁石[23]の採用により, 特にフルオロカーボン系ガスでの SiO_2 や高アスペクト比 Si トレンチの加工において高いプロセス性能を発揮した。

この時期に大きく進歩した装置技術は静電チャック (ESC: Electric Static Chuck) である。プラズマ密度を高めて高速エッチングを実現したためエッチング中のウェハの昇温が問題となった。電極上に静電吸着したウェハと電極間に He ガス (圧力 $\sim 1 \text{ kPa}$) などの熱伝導率の高いガスを導入することで, ウェハの温調を可能とした。その他, ウェハを従来より低い温度 (0°C ~ 液体窒素温度) に維持することで選択比や形状制御を行う低温エッチング技術[24], エッチング生成物の再吸着を抑制し高速エッチングを可能とする高ガス流量 (あるいは高速排気) 技術[25]が提案されている。

以上のように, 80年代から90年代中期にかけては, 日本のデバイスメーカーを中心にプラズマエッチング装置, プロセス技術の開発が極めて活性化した時期である。その背景には, 日本のデバイスメーカーが DRAM 生産に集中し, その市場の 8 割以上を占めるまで至った時代であり, 共通の材料やプロセスに各社が同じ目標で開発していたこともある。また, 原子・分子・イオンで加工するプラズマプロセスのポテンシャルが極めて高く, 現場での擦り合わせで生産の対応ができたためと考える。

2.2.3 プラズマエッチングの高度化と現在

その後, さらに微細化, 高生産性への対応が求められ, 米国の装置メーカーを中心に, 誘導結合型プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) 源[26, 27]が装置化された。これは, チャンバの上部や側面の高周波コイルでプラズマを誘導加熱する方式である。高密度プラズマを容易に形成できることから HDP (High Density Plasma) とも呼ばれた。特にトランジスタのゲート電極加工や配線金属加工では良好な特性を示し, 急速に普及した方式である。

しかし, フルオロカーボンガスを使用した SiO_2 膜のエッチングでは, 特に Si_3N_4 膜に対して選択比が安定せず, HDP 方式は生産現場に本格採用されなかった。高密度プラ

ズマでフルオロカーボンガスを高度に解離し F 原子が多く生成されることが低選択比の一因である。構成上チャンバ体積が大きいことも (ガスの滞在時間が増加して) ガスの解離度を上げた。さらにチャンバ上面や側面の誘電体は温度調整が困難であり壁の状態が安定せず, また誘電体がエッチングされ放出されるガス (酸素など) も不安定要因となった。

この間にマグネトロン RIE は, 3 cm 程度の電極間隔 (容積の小さい) 構成と CO あるいは Ar ガスを大流量で導入する (ガス滞在時間が短い) ことで, フルオロカーボンガスの分解を抑制, Si_3N_4 膜に対する SiO_2 の高選択比エッチングプロセスを実現した。その後の ASET[28]における解析[29, 30]から, ガスの解離制御の一指針として, ガス分子が排気されるまでにプラズマ中で受ける電子衝撃の回数 ($\tau \cdot N_e \cdot \langle \sigma v \rangle$), τ : ガスの滞在時間, N_e : 電子密度, $\langle \sigma v \rangle$: 電子衝突解離断面積と電子速度の積分値で衝突解離レートに相当) を制御することの重要性が確認された。このコンセプトは二周波 CCP (Capacitively Coupled Plasma) 型 RIE と呼ばれる方式でも実現されている。

その後, プラズマ励起に従来の 13.56 MHz から VHF 帯を利用する CCP や ICP が提案され発展した。また, 誘電体ランチャーやスロットアンテナを使用して表面波を励起することでプラズマへエネルギーを供給する表面波プラズマ (Surface Wave Plasma: SWP) [31]が開発されている。ICP では特殊な磁場配置を使った NLD (Magnetic Neutral Loop Discharge) 方式[32]が主に MEMS 加工やリソグラフィで使用するレチクルの加工において実用化されている。SWP と NLD は低電子温度の高密度プラズマを実現しやすいプラズマ生成方式であることが謳われており, ともに大学のシーズから発展して装置化された。

その他に, 側壁保護膜形成とエッチングを交互に行うことで異方性的高速エッチングを行う Time-modulated etching 法[33]がある。堆積性のガス (例えば CCl_4 や C_4F_8) とエッチングガス (例えば SF_6) を短時間 (~ 数秒ごと) に切り替えて, エッチングガス導入時にバイアス RF を印加する。Bosch 法[34]と呼ばれる同様の方法が MEMS 等における高アスペクト比の Si トレンチの形成に使われている。さらに, プラズマ自体に変調をかけるパルスプラズマ法では, RF 電源を数十 msec で ON/OFF 駆動してプラズマを生成することで平均の電子温度が低下する[35, 36]ことが知られ, ガス解離の制御や帯電に起因するデバイスへのダメージ低減が検討された。

以上, エッチング装置とそれに伴うプロセス開発の流れを示した。高性能化と高生産性を追求する半導体デバイス製造の要求が技術を大きく発展させた。90年代中頃までは, デバイスメーカーの研究開発陣が新たなハードウェアとプロセス技術を考案することで発展させてきた。しかし, それ以降は特にハードウェアについて半導体製造装置専門メーカーが開発能力を高め, デバイスメーカーと協力して開発する傾向にある。最近では, デバイスメーカーはプロセス開発に集中し, 基本的な装置技術, プロセス技術の開発は装置メーカーに依存している。

一方で、上述のプラズマ源やプロセスにおいて大学のシーズから開発されたものは少ない。しかし、1980年代末に科研費重点領域研究「反応性プラズマの制御」[37]が組織され、反応性プラズマの発生と制御、診断、モデリング等に関する研究が推進されたことにより、その後アカデミアにおいても反応性プラズマ研究の機運が高まり、気相、表面反応機構の理解と計測技術の発展に貢献し、現在に至っている。

2.3 装置・プロセス技術の課題と展望

フルオロカーボンガスを使用したSiO₂膜や絶縁膜の加工は、微細化、大口径化の急激な進展に対応し、30年前からの「古い」課題（形状制御、低ダメージ、高選択比、高エッチング速度、均一性）が常に新しい課題として検討され続けている。経時変化や機差といった問題も常に存在する。さらにデバイス性能の物理限界を拡張するために、多岐にわたる新材料（ポーラス low-k, high-k, 高感度エキシマレジスト…）や新構造（ダマシン配線、歪みシリコン、Fin 型ゲート…）が次々に考案されたことから、新たな課題が現れてきている[38]。

しかし、微妙な材料、構造の違いにより発生する現象は多様であり、その解決へのアプローチはエッチングプロセスだけではすまない。工程の前後でパターン寸法などを計測し直ちに装置へフィードバック（APC: Advanced Process Control）、前後工程を含めた複数のプロセスをモジュールとして最適化を図る、あるいはデバイスの設計まで遡り最適化を図る（DFM: Design for Manufacturing）等の手法が検討されている。

以下では、生産技術開発を見通し良く迅速に進めるための共通基盤的な装置開発技術について3点に絞り述べる。

まずその一つは、見通しの良いプロセス開発を行うための、モニタリングとフィードバック手法の開発である。これについては本小特集第3章で辰巳氏がモニタリングの技術を活用したプロセス開発について詳述している。その実現には、試行錯誤を繰り返す経験的な開発手法から、外部パラメータ（ガス種、圧力、RF電力など設定条件）と内部パラメータ（プラズマ密度、ラジカル組成・密度、イオン種・エネルギー…）、エッチング特性（エッチング速度、形状、…）の相関を科学的に理解することが必要である。また同時に基礎反応過程データベースの充実が必要である。これによりハードウェアによらず普遍的に活用できる反応データを蓄積していくことが初めて可能となる[39]。

二番目は内部パラメータの制御技術の開発であり、上記のフィードバック手法の具体的な手段である。高誘電絶縁膜上のメタルゲート加工における選択比、薄い絶縁膜下のSi基板のダメージ[40]などを始めとして、今後は薄い界面での反応制御が特に重要であり、それはイオンエネルギーに非常に敏感である。したがって、イオンエネルギー幅の縮小と制御、特に低エネルギーでの制御が必要となる。さらに、エッチングの進行する表面反応層の高精度制御には、特定のラジカル種を選択的に供給したり、プラズマからの高エネルギー光、ウェハ表面温度まで含めた理解と制

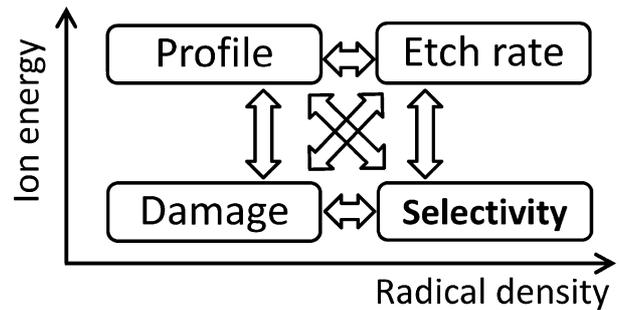


図6 イオンエネルギーとラジカル密度に対してのマトリクスで示した基本的なエッチング特性の項目。

御が求められる。

三番目は均一性の制御である。基本的なエッチング特性への要求項目について、イオンエネルギーとラジカル密度に対して一般的な傾向をマトリクスに配置して図6に示した。例えば、エッチング速度や選択比はラジカルが多い場合に有利になり、ダメージ低減や選択比向上のためには低いイオンエネルギーが好ましい。これらはどれも重要であるが、それぞれの特性は基本的にトレードオフの関係にある。ところが、均一性は他の特性と強いトレードオフの関係にはなく、独立に制御しやすい特性である。しかも、数nmの薄膜や界面層での高い選択比の実現が一層困難となっている状況で均一性向上の効果は大きい。

また、パターンの加工寸法（CD: Critical Dimension）の変換差の制御においても均一性が強く影響することが知られている。これはエッチング生成物[41]やラジカル、イオンの不均一が原因となって側壁保護膜（図4）の厚さがウェハ面内で不均一となるためである。エッチング種の供給と反応生成物の排気、温度について一層の均一性が求められる状況になっている。

もちろんプロセス条件は均一性に影響するが、特にハードウェアによる均一性の制御は高生産性装置開発のポイントとなる。プロセス条件に比較的鈍感で均一性制御が容易な（チャンバ構造や内壁での反応まで考慮した）プラズマ生成方式が待ち望まれている。これは、半導体デバイスのみならずフラットパネルディスプレイ（FPD）や今後のプラズマ応用技術すべてに共通の課題であり、基盤技術としてアカデミアで取り組むべきテーマであると考えられる。

2.4 まとめ

プラズマエッチングは、70年代にパターン側面にアンダーカットのない異方性加工の基本原理が発見され、さらにフルオロカーボンプラズマによるSiO₂の高選択比エッチングの達成により、半導体デバイスの微細化を推進する強力なツールとなった。微細化とウェハの大口径化のためバッチ処理から枚葉処理へ変わり、そこから生じた高速エッチングの要求が、低ガス圧力・高密度プラズマのECRやマグネトロンRIEの開発を促した。80年代から90年代にかけては、サブミクロンからナノ加工へ、さらにはφ300mmウェハ加工へ向けて新たなプラズマ源開発が活性化し、ICPの台頭、さらに二周波CCP、あるいはSWPといっ

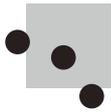
た装置が続々と開発された。

プロセス技術の課題には、従来からのエッチング形状制御、エッチング速度、選択比、ダメージと均一性に加えて、デバイスの物理限界を突破しようと検討されている多種多様な新材料や新構造用の効率的な技術開発がある。

見通しの良いプロセス開発を行うためのメカニズムの理解に基づいたモデリング技術の向上とそれを支えるデータベースの充実が必要である。また、高性能プロセスを実現、維持するために、生産装置で使用できるモニターの活用が望まれる。新構造トランジスタや多層配線では薄膜のストッパー層や密着層を考慮したエッチングが求められ、選択比を補い、ナノレベルの寸法均一性を実現するために、プラズマとガス種の均一性をハードウェアやプラズマ生成原理に基づいて追及し、制御するシステムが重要である。

参考文献

- [1] R.A.H. Heinecke, Solid-State Electron. **18**, 1146 (1975).
- [2] R.S. Rosler, W.C. Benzing and J. Baldo, Solid-State Technol. **45**, 6 (1976).
- [3] N. Hosokawa, R. Matsuzaki and T. Asamaki, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **2**, 435 (1974).
- [4] J.A. Bondur, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 1023 (1976).
- [5] L.M. Ephrath, J. Electrochem. Soc. **126**, 1419 (1979).
- [6] D.L. Flamm, V.M. Donnelly and D.E. Ibbotson, J. Vac. Sci. Technol. **B1**, 23 (1983).
- [7] S. Matsuo and Y. Adachi, J. Appl. Phys. **21**, L4 (1982).
- [8] J. Bardeen and W.K. Brattain, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
- [9] W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. **28**, 435 (1949).
- [10] U.S. Pat. 3,064,167, U.S. Pat. 3,025,589 (1959).
- [11] U.S. Pat. 2,981,877 (1959).
- [12] S.M. Irving, Kodak Photoresist Seminar Proc. **2**, 26 (1966).
- [13] U.S. Pat. 3,615,956 (1971).
- [14] Y. Horiike and M. Shibagaki, Jpn. J. Appl. Phys. **15**, Suppl. 15-1,13 (1976).
- [15] H.R. Koenig and L.I. Maissel, IB.J. Res. Dev. **14**, 168 (1970).
- [16] J.W. Coburn and H.F. Winters, J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979).
- [17] D.L. Flamm and V.M. Donnelly, Plasma Chem. Plasma Process **1**, 330 (1981).
- [18] I. Hasegawa, Y. Yoshida, Y. Naruke and T. Watanabe, Proc. Dry Process Symp. (Inst. Electr. Eng., Tokyo, 1985) p.126.
- [19] K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata, Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 1979 (1977).
- [20] H. Okano, Y. Horiike, T. Yamazaki and T. Tokura, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 486 (1984).
- [21] V.J. Minkiewics and B.N. Chapman, Appl. Phys. Lett. **34**, 192 (1980).
- [22] M. Sekine, K. Horioka, Y. Yoshida and H. Okano, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 6268 (1995).
- [23] M. Sekine, M. Narita, S. Shimonishi, K. Horioka, Y. Yoshida and H. Okano, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 6274 (1995).
- [24] S. Tachi, K. Tsujimoto and S. Okudaira, Appl. Phys. Lett. **52**, 616 (1988).
- [25] K. Tsujimoto, T. Kumihashi, N. Kofuji and S. Tachi, J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 1209 (1994).
- [26] Lam Research Corporation, Technical Note TN-003 (1992).
- [27] J. Givens, S. Geissler, J. Lee, O. Cain, J. Marks, P. Keswick and C. Cunningham, J. Vac. Sci. Technol. **B12**, 427 (1994).
- [28] Association of Super-Advanced Electronics Technologies, <http://www.aset.or.jp/>
- [29] 関根 誠：応用物理 **70**, 387 (2001).
- [30] <http://www.aset.or.jp/plasma/>
- [31] H. Sugai, I. Ghanashev and M. Nagatsu, Plasma Sources Sci. Technol. **7**, 192 (1998).
- [32] 陳 魏, 林 俊雄, 伊藤正博, 坪井秀夫, 内田岱二郎, J. Plasma Fusion Research, **74**, 258 (1998).
- [33] K. Tsujimoto, S. Tachi, K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Okudaira and S. Nishimatsu, in Ext. Abstracts 18th Int. Conf. S. St. Devices and Materials, Tokyo (IEEE, New York, 1986), p. 229.
- [34] F. Laermer and A. Schilp, Robert Bosch GmbH, US-Patent No. 5501893.
- [35] S. Samukawa, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2133 (1994).
- [36] H. Sugai, K. Nakamura, Y. Hikosaka and M. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. **A13**, 887 (1995).
- [37] 板谷良平 (領域代表者)：昭和 63 年度文部省科学研究費重点領域研究「反応性プラズマの制御」。
- [38] R.A. Gottscho, K. Nojiri and J. LaCara, Proc. Dry Process Symp. **28**, 1 (Inst. Electr. Eng. Tokyo, 2006).
- [39] 堀 勝：応用物理 **74**, 1328 (2005).
- [40] H. Kokura, K. Okabe, M. Nakaishi and M. Miyajima, Proc. Dry Process Symp. **27**, 4-03 (Inst. Electr. Eng. Tokyo, 2005).
- [41] M. Izawa, T. Tachi, R. Hamasaki, T. Yoshida and M. Kojima, Proc. Dry Process Symp. **19**, 45 (Inst. Electr. Eng. Tokyo, 1997).



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—

3. フルオロカーボンプラズマのモニタリング

辰巳 哲也

ソニー(株)半導体事業本部 セミコンダクターテクノロジー開発部門

(原稿受付：2006年12月27日)

絶縁膜加工に用いられる各種モニタリング装置の概要とその将来的な応用の方向性について整理した。電子、イオン、ラジカル等の各種プラズマ粒子の量とエネルギーの定量的な把握は、より精密な制御が求められる次世代の半導体向けのプロセス構築を進める上で非常に重要となってくる。モニタリング設備の開発の方向性は2つあり、一つは原子レベルでのメカニズム検討をめざした定量性の向上、もう一つは量産設備での僅かな変動を検知するための小型化、簡易化を含む搭載性の向上である。将来的にはきちんとした反応モデルに基づき、モニタリングデータ・統計的手法・計算技術を複合したプラズマのリアルタイム制御技術が求められる。

Keywords:

fluorocarbon, plasma, dry etching, plasma monitoring, electron density, ion, radical

3.1 はじめに

フルオロカーボンガスを用いたプラズマは主としてSiO₂などの絶縁膜材料の加工（ドライエッチング）に古くから使用されている。図1にプラズマの生成から反応までの概要を示す。まず、装置に導入されたフルオロカーボンガスはプラズマ中で電子衝突を受けて解離、電離あるいは励起され、その結果反応性を持つ粒子が生成される。これら活性種は滞在時間（residence time）中にプラズマを取り囲む壁と反応した後に排気されるが、その一部は基板上に輸送されエッチング反応によって消費される。通常、基板には高周波電力が印加され、イオンがシース電界により加速される構造となっており、そのイオン衝撃の強さに応じて励

起された表面において活性種が反応し、蒸気圧の高い反応物が生成されることで被加工物は酸化、排気されていく。反応表面を微視的に見ると（図2）、イオンが基板SiO₂表面にエネルギーを与える深さは数nm程度であり、この非常に活性な領域において単位時間に何個のCF系活性種（例えばCF₂ラジカル）中のFが反応するかにより、エッチング速度が決定される[1]。したがって、イオンの加速エネルギーと、CF系の活性種の量を定量的に把握することは、精密な反応制御を行うにあたり極めて重要であるといえる。ウェハ処理中のプラズマ状態、および被エッチング物の表面状態を把握し制御するためには、これまで様々なプラズマのモニタリング手法が考案、応用されてきている。本章では、これらモニタリング技術の現状と今後の応用の方向性について簡単に述べる。

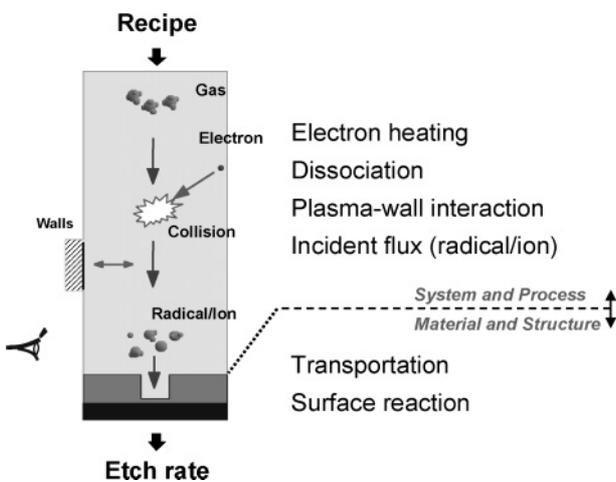


図1 フルオロカーボンガスからの活性種の生成（母ガスと高エネルギー電子の衝突により生成される活性種の密度は、排気、壁との反応を経て決定される）。

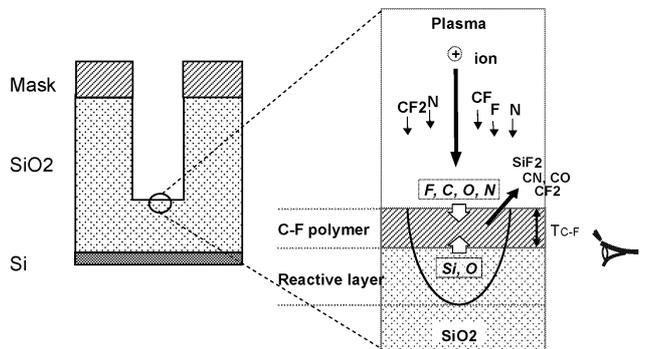


図2 酸化膜エッチングの表面反応モデル（入射するCF系の活性種に含まれるFの総量と、イオンエネルギーに応じて変化する表面反応確率によりSiO₂のエッチレートが決定される。表面に定常状態で形成されるC-Fポリマーはその厚さに応じてイオンを減速する）。

3.2 モニタリング技術

プラズマ中で生成される電子、イオン、ラジカルは、それぞれ異なった計測手法を用いて評価することができる。

3.2.1 電子状態の計測

電子の密度およびエネルギーはガスの解離状態、基板に入射するイオン電流などを決める最も基本となるプラズマのパラメータである。負電荷をもち、また電界の変化に対する応答性の高い電子は、電気的手法を用いて評価されることが多い。まず電子密度 (electron density, N_e) の計測は、プラズマ中に挿入した金属探針に流れる電流・電圧から計算を行うプローブ法[2]、プラズマ中でのマイクロ波の吸収から算出するマイクロ波干渉計[3]などを用いて行うことが可能である。これらの手法は比較的簡便にデータ取得を行うことが可能である反面、プラズマ中に直接プローブ電極を挿入する必要があるためプラズマの攪乱やメタルコンタミネーションの可能性があり、あるいは、マイクロ波導入のための対向する窓が必要であるといった制約がある。また特にフルオロカーボンプラズマの計測の場合には電極や窓上に堆積するポリマーの影響による計測不安定性も無視できない。このため最近では絶縁体被覆の同軸ケーブルを用いる表面波プローブ[4]や、さらにこれを平板形状にした計測器などの研究が進められており、その応用が期待されている。電子温度 (electron temperature, T_e) もしくは電子エネルギー分布 (electron energy distribution function, EEDF) については、プローブ法の I-V 波形の 2 階微分から求める方法、複数の異なる励起準位からの発光強度の相対比を求めて高エネルギー電子の相対値を推定する方法[5]、あるいはドップラーシフトしたレーザーの散乱光を解析して見積もるトムソン散乱法[6]などが提案されている。

3.2.2 イオン種の計測

イオンはエッチング表面にエネルギーを与える粒子であり、この種類と入射エネルギーは表面反応解析のためには

必要不可欠な情報となる。正負の電荷をもつ各種イオンは質量分析計 (quadrupole mass spectrometry, QMS) [7] により計測することができる。これは差動排気システムの中に設置された質量分離フィルター (対向する電極間に高周波電界を印加し、質量に応じて変化する偏向を利用して分別するシステム) を通じて分別、輸送されたイオンを検出し解析を行う方法である。これにより、どのような電荷および質量 (分子量) を有するイオンがプラズマ中に存在するかを知ることが可能となる。またイオンの平均的なエネルギーは基本的には基板の電位とプラズマ電位との差で決定される。このエネルギーを見積もるためには、基板に印加する RF 電界の振幅 (V_{pp}) および V_{dc} と呼ばれる直流的な加速電圧を高圧プローブを通じてモニタリングすることが一般的である。より正確には、イオンのエネルギーは、プラズマ電位、シース厚さ (プラズマ密度に依存)、RF 電界の周波数、イオンの質量に応じて変化するバイモダル分布を有するため、解析的に求めた電位とその時間変化、さらにシース内での粒子の衝突まで考慮した計算を用いてエネルギー分布を算出する必要がある。また直接的にイオンのエネルギー分布 (ion energy distribution function, IEDF) の値を計測するためには、基板電極内に RF 印加状態でも評価可能なイオンエネルギーアナライザー (ion energy analyzer, IEA, エネルギーフィルターを具備した質量分析計) [8] を用いる (図 3)。このようにイオンの計測には、(発光による計測を除くと) 差動排気や質量・エネルギーフィルターを具備した比較的大掛かりな設備が必要である。

3.2.3 ラジカル種の計測

ラジカルは、母ガスがプラズマによって解離あるいは励起し反応性を有する中性の粒子のことである。フルオロカーボン系のラジカルは、エッチング反応の元となる F の供給源として、あるいは表面でポリマーを形成し保護を行うための C の供給源としての役割を担うが、一般には多

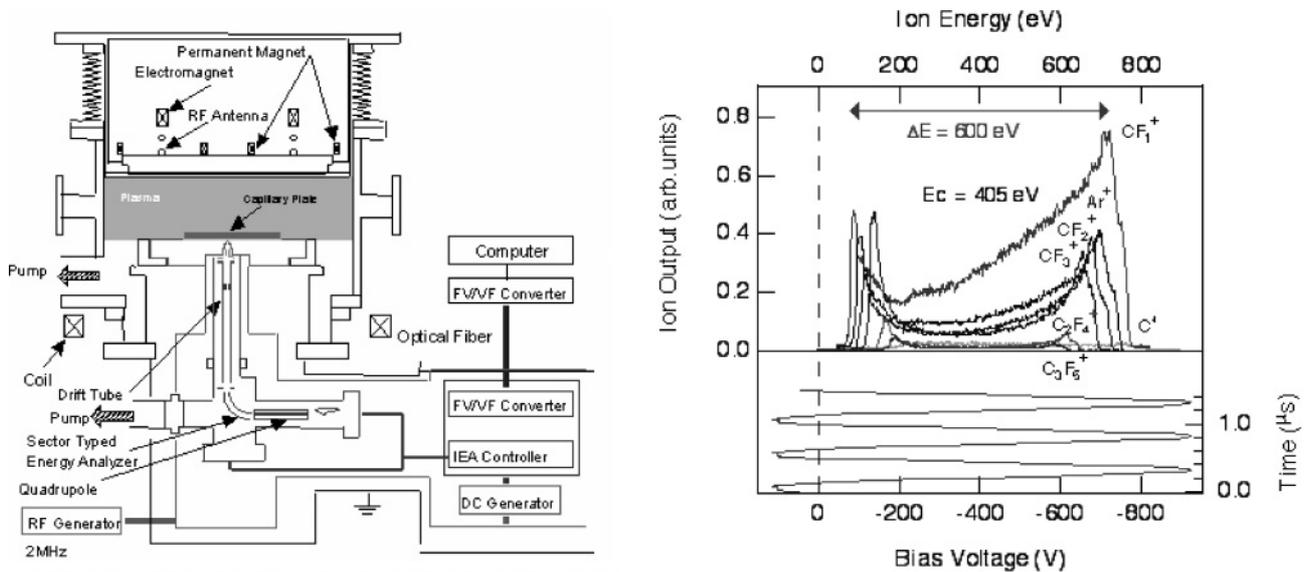


図 3 イオンエネルギーアナライザーと IEDF (電極内に完全に GND から浮かした状態の質量分析計を使用することで、IEDF の実測が可能となる。右図はその計測例であり、2 つのピークをもつ特徴的なエネルギー分布が示されている。[8]

原子分子を母ガスとする（例えば C_4F_8 , CH_2F_2 など）ため、その種類（分子量）は非常に多岐に亘る。これらラジカルはイオン種のように電荷をもたず電氣的な計測では評価が困難であるため、プラズマ内での電子衝突励起（そのエネルギー準位は各元素固有である）の緩和過程で放出される光を分光する**発光分光分析**（optical emission spectroscopy, OES）[9]、レーザをプラズマ装置中に導入し、粒子数と吸収長と各ラジカルに固有の吸収係数に対応した赤外光あるいは紫外光の吸収量から絶対密度計測を行う**吸収分光分析**（infrared laser absorption spectroscopy, IRLAS, vacuum ultraviolet absorption spectroscopy, VUVAS など）[10, 11]、さらには高エネルギーの紫外域のレーザでラジカルを励起し、得られる発光を解析する**レーザ誘起蛍光法**（laser induced fluorescence, LIF）[12]などの光学的な手法によるモニタリング技術が開発されている。なお LIF は導入したレーザの行路に応じた空間分布を計測することも可能である。また、中性のラジカルを（母ガスのイオン化閾値以下のエネルギーで）イオン化してから QMS を用いて評価する**出現電位質量分析法**（appearance mass spectroscopy, AMS）によっても絶対密度を知ることができる。

このように多種多様な計測技術がフルオロカーボンプラズマを用いたプロセスの解析に応用され、実プロセスに用いた解析の結果も数多く報告されてきた。図 4 は 2 周波励起の平行平板型装置における複合計測を行えるシステムの例である[13]。こういった複合計測を可能とする設備を用いることで、各種プラズマパラメータの定量的な知見を得つつ、プロセス性能を評価することが可能となるため、基板表面での原子層レベルの物理・化学反応モデルを定量的に記述することが可能である[1]。但し、より多くの材料や反応種に適用するためには、衝突断面積 (σ) やエッチングイールド、付着係数・反応確率などの物理定数のデータ

ベース化が実現される必要がある。また、(図 3, 図 4 を一見してわかるように) 計測器導入に必要な装置改造や、計測系の調整、あるいは定量値算出のためのデータの解釈を行うには、幅広い専門的な知識と計測に関する習熟の双方が非常に高いレベルで求められる。したがって本当に量産工場にてこれら計測技術を応用 (= 不特定多数のエンジニアが迷うことなくデータを扱う必要がある) していくためには、精度を追い求める基礎解析とはまた異なった視点でのモニタリング技術や解析手法の改善が求められる。これについて次節にて述べる。

3.3 量産装置へのモニタリング技術の応用

半導体デバイスの微細化が進む中で良好な加工特性が得られるプラズマの条件範囲は世代ごとに狭くなりつつある。今後は加工寸法や表面の変質量は数 nm、すなわち数原子層レベルで制御していく必要があり、「最適」な加工特性を実現できるプラズマの条件範囲は非常に狭いことが明らかになりつつある[14]。したがって、次世代のデバイスの生産拠点においてもプラズマを精度良く、かつ定量的に把握し制御していくシステムの重要性が今後ますます高くなってくると予想される。安定したプラズマプロセスを実現するためには、

- ① 反応をモデル化し「どのようなプラズマを使用すべきか？」を定量的に知ること、
- ② プラズマ自体を常に客観的な指標 (= 密度, エネルギーなどの定量値) で表現すること、
- ③ なんらかの変動要因 (例えば壁の温度やポリマーの堆積など) に対して自動補正を行い常に完全に安定なプラズマを維持すること

が求められ、そのどれに対してもプラズマ計測技術の完成度は重要な意味を持つてくる。前節では各プラズマ諸量を

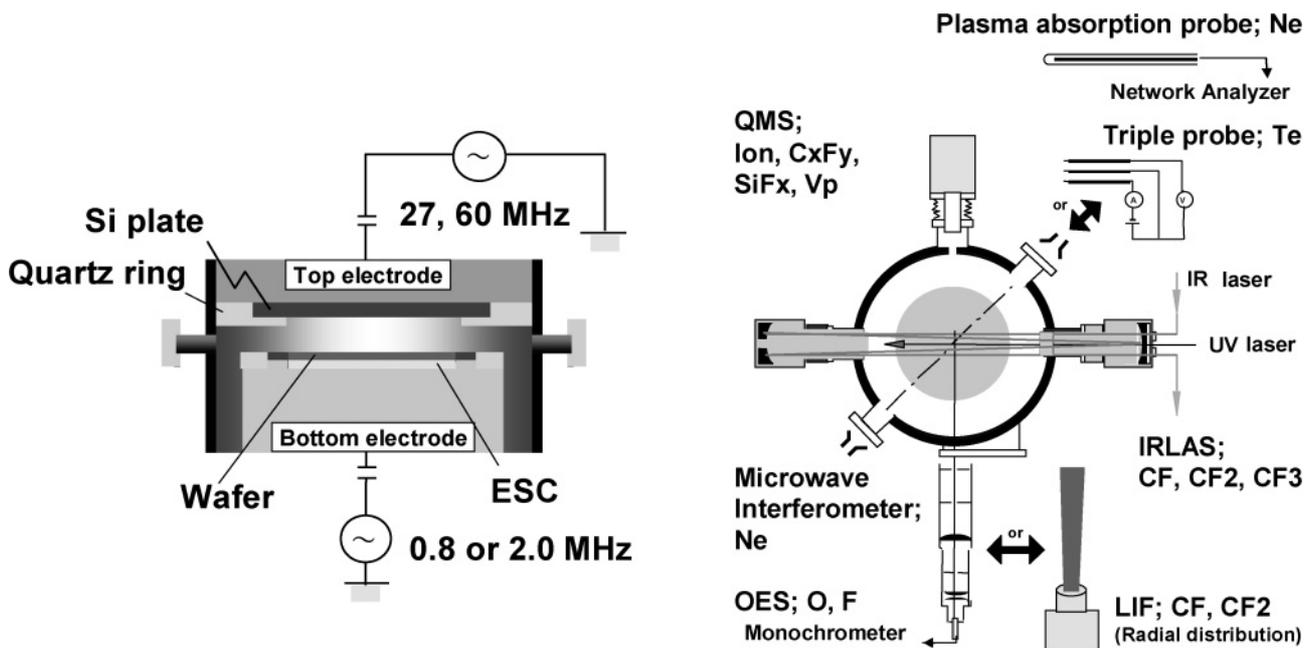


図 4 量産設備における in-situ モニタリング設備の搭載例 (2 周波励起の平行平板型 CCP 装置に、OES, IRLAS, QMS, LIF, PAP などを導入し、in-situ の複合計測を行った例。実プロセス中の電子、ラジカルイオンの絶対密度と加工特性の対比が可能となる)。

各種モニタリング技術を駆使して評価できると述べたが、実際に量産設備において応用されている機器は少なく、現時点では光ファイバを観測窓の外に配置し、プラズマ光を分光する簡易的な OES の設備(エッチングの終了を反応生成物の発光の変化から推定するため終点判定(end point detection, EPD)と呼ばれる)、基板の RF 供給系の一部分の電位(V_{pp}, V_{dc})や基板電極の温度のモニタリングなど、極めて限られた範囲に留まっている。そしてこれらから得られる情報は、我々が本当に知りたい各粒子の数やエネルギーの「絶対値」を推定するためにはまだまだ不完全であり、この結果プロセス開発は常に推測を重ねた試行錯誤から根本的には逃れられないのが現状である。したがって、今後は(特に③の実現のためには)プラズマの攪乱や金属材料からの不純物の混入がないことはもちろん、小型化を含む搭載性の向上、何千枚ものウェハ処理を行う間の計測の安定性・再現性の確保など種々の開発課題を克服した量産設備でのモニタリング技術を蓄積していくことが求められる。また、プラズマ状態の把握の一部を計算的手法で補う技術、(プラズマ自体ではないがその変動要因となりうる)プラズマを囲む壁状態のモニター・安定化技術、さらには量産歩留まりを左右する微粒子(ダストパーティクル)の計測技術等も平行して開発していくことが、製品歩留まりを向上させていくためには必要となるであろう。

ところで、最近ではプラズマプロセスの経時的な変動や突発的な放電の異常を検知(もしくは予測)するための、

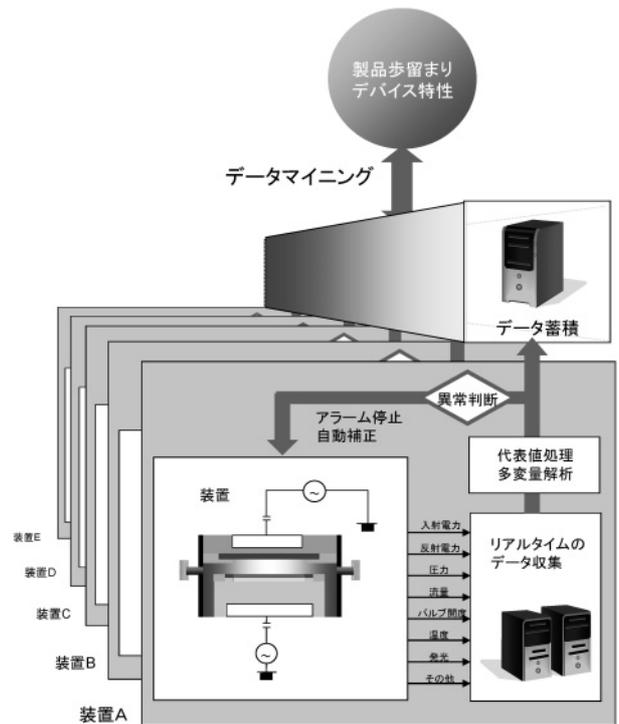


図5 量産工場における先端設備管理技術のイメージ(装置からの各種信号を逐次検出し、統計的処理により異常の発生を判断するための技術。設備パラメータ等の自動補正(APC)、歩留まりやデバイス特性との相関づけ(FDC)、さらには特性異常の予測(FP)など種々の手法が開発されつつある)。

野田、-モニタリング技術の必要性-

ASETIにおける次世代絶縁膜エッチングプロセスの機構解析(4) (2001)
<http://www.aseti.or.jp/plasma/> (平成13年度春季応物資料) より

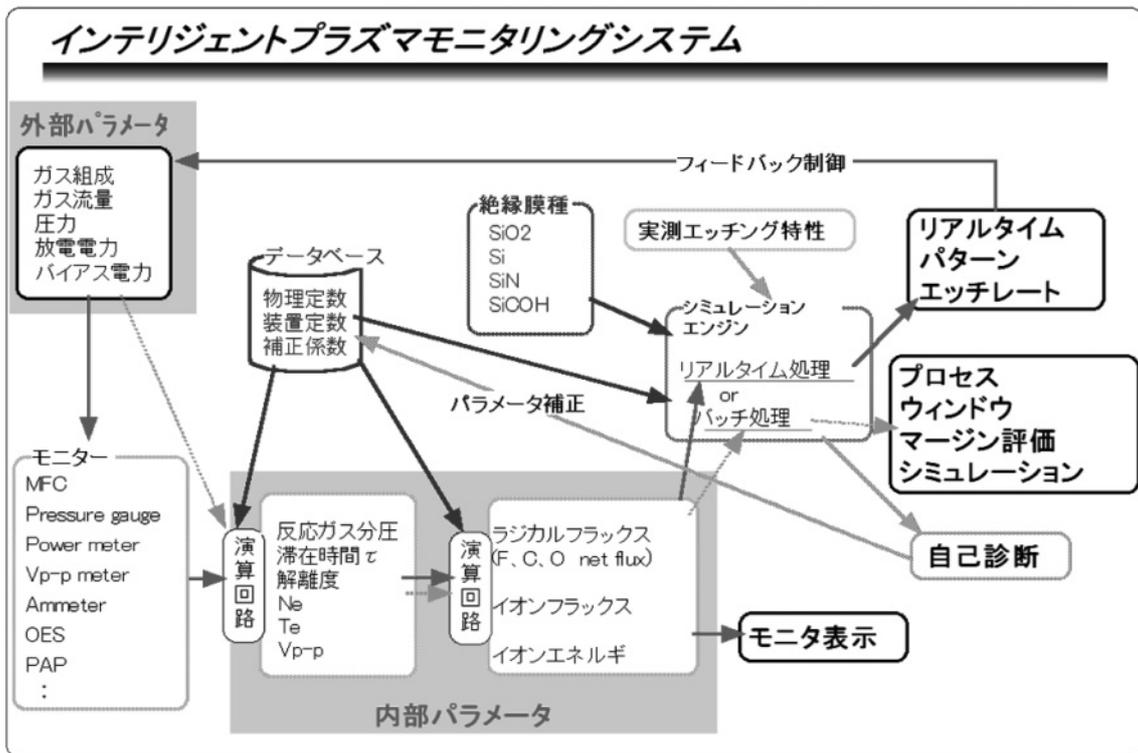


図6 モニタリング技術を応用したプラズマ装置の将来像(リアルタイムでモニタリングを行ったプラズマパラメータを、反応モデルやデータベースと対比し、特性の変動や経時変化を逐次フィードバック制御することで、常に安定なプラズマプロセスを維持する自律型のシステム)。

APC (advanced process control), FDC (fault detection and classification), FP (fault prediction) と呼ばれるモニタリングおよび管理システムの開発やその応用例も多く見られるようになってきた。これらはプラズマ装置の動作に関連する外部パラメータや圧力や流量を調整するためのバルブ開度, RF の反射波など複数のデータのリアルタイムモニタリングを秒単位で行い, その変動の傾向を多変量解析等の統計的手法により解析することにより, 突発的な異常などに対するアラームをあげる, もしくはプラズマ装置自らが自律的に微調整を進めていくシステムのことである (図 5)。またこれらは複数の設備の信号をサーバ内に蓄積し統計解析を行うことで, デバイス特性や歩留まりなどの情報とも相関を議論することが可能となる。これらシステムを通じて得られる「変動」は概して物理的な意味は不明確であることが多いが, 膨大なデータのうちの「何かが変わっている」ことを多変量解析等で敏感に検知し大量のウェハ不良の発生を未然に防ぐことを目標とする上では有用な技術となりうる。特に長期運用による壁の状態やパーツの劣化などによるプラズマの変化等, 理想化された環境でのプラズマプロセスのモデルに取り込めない実機での変動要因を含めて管理ができるという意味で, その実用化が期待される。

このように一方では精度の高い計測器による「定量的」なプラズマの解析と表面化学反応の微視的なモデル化が進められているが, 他方では僅かな「変動」に対しても感度をもつ in-situ モニタリング技術と統計的手法を応用した制御システムの開発といったように 2 つの方向性をもってモニタリング技術の研究開発は進められている。近い将来的にはこれらが融合し, プラズマ物理あるいは各種材料の表面反応の化学を完全にリアルタイムで管理・再現する設備技術を実現してゆくことが望まれるであろう。図 6 はその一つの理想形として提案された, モニタリングデータと反応モデルから自律制御可能なドライエッチング装置についての概念図である。

3.4 おわりに

フルオロカーボンプラズマの解析に用いられる各種モニ

タリング技術とこれらを量産設備へと応用する場合の課題について整理を行った。電子, ラジカル, イオン, それぞれの粒子の数とエネルギーとその「変動」を常に知ることは, 今後ますます微細化, 多用化が進む半導体デバイスの製造工程において重要となり, これまで培われてきた各種プラズマ計測設備は, 精度・簡便性・安定性などの観点での新しいモニタリング技術として発展していくことが産業界からは望まれている。

参考文献

- [1] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa and M. Sekine, *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**(4), 1897 (2000).
- [2] I. Langmuir and H.M. Mott-Smith, *Phys. Rev.* **28**, 727 (1926).
- [3] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John-Wiley & Sons Inc., NY, 1995) p.120.
- [4] H. Nakamura, H. Kokura, I. Ghanashev and H. Sugai, *Bulletin of the American Phys. Sci.*, Baltimore, (1998) p.157.
- [5] S. Noda, K. Kinoshita, H. Nakagawa, M. Okigawa, T. Tatsumi, M. Inoue and M. Sekine, *Proc. 19th Symp. Dry Process*, Tokyo (1998) p.327.
- [6] A. Kono and H. Funahashi, *J. Appl. Phys.* **92**, 1757 (2002).
- [7] H. Sugai and H. Toyoda, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 1193 (1992).
- [8] Y. Hikosaka, H. Hayashi, M. Sekine, H. Tsuboi, M. Endo and N. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4465 (1999).
- [9] J.S. Janq, J. Ding, J.W. Taylor and N. Hershkowitz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 154 (1994).
- [10] K. Maruyama, A. Sakaki and T. Goto, *J. Phys.* **D26**, 199 (1993).
- [11] S. Takashima *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **90**, 5497 (2001).
- [12] J.P. Booth, G. Hangcock and N.D. Perry, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 318 (1987).
- [13] H. Hayashi, S. Morishita, T. Tatsumi, Y. Hikosaka, H. Nakagawa, S. Kobayashi, M. Inoue and T. Hoshino, *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**, 2557 (1999).
- [14] T. Tatsumi, K. Urata, K. Nagahata, T. Saitoh, Y. Nogami and K. Shinohara, *J. Vac. Sci. Technol.* **A23**(4), 938 (2005).

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—

4. フルオロカーボンプラズマのエッチングメカニズム

根岸伸幸, 伊澤 勝

日立製作所中央研究所

(原稿受付: 2006年12月25日)

半導体デバイスの絶縁膜エッチングでは、フルオロカーボンプラズマが用いられている。微細ホールの絶縁膜エッチングではボーイングに代表される形状異常や ArF 露光用のレジストマスクのプラズマダメージが課題であった。そこで、ボーイングおよび ArF レジストダメージの発生メカニズムとその対策を検討した。その結果、ボーイングの発生は、ホール側壁のイオンスパッタだけでなく、ホール深さ方向の堆積膜形成モデルにより説明できることがわかった。本モデルに基づき、希釈ガス流量と電極温度の最適化によりホール内部へのラジカル輸送を制御することで、ボーイング量を 56.3 nm から 15.2 nm へ改善できた。一方、ArF レジストダメージは、プラズマ処理を施す前の表面ラフネスと、エッチング中のフルオロカーボンポリマー特性（膜質、膜厚）に大きく影響されることを見出した。反射防止膜加工時のイオン種を抑制することと、HARC エッチング時に Xe 添加および低圧プロセスを行うことで、ArF レジストダメージに起因するストライエーションを改善できた。

Keywords:

fluorocarbon plasma, etching, HARC, bowing, 193 nm photoresist, damage, striation, fluorocarbon polymer

4.1 はじめに

半導体デバイス製造において、フルオロカーボンプラズマは、主に絶縁膜加工に用いられてきた。キャパシタ形成等の高アスペクト比加工である HARC (High-Aspect-Ratio Contact) 加工や、SAC (Self-Align-Contact) 加工、LDD (Lightly Doped Drain) 用スペーサ加工などに加えて、現在では、微細化に伴う配線遅延を抑制するために導入された、Cu 配線技術であるデュアルダマシ加工も重要な工程となっている [1-2]。さらに、加工寸法の微細化から、波長が 193 nm のエキシマレーザを用いる ArF リソグラフィが導入されてきた。

現在の集積化トレンドが継続した場合、2010年にはハーフピッチ 45 nm でキャパシタストレージノードのアスペクト比は40を超えるとの見通しがあり [3]、デバイスメカ各社は競って微細化に対応した生産技術の確立を検討している [4-5]。微細化に伴う課題としては、加工レート低下によるスループットの低下やマスク選択比不足に加えて、ボーイング [6-8]、ディストーション、ツイスティング [9]、楕円パターンでの短径ボトム寸法不足 [10] などに代表される HARC 加工形状での形状異常が顕在化してきた。一方、ArF レジストマスクに対しては、初期レジスト膜厚不足や、プラズマ耐性不足に起因したストライエーション・Wigging の発生による精度を欠いたマスク転写 [11-14] が問題となっており、プロセス改善に併せて、レジストキュア [15, 16] や多層レジストプロセス [17] などの検討がなされている。

本章では、絶縁膜エッチングにおける種々の課題の中

で、特に形状異常にかかわるボーイングと ArF レジストダメージに着目し、プラズマ中で形成される解離種やフルオロカーボンポリマーの影響について述べ、フルオロカーボンプラズマの制御指針を議論する。

4.2 実験装置

図1に本検討で用いた UHF-ECR プラズマエッチング装置 [18, 19] の概略図を示す。ウエハに対向する平板アンテナにプラズマ生成用電力を印加してプラズマを形成する。また、アンテナには RF バイアスを重畳する構造を採用している。これにより、プラズマ生成とは独立にシャワープレート表面のシースポテンシャルを発生させ、シャワープレートの表面反応を制御する。また、ウエハとシャワープレート間のギャップは可変であり、プロセスに合わせて最適化できる。

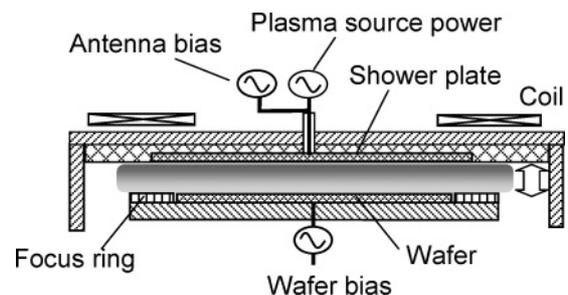


図1 UHF-ECR プラズマエッチング装置の概略図。

4.3 ボーイング発生メカニズムとその対策

図2に絶縁膜加工で顕在化している形状に係わる課題を示した。右側の写真に示すように、ホール径が100 nm程度までは比較的垂直形状を維持できる場合もあるが、それ以降の加工寸法の微細化では、ホール中間部が樽型となるボーイングの発生が顕在化し、パターン間のショートマージン低下の要因となる。また、ディストーション、ツイステイングは、コンタクト不良に、楕円パターンにおける短径ボトム寸法不足は、容量不足やパターン倒れなどに繋がるため、より高精度な形状制御が必要である。本章では、その中でもボーイングの発生機構とその対策について述べる。

4.3.1 ボーイング発生メカニズム

図3はボーイング量のパターン寸法依存性を示したものである。本検討では、Ar/C₅F₈/O₂の混合ガスを用い、ボーイング量をボーイング位置の寸法シフト量とホール間口の寸法シフト量の差で定義した。その結果、ホール径の微細化に伴いボーイング量は急激に増加した。また、ボーイング発生位置のアスペクト比はホール径に依らず4とほぼ一定となることがわかった。図4にホール径によるフルオロカーボン堆積膜の堆積量の違いを示す。

ホール内の堆積量は、あらかじめエッチングにより加工したホールサンプルを低ウエハバイアス印加条件のプラズマに曝露して、ホール側壁に堆積したデポ厚さ t を断面SEM観察にて測定した。併せて、側壁堆積膜が途切れる位

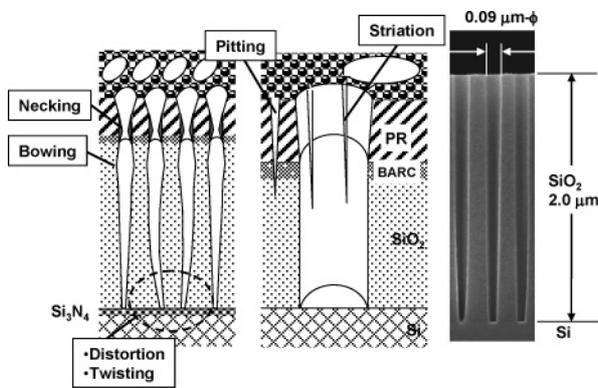


図2 絶縁膜エッチングの加工形状課題。

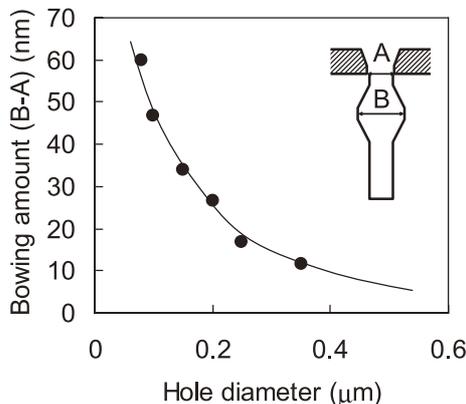


図3 ボーイング量のホール径依存性。

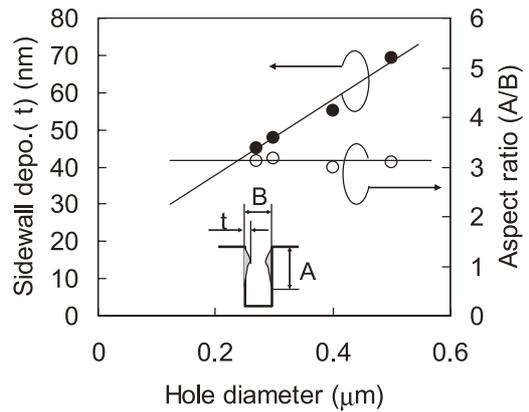


図4 堆積量とアスペクト比のホール径依存性。

置のアスペクト比(= A/B)も示した。この結果、ホール径の微細化に伴い、側壁堆積量が直線的に減少するのに対し、堆積膜が途切れる位置のアスペクト比は3とほぼ一定であった。一方、ホールに入射するイオンフラックスはホール径ではなく、アスペクト比に依存するため、ボーイングが発生する位置(AR~4)での入射イオンフラックスはホール径に依らず一定であると想定できる[20,21]。

以上より、ボーイング発生位置でのイオンフラックスに対する側壁堆積速度の比率がホール径の微細化に伴い減少するため、マスクファセット部やネッキング部での反射やチャージアップ等で散乱されたイオンにより側壁エッチングが進行し、微細ホールでボーイングの発生が顕著になると想定した。したがって、微細ホールでのボーイング量を低減するためには、ボーイング発生位置の側壁保護膜を積極的に形成する必要がある。本検討では、①ホール中間部での堆積に寄与するCF₂ラジカルフラックスを増加する、②ホール上部に堆積するCラジカルの付着係数を低減し、ホール内部に堆積成分を輸送する、の2点を検討した。①はC₅F₈分圧を制御するためにAr流量の最適化にて、②は電極温度の高温化にて評価した。

4.3.2 Ar流量および電極温度依存性

図5にホール内堆積膜のAr流量依存性を示す。Ar流量が800 ml/minの場合、矢印で示したホール中間部の側壁には堆積が見られないが、500 ml/min, 200 ml/minと低減することで、側壁堆積量が増加していることがわかる。発光分光測定の結果を併せて考慮すると、Ar流量の低流量化

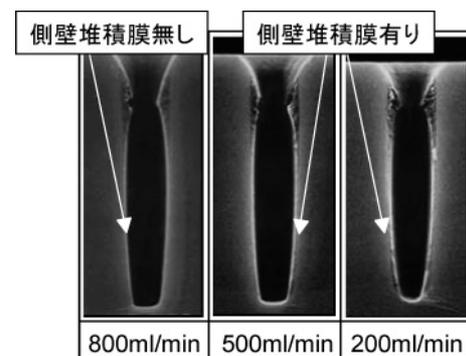


図5 ホール内堆積膜のAr流量依存性。

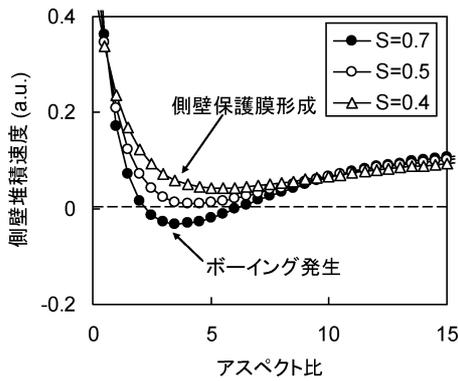


図6 付着係数による側壁堆積速度とアスペクト比の関係 (モデル計算結果)。

にて CF_2 に代表される付着係数の低いラジカルが増加したものと考えられる。

次に、ホール上部に付着しやすい C の付着係数を変化させたときの側壁堆積速度とアスペクト比の関係を図 6 に示す。ホール内への入射フラックスとして CF_2 , C, F, O を想定し、各ラジカルは固有の側壁付着係数 [22] を持つものとした。電極温度が低温度で付着係数が高い場合、アスペクト比 3 ~ 4 にて側壁保護膜の形成が見られずボーイングの発生が予測される。しかし、電極温度の高温度化による側壁付着係数の低下に伴い、ホール内部にラジカルが輸送され、ボーイング発生位置付近の堆積速度が増加して、保護膜が形成されることがわかる。図 7 に Ar 流量の最適化と電極温度の高温度化を組み合わせたボーイング形状の改善結果を示す。これにより、ホールのトップ寸法を維持してボーイング量を 56.3 nm から 15.2 nm へ低減できることがわかった。

4.4 ArF レジストダメージメカニズムとその対策

脆弱な ArF レジストのエッチングダメージを克服するために、エッチング条件改善以外の取り組みとして、多層レジスト方式、キュアプロセス導入によるレジスト改質が検討されていることを述べた。多層レジスト方式は、最終的にエッチング耐性に優れたアモルファスカarbon膜などにパターンを転写し、それをマスクとして被加工膜をエッチングするために、ArF レジストのエッチング負荷を軽減できる。しかしながら工程数の増加に伴う製造コストの増大、各工程での厳密な寸法管理など課題も多い。一方、キュアプロセスは原理上レジスト収縮が避けられず、寸法変動が懸念される。図 8 に、EB キュアの有無による L/S パターンの加工形状を示す。キュア処理を施すことで ArF レジストダメージは改善されたが、 $4000 \mu C/cm^2$ のドーズ量の場合、エッチング後のマスクトップ寸法はキュア無しに比べ約 100 nm シュリンクした。

以上より、従来の SiO_2 や Si_3N_4 , SiOC など多種膜に対応した高精度加工をできるだけ ArF レジストマスクで実現することが望まれる。したがって、多層レジスト方式の採用如何にかかわらず、ArF レジストダメージのメカニズム解明およびダメージ抑制プロセスの指針を得ることは必要

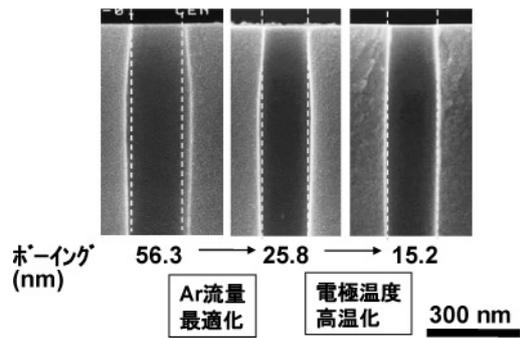


図7 Ar 流量および電極温度の最適化によるボーイング形状の改善結果。

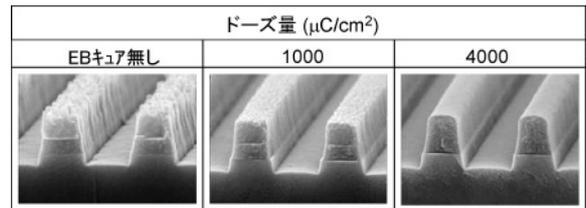


図8 L/S パターン加工形状の EB キュアドーズ量依存性 (処理ガス条件: Ar/ CF_4 , 2Pa)。

不可欠である。本章では、HARC 加工の前処理である反射防止膜 (BARC: Bottom Anti-Reflection Coating) 加工の影響、HARC 加工での希釈ガス種、圧力の影響について、ダメージ想定メカニズムと実験結果を述べる。

4.4.1 BARC 加工後表面ラフネスの影響

図 9 に、本検討にて想定した HARC 加工時の ArF レジストダメージの発生メカニズムを示す。HARC 加工では、高エッチレートと高マスク選択比が要求されるため、付着係数が高く、比較的厚いフルオロカーボンポリマーを堆積させてマスクを保護しながら、1~3 keV の高エネルギーイオンを用いてエッチングを行う。したがって、レジスト突き抜けなどのレジストダメージが発生する要因として、① BARC 加工後のレジスト表面ラフネス、② HARC 加工時の堆積膜特性が考えられる。

前述したように、HARC 加工時は付着係数の高いラジカルが付着するので、加工開始時のレジスト表面ラフネスが大きい場合、凹凸の凹部を堆積が覆うことができずレジスト突き抜けが発生する。しかし、ラフネスが小さい場合は、同じ堆積膜でも表面を効率的に保護できレジストダメージが抑制されると考えられる (図 9 (a))。

図 10 に BARC 加工条件を変えたときの HARC 加工後形状を示す。BARC 加工後では微妙な表面状態の違いが、HARC 加工後形状には大きく影響しており、HARC 加工前の表面状態が ArF レジストダメージ抑制に重要であることが確認できた。

4.4.2 HARC 加工における希釈ガス種および圧力依存性

次に HARC 加工での堆積膜特性が ArF レジストダメージに与える影響について述べる。堆積膜質と膜厚に対し、図 9 (b) に示すモデルを想定した。プラズマ中での解離が進行した場合、堆積膜が C リッチとなり実効的な付着係数が高くなる。この場合、レジスト表面の凹凸の凸部に選択

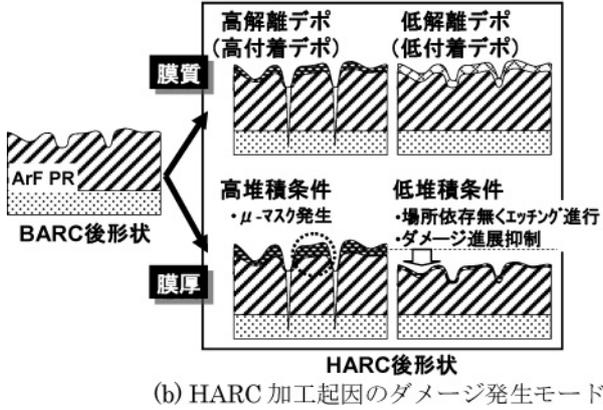
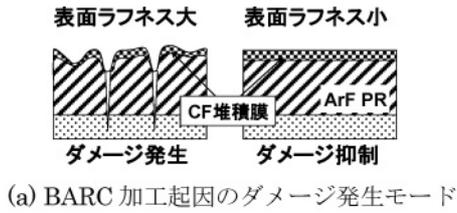


図9 ArFレジストダメージ想定メカニズム。

的に堆積し、凹部には堆積が形成され難く、BARC加工後のレジスト表面ラフネスが大きい場合と同様、レジストダメージが発生する。それに対し、解離が抑制された場合、付着係数が小さいCF₂リッチな堆積膜となり、平滑な堆積がレジストを保護できるため、ダメージを抑制できる。一方、膜厚については、厚膜の場合、マイクロマスクが顕在化してダメージが発生するが、十分薄膜化することでエッチングの進行と障害の領域差が小さくなり、ダメージが発生し難いと考えられる。

本検討では、解離抑制の効果を検証するために希釈ガス種依存性を、堆積量の影響を検証するために圧力依存性を評価した。

希釈ガス種を変えた場合のエッチング後およびアッシング後のSEM写真を図11に示す。He希釈では、密パターン部、トレンチ部ともにレジストダメージが大きく、フラット部でもレジスト突き抜けが発生した。それに対し、Ar希釈、Ar+Xe(20%)希釈、Xe希釈の順でレジストダメージが改善し、アッシング後形状はAr+Xe(20%)希釈でストライエーションのない良好な形状となった。

図12に各希釈ガス種条件における発光分光測定結果を示す。電子温度、プラズマ密度などが異なるため厳密な比較できないが、Xe希釈の場合、C₂(516.5nm)、O(777.4nm)、F(685.6nm)の発光強度がAr希釈に比べ低く、逆にHe希釈では大きい。一方、CF₂発光強度は希釈ガス種に大きく依存しなかった。したがって、CF₂/F、CF₂/C₂、CF₂/O、CF₂/CF等、解離状態を示すと考えられる発光強度比はいずれもXe希釈で大きく、低電子温度化によって解離が抑制された結果と考えられる。また、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定にて見積もった各希釈ガス条件での堆積膜質(F/C比)は、Ar希釈、He希釈では大きな違いが見られなかったが、Xe希釈ではそれらに比べ高いF/C比を示した。高解離条件で低F/C比となることを考慮す

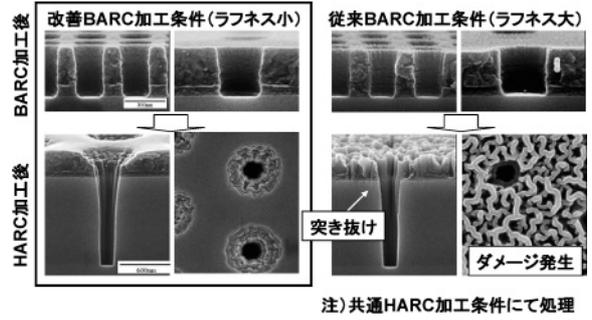


図10 BARC加工条件によるHARC処理後形状の違い。

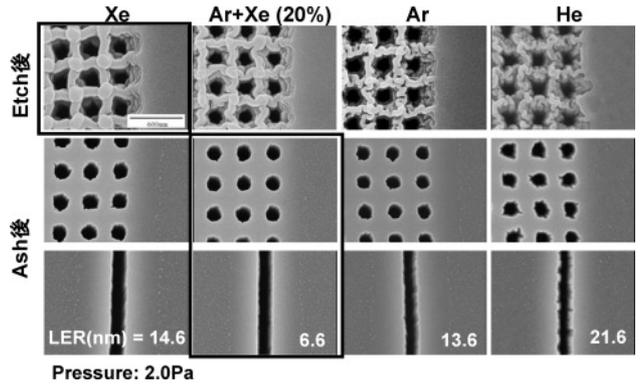


図11 HARC加工形状の希釈ガス種依存性 (Top view). (処理ガス条件: 希釈ガス/C₄F₆/O₂/CO)

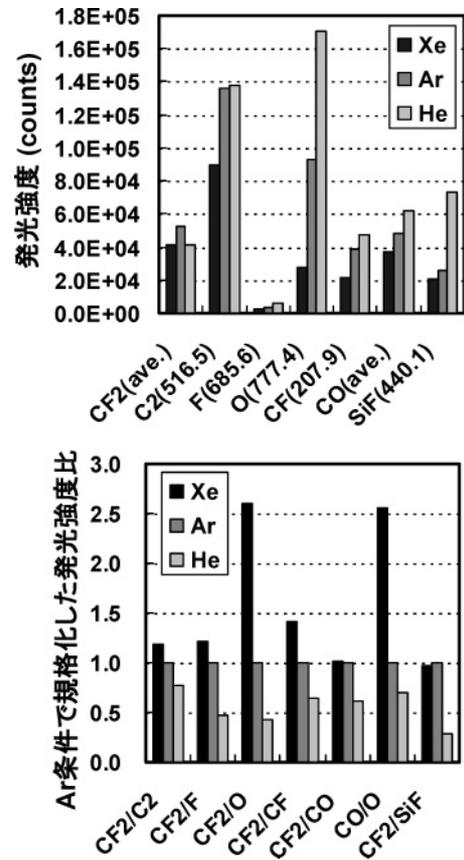


図12 各希釈ガス種条件における発光分光測定結果。

ると、Xe 希釈では解離が抑制されていることがわかる。

一方、別途実施した、Xe および Ar プラズマによる ArF レジストのスパッタ実験から、Xe イオンは Ar イオンに比べ ArF レジストダメージを促進することがわかった。したがって、図11に示すように、Xe 希釈で ArF レジストダメージが抑制された主要因は、Xe イオン自体ではなく、低電子温度(低解離)による堆積膜質の高 F/C 比化と O や F ラジカルの抑制であると考えられる。また、ストライエーションの抑制には、入射イオンの質量に起因するスパッタ効果を抑制することも必要であることから、Ar+Xe (20%) 希釈でアッシング後形状が最も良好な形状となったと考えられる。

次に圧力依存性の評価結果を示す。図13は、圧力を 0.7 Pa から 8 Pa まで変更した場合のエッチング後形状である。この結果、堆積速度が低い低圧力条件ほど ArF レジストのダメージが抑制されており、良好な形状が得られることがわかった。

以上の結果をまとめると、ArF レジストダメージの少ないプロセス領域は図14のようになる。すなわち、HARC 加工のように高エネルギーイオンが入射するプロセスでは、堆積膜特性と ArF レジストダメージの間には相関があり、解離が抑制された堆積膜ほど、また、薄い堆積膜ほどダメージを抑制できる。

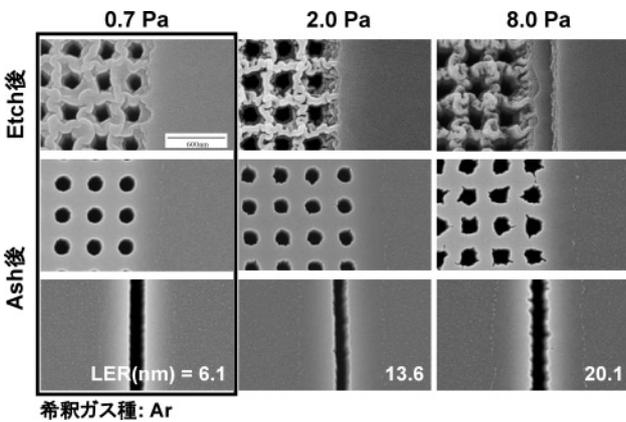


図13 HARC 加工形状のガス圧力依存性 (Top view). (処理ガス条件: Ar/C₄F₆/O₂/CO)

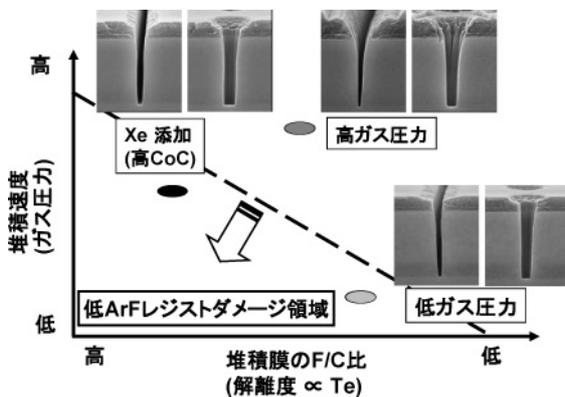


図14 ArF レジストダメージの少ないプロセス領域。

4.5 まとめ

本章では、フルオロカーボンプラズマを用いた HARC 加工における課題のうち、ボーイング、ArF レジストダメージに着目して、プラズマの解離状態とフルオロカーボンポリマー特性などの観点から、現象発生の想定メカニズムとその対策案について述べた。プラズマから供給されるラジカルは、エッチング面ではエッチャントとして振る舞うが、パターン側壁やレジスト表面などエッチングが抑制されている領域ではポリマー側に転じやすいため、ポリマーと表面の相互作用を理解する必要がある。一方、前述したディストーションやツイスティングなど、その発生機構などが未だ明らかとなっていない重要な課題も残っており、更なる取り組みが必要である。また、これまでは、本章で示したように、プロセス現場における現象論的な解決手段の模索が主たるアプローチであったが、より微細な領域での現象を扱うためには、今まで以上にプラズマとエッチング結果の相関を理解することが必要であり、エッチング装置の装置パラメータではなく、電子温度やラジカル組成などの内部パラメータを意識した実験と解析が望まれる。

参考文献

- [1] R. Kanamura, Y. Ohoka, M. Fukasawa, K. Tabuchi, K. Nagahata, S. Shibuki, M. Muramatsu, H. Miyajima, T. Usui, A. Kajita, H. Shibata and S. Kadomura, *2003 Symposium on VLSI Technology*, p. 107.
- [2] K. Yonekura, S. Sakamori, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara and M. Yoneda, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 2001*, p. 21.
- [3] 国際半導体技術ロードマップ 2005 年版 (ITRS 2005). <http://www.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm>
- [4] W. Mueller, G. Aichmayr, W. Bergner, E. Erben, T. Hecht, C. Kapteyn, A. Kersch, S. Kudelka, F. Lau, J. Luetzen, A. Orth, J. Nuetzel, T. Schloesser, A. Scholz, U. Schroeder, A. Sieck, A. Spitzer, M. Strasser, P-F. Wang, S. Wege and R. Weis, "Challenges for the DRAM Cell Scaling to 40nm" *IEDM 2005*.
- [5] K. Kim, "Technology for sub-50nm DRAM and NAND Flash Manufacturing" *IEDM 2005*.
- [6] N. Ikegami, A. Yabata, T. Matsui, J. Kanamori and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 2470 (1997).
- [7] N. Negishi, M. Izawa, K. Yokogawa, Y. Momonoi, T. Yoshida, K. Nakaune, H. Kawahara, M. Kojima, K. Tsujimoto and S. Tachi, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 2000*, p. 31.
- [8] D. Kim, E. Hudson, D. Cooperberg, E. Edelberg and M. Srinivasan, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 2005*, p. 241.
- [9] S.K. Lee, M.S. Lee, K.S. Shin, Y.C. Kim, J.H. Sun, T.W. Jung, D.D. Lee, G.S. Lee, S.C. Moon and J.W. Kim, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 2005*, p. 3.
- [10] S.C. Park, S. Lim, C.H. Shin, G.J. Min, C.J. Kang, H.K. Cho and J.T. Moon, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 2005*, p. 5.
- [11] G.M. Wallraff, R.D. Allen, W.D. Hinsberg, C.F. Larson, R. D. Johnson, R. DiPietro, G. Breyta, N. Hacker and R.R. Kunz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11** (6), 2783 (1993).
- [12] 矢野 映, 福山俊一, 朽網道徳: *FUJITSU*.50, 4, 253-258

- (07, 1999).
- [13] J. Kim, Y.S. Chae, W.S. Lee, J.W. Shon, C.J. Kang, W.S. Han and J.T. Moon, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (2), 790 (2003).
- [14] N. Negishi, H. Takesue, M. Sumiya, T. Yoshida, Y. Momonoi and M. Izawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 217 (2005).
- [15] T. Onishi, K. Nagaseki, M. Shimada, H. Miyajima, R. Nakata, M. Yamaguchi, J. Murase and H. Hata, *ISSM conference proceedings* (2001) p.325.
- [16] H. Asahara, T. Hanawa, W. Wakamiya, N. Endou, T. Arikado and N. Hishinuma, *ISSM conference proceedings* (2002) p.203.
- [17] J. Abe, H. Hayashi, D. Kishigami, Y. Sato, E. Shiobara, T. Shibata, Y. Onishi and T. Ohiwa, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 2001*, p. 187.
- [18] K. Yokogawa, K. Maeda, H. Kobayashi and M. Izawa, "Independent control of ion/radical flux distribution on wafer and avoidance of chamber-wall effects for low-k damascene etching" *Proc Int'l Conf. on Microelectronics Interfaces 2006* (2006).
- [19] M. Sumiya, N. Yasui, K. Yokogawa, N. Negishi, M. Oyama, T. Yoshida, H. Kawahara and S. Watanabe, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 2003*, p. 43.
- [20] K. Kurihara and M. Sekine, *Plasma Source Sci. Technol.*, **5**, 121 (1996).
- [21] K. Kurihara and M. Sekine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1369 (2000).
- [22] M. Izawa, K. Yokogawa, S. Yamamoto, N. Negishi, Y. Momonoi, K. Tsujimoto and S. Tachi, *Proc Int'l Symp. on Dry Process 1999*, p. 291.

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—

5. フルオロカーボン分子の電子衝突励起過程と原子・分子データベース

田中 大, 星野正光, 加藤太治¹⁾, 村上 泉¹⁾, 加藤隆子¹⁾

上智大学理工学部, ¹⁾核融合科学研究所

(原稿受付: 2006年12月22日)

本格的なナノテクノロジーの時代を迎え、デバイス構造の複雑化と新しいチャンネル材料の開発も進み、ナノスケールでのプラズマを用いた微細加工技術がますます不可欠になってきている。それに伴い、エッチングプロセスでは材料ガスとして使用する原子・分子種の多様性も増してきている。同時に、環境調和型の自然に優しい技術も求められ、省エネフロン系分子の開発も進んでいる。今後、プラズマを使った加工技術をより研ぎ澄まされたものにするには、プラズマの原子・分子レベルでの理解がますます避けて通れないのが現状である。電子衝突で始まるというすべてのプラズマの持つ唯一の共通な視点から見たとき、電子衝突励起素過程の把握は、例えば中性ラジカル、電離、負イオン等の分子レベルでの生成機構の極めて重要な情報を与えてくれる。また、個々のプラズマ内の後続過程の複雑な衝突・反応機構の解明には、信頼性の高い原子・分子データベースが必須で、その整備が緊急課題となっている。

Keywords:

electron, collision, excitation, radical, negative-ion, atomic molecular database, fluorocarbon molecule, metastable

5.1 はじめに

最近のマイクロプラズマ[1], 大気プロセスプラズマ[2]を始めとして、プラズマ技術は際限なく進化し続けている。プラズマ化学を基礎に置くプラズマ材料化学の研究は多岐にわたっている[3]。その中で、微細加工技術は、1970年代後半からのアナログAV用IC, パソコン時代のDRAM, そして現在のデジタル家電時代のシステムLSI等、半導体デバイスの開発のなかで目覚ましい速度で発展している。ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) によれば、65 nm ノード以降で、25 nm 以下のゲート長加工で1 nm 以下の精度が要求され、レジストリミング技術 (H₂/N₂) 混合ガスを用いたプラズマエッチングも含めいっそう高度な新材料加工技術が要求されている。

これらの技術革新のなかで、プロセスプラズマの持つ「多様性」と「可制御性」を、原子・分子レベルで把握する試みも精力的に続けられてきた。特に、プラズマ診断技術およびモデリングの手法[4]も飛躍的に向上し、これまで経験に多くを依存してきた技術が原子・分子レベルで裏打ちされることでより確実な技術としてその地歩を築きつつある。個々のプラズマプロセスの全貌を、原子・分子過程の観点から解明することは難しいが、有効に作用している衝突・反応素過程の予測可能な系もある。しかし、プロセスにはバルクプラズマ中の原子・分子過程だけではなく、プラズマと固体との境界領域にあるシース、界面、表

面における原子・分子過程、場合によっては、界面・表面に近いバルク固体中の過程を含む複雑系となっている。さらに、プラズマ材料化学では、エッチングの対象により、プラズマに使う材料ガスの原子・分子種もまちまちである(表1)。ちなみに、この化学を意味するケミストリーはギリシャ語の「雑多な素材を混ぜ合わせる」に由来し、その語源はアラビア語である。実は、これらの“複雑さ”にこそ、プロセスプラズマ技術の持つ多様性と豊かな可制御性が潜んでいるのである。

表1 プロセス用各種フルオロ分子。

	品名	化学式	エッチング	クリーニング	CVD
フルオロカーボン系ガス	四フッ化炭素	CF ₄	○	○	
	モノフルオロメタン	BH ₃ F	○		
	ジフルオロメタン	CH ₂ F ₂	○	○	
	トリフルオロメタン	CHF ₃	○		
	六フッ化エタン	C ₂ F ₆	○	○	
	八フッ化プロパン	C ₃ F ₈	○	○	
	八フッ化シクロブタン	c-C ₄ F ₈	○	○	
	六フッ化ブタジエン	C ₄ F ₆	○		
	フッ化カルボニル	COF ₂		○	
フッ素系ガス	六フッ化硫黄	SF ₆	○	○	
	四フッ化ケイ素	SiF ₄	○		
	三フッ化窒素	NF ₃	○	○	
	三フッ化塩素	ClF ₃	○	○	
	フッ素	F ₂		○	
	六フッ化タングステン	WF ₆			○

5. Electron Collisional Excitation Processes of Fluorocarbon Molecules and the Atomic and Molecular Database

TANAKA Hiroshi, HOSHINO Masamitsu, KATO Daiji, MURAKAMI Izumi and KATO Takako

author's e-mail: h_tanaka@sophia.ac.jp

しかし、複雑性と可制御性が共存するすべてのプラズマ現象には共通点がある。それは、“放電の引き金が、外部電場により加速された電子と材料ガス原子・分子との衝突で始まる”という点である。本稿では、プラズマの最も初期過程で起こる電子・分子衝突に話の的を絞る。分子としてはプロセスで使用されるフッ素系分子の励起過程を概説してみたい。これまでエッチングやクリーニングに使用されるフッ素系ガス（PFC）は一般に大気寿命が長く地球温暖化係数が大きい。ここでは、地球環境保護の観点から開発された代替ガス分子についても紹介する。最近、環境・宇宙・エネルギーに関するより広い視野での原子・分子過程の基礎データの構築[5,6]が、企業・研究所・大学から強く望まれている。

5.2 バルクプラズマ中の衝突・反応機構の概略

一般に、エッチングやクリーニングに使用される、低気圧ガス放電プラズマは熱的に非平衡状態 ($T_e \gg T_N$) にある低温プラズマである。ここで、 T_N は中性の原子・分子・イオンのエネルギーを、 T_e は電子のエネルギーを示す。バルクプラズマ中の電子密度は、 $10^9 \sim 10^{11}$ 個/cm³ で、ほとんどの電子は平均エネルギーが 1~10 eV（等価温度 T_e ：数万度）の範囲に分布している。バルクプラズマ中の諸反応機構は、安定な材料ガス原子・分子と電子との衝突による原子・分子の電離・励起から始まる。電子とイオンの生成・消滅を繰り返しながら、後続過程で生成される各反応種（電子、光子、正・負イオン、励起原子・分子、解離種、活性解離種）と安定な原子・分子との反応、反応種間、および熱的な化学反応を含む輸送現象が出現する。外部エネルギーの持続的な注入により、次第に電子やイオンの数密度が増加し内部電界が発生、いわゆるシースが出現（空間の電界がラプラス場からポアソン場へ変化）する。シースとバルクプラズマ間で電界のバランスが維持され伝導電流が流れる。ガス圧によってはシースから進入する高エネルギーの電子や、電極から放出される二次電子も影響を与える。このような複雑な過程を通してプラズマの持つ生き物のような絶妙な自己組織化が生まれる。

例えば SiO₂ のプラズマエッチングでは、電子衝突で CF₄ や c-C₄F₈ 等から解離した CF ラジカルなどが重要である。エッチングされたホール側壁に付着して保護膜を形成しながら、バイアスによりエネルギーを持ったイオンがホール底面をエッチングすることで、異方性エッチングが達成される。CF ラジカル生成条件の最適化を図るためには、電子衝突による CF₄ や c-C₄F₈ 親分子の解離過程の原子・分子レベルでの情報が不可欠となる。実際のプロセスでは、O₂, H₂, CO を目的に応じて添加するため、化学的な効果はより複雑になる。一方、プロセスには SiO₂ 膜や SiN 膜といった絶縁膜をプラズマ CVD 法で形成する工程が多数存在する。リアクターチャンバー内にデポジションした生成膜を活性フッ素原子によりエッチングして、それらを揮発性のある SiF₄ へと化学変化させて排気除去する必要がある。プラズマクリーニングでは異方性は要求されないが、フッ素系ガスを最も多量に使用する。地球環境に配慮した、ク

リーニング工程の性能向上には、電子衝撃でフッ素系分子から活性なフッ素原子をいかに効率よく生成できるかが重要なポイントとなる。

5.3 原子・分子の励起確率と断面積・反応速度定数

図 1 に電子衝突による CF₄ 分子の励起の断面積（用語解説参照）を示した[7]。横軸は電子の衝突エネルギーである。ただし、これは、「一つ」の CF₄ 分子に「一つ」の電子が「一回」衝突する場合に相当する。衝突領域の分子圧が $\sim 10^{-3}$ Torr であれば、電子衝突実験ではこの条件が満たされる。電界で加速された電子が CF₄ 分子に衝突する際、衝突過程は弾性衝突と非弾性衝突に二分できる。前者では CF₄ 分子の内部エネルギーは保存されるが、電子の運動の向きが変えられ、全衝突エネルギー領域で起こりうる。この断面積は大きく、プラズマ内の輸送過程で重要となる。ただし厳密に言えば、電子は僅かではあるが $\Delta E/E \sim m/M \sim 10^{-4}$ 程度のエネルギーを失う。ここで、 m , M はそれぞれ電子と CF₄ 分子の質量である。後者では、励起（回転、振動、電子励起）解離、電離、付着などが起こり、CF₄ 分子の内部エネルギーが変化する。すべての励起過程の積断面積（弾性衝突も含め）の合計： $Q = \Sigma \sigma_{0n} = \sigma_{00} + \Sigma \sigma_{0n}^r + \Sigma \sigma_{0n}^v + \Sigma \sigma_{0n}^e + \Sigma \sigma_{0n}^i + \Sigma \sigma_{0n}^a$ を全断面積といい、断面積の上限を意味する（注：図 1 中の記号と対応していない）。ただし、上付きの記号は各励起の種類（r；回転、v；振動、e；電子励起、i；電離、a；電子付着）を示す。プラズマ中の輸送現象（拡散や電気伝導など）を支配するのは弾性衝突断面積ではなく運動量移行断面積 (σ_m) である。それは、弾性衝突微断面積に $(1 - \cos \theta)$ を掛けて全角度で積分して求められる。また、プラズマ中の荷電粒子や中性分子の速度分布で断面積を平均化したものを反応速度定数とよぶ。

5.4 電子衝突によるプロセス分子の励起状態の探索

NEDO では、「省エネフロン」「ノンフロン」の技術開発[8]で、温暖化係数が CO₂ と同等程度の代替ガス開発に取り組み、変電所の電気絶縁ガスや電子部品加工用にガスと

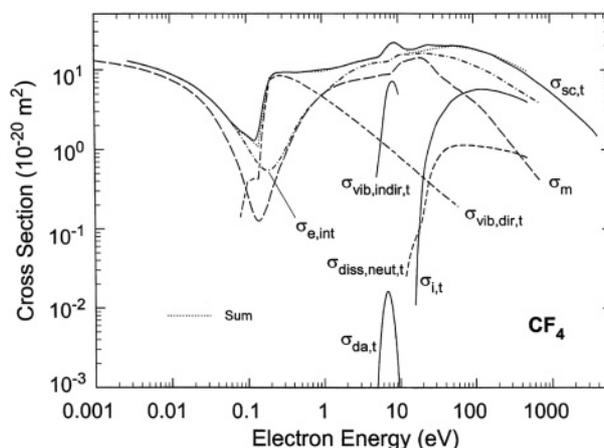


図 1 CF₄ 分子の電子衝突励起断面積セット[7]。

してCF₃I, F₂CO, C₃F₆などが実証試験段階を迎えている。環境負荷特性と危険度について、代替ガス分子と従来のエッチング用ガス分子との比較[9]を図2に示す。環境特性についてはガスのGWP(基準:CO₂=1)を、危険度についてはNational Fire Protection Association (NFPA)の燃焼性, 反応性, 毒性をそれぞれ尺度としている。CF₃I (C₂F₄混合)は、実験室レベルのプラズマエッチングで高いエッチングパフォーマンスが実証され、その要因はCF₃Iからの効率的なCF₃ラジカル生成に起因していると“予測”されている。実験が極めて困難な電子とラジカルの衝突過程や電離過程に関する理論からのデータベース構築も進展してきている。ここで、閉じたシステムとしてのドライプロセスの利点を生かし、排ガスの分解・回収[10]ができるという理由から代替ガス開発に批判的な意見もある。しかし本稿では、環境負荷の大きい人工的な分子は地球上で極力製造すべきでないという技術倫理的な立場に立って議論を進めたい。

5.4.1 分子の中性解離ダイナミクス

図3aに電子衝突によるCF₃I分子のエネルギー損失スペクトル[11]を示した。分子構造を反映したバンドスペクトルが現れ、バンドに振動構造を持つ束縛状態と、持たない連続状態が観測されている。一般に、連続状態に励起された分子は解離チャンネルへ移行する。CF₃I分子の場合、ちょうどバルクプラズマの電子温度分布で支配的なエネルギー領域の4~6 eV 近傍に、連続状態による弱いバンドが現れている。CF₃I分子は、このチャンネルを経由して効率的にCF₃ラジカルに解離することを示唆している。同時に、この解離チャンネルが基底状態へ収斂するという、もう一つの特徴がある(図3b, XY* → X+Y)。このことは、最低電子励起状態 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)の電子雲がC-I ボンド上でノード(電子の存在確率がゼロ)を有することに起因し、これは量子化学計算からも示される(図3c)。即ち、CとIの原子核の間に電子が存在しないため、2つの原子核は直接互いの反発力を感じて速やかに解離することを意味する。上の高い電子励起状態

から生成される高い内部エネルギーを持つラジカル(X+Y*)に比べて、低いエネルギーの電子で選択的に生成されるこのCF₃ラジカルがエッチングに有効に作用している可能性が考えられる。同様に、C₃F₆分子の電子励起エネルギー損失スペクトル[12]も解離特性を反映したバンド構造を示す。これまでクリーニングプロセスに使用されてきたC₂F₆分子の利用効率が低く、排ガス中に含まれるPFC(未反応のC₂F₆や副生するCF₄など)が多いこともあり、C₃F₆分子が代替ガスの一つとして期待されている。ガスの

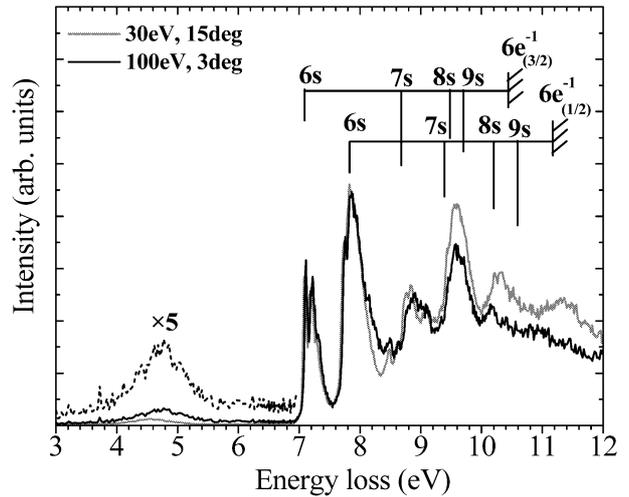


図3a CF₃I分子のエネルギー損失スペクトル[11].

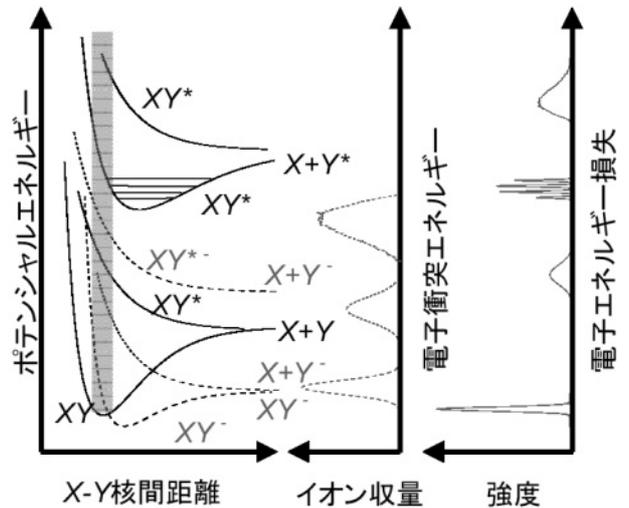


図3b 分子の解離及び電子付着過程の様式。

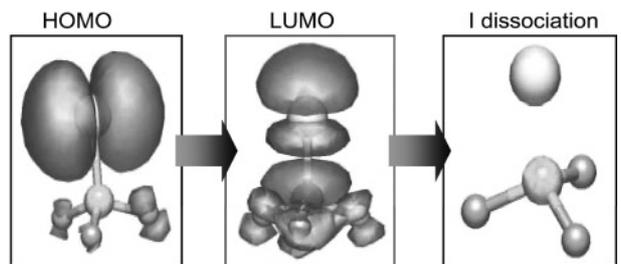


図3c 量子化学計算によるCF₃I分子の解離の様式。

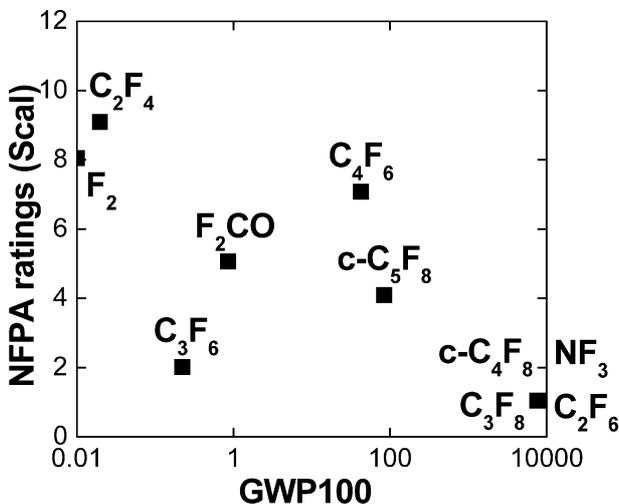


図2 プロセス分子の環境負荷と危険性[9].

分解効率は C_2F_6 (O_2 混合) では約30%, C_3F_6 では99%以上である。この理由は、炭素間に二重結合をもつ C_3F_6 が、電子衝突で生成される各種ラジカルと高速に付加反応を起こすことに起因すると考えられる。排ガス中の CF_4 生成率も軽減されるが、 F_2CO の生成率は増加する。

5.4.2 負イオン生成と励起種の振る舞い

SF_6 を代表とするフロン系分子の多くは電子親和力が大きいため、低エネルギー電子が電子付着し、負イオンが生成されやすい。生成された負イオンは、リアクター側壁前のシースの形成が進み、質量が大きく運動エネルギーの小さな負イオンはこれらのシース電界で容易に静電的に反射され、バルクプラズマ中に蓄積される。圧力の高い負イオンプラズマでは、負イオンもキャリアに寄与する [13]。

この電子付着過程は、共鳴性短寿命負イオン状態と深くかかっている。衝突電子が標的分子から離れていても働く遠心力 (したがって角運動量 $l \neq 0$) と、近距離での強い引力との兼ね合いで有効ポテンシャルに山 (障壁) ができることがある。この山の頂より低いエネルギーを持った電子が障壁に衝突するとトンネル効果で障壁内に浸み込み、山の内側にできる準安定状態に捕らわれ、分子は一時的な負イオン状態になる。この準安定状態は分子のLUMOの状態を反映することが多い。この一時的な負イオン状態の寿命は一般に $10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒で、分子振動の周期と近いので、分子振動に効率的にエネルギーが移乗される。 F_2CO 分子の振動励起にはこの共鳴性の強調が現れている (図4) [14]。すなわち、短寿命の負イオンが効率的に形成されることを示唆している。連続状態に関わる負イオンは、短寿命後、解離性電子付着 (Dissociative Electron Attachment: DEA, $XY^{*-} \rightarrow X + Y^-$) を介して安定負イオンに崩壊する。これは低エネルギー電子衝突での重要な負イオン生成過程である。共鳴的に起こるため断面積も大きく、電子衝突エネルギーに選択性生まれる。これ以外に、第三体分子との衝突でエネルギーを低減することで安定な負イオンに移行する非解離性電子付着 (Non-Dissociative Electron Attachment: NDEA, $XY^{*-} + M \rightarrow XY^- + M^*$) もある。これは、負性ガスで支配的に起こる負イオン生成過程で、特に熱化した低エネルギー電子のスカベンジャー (scavenger: 道路掃除人) の役割を果たす (放電防止)。最近、砂川 [15] は、フルオロカーボン分子の負イオン生成断面積が、ガス温度に極めて敏感に依存することを系統的に実験で示した。

5.4.3 理論による電子励起断面積の予測

各種分子の電離過程は他の励起素過程に比べてよく研究されてきた。しかし、新しい分子種やラジカルのデータは不足している。ここでは、Kim [16] による、スケールリングによる電離過程断面積の導出法について紹介する。一般に、電子の衝突エネルギーが高い領域 (200 eV 以上) では分子との相互作用が瞬時であるから摂動による扱い (擬似光相互作用) が可能となる (ボルン近似が成り立つ)。その際、原子・分子の電子系との相互作用の大きさを、電子系と同じ固有振動数、および電子と同じ質量と電荷を持つ古典的な調和振動子の数で表す、一般化振動子強度 (General-

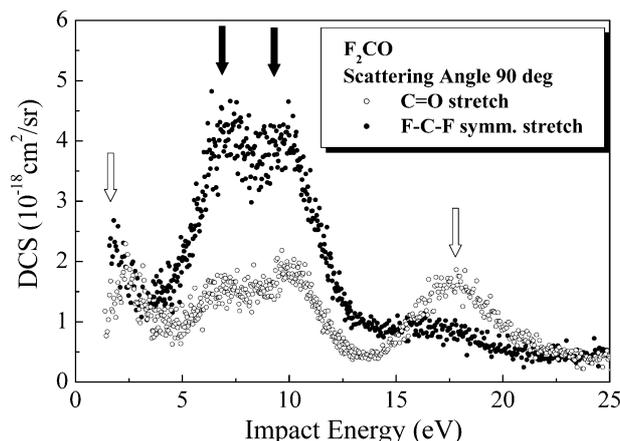


図4 F_2CO 分子における形状共鳴状態 [14]。

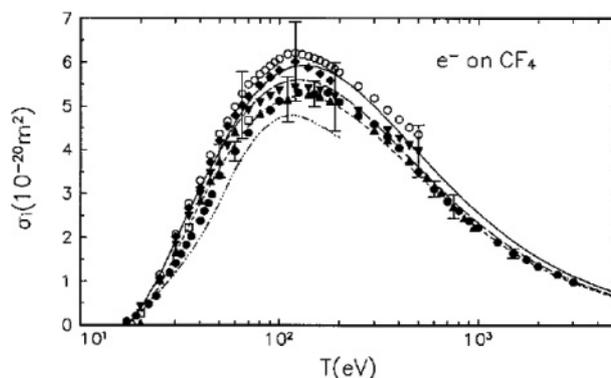


図5 CF_4 分子の電離断面積と BEB スケールリング [16]。

ized Oscillator Strengths; GOS) という物理量が使われる。Kim [16] は、ボルン近似を4つの定数 (電子の衝突エネルギー、束縛エネルギー、軌道エネルギー、電子の占有数) でスケールリングする Binary-Encounter-Bethe (BEB) モデルを提案した (その一例を図5に示す)。実験値をおおむね再現できるため、実験データの無い原子・分子についても断面積の予測が可能となってきた。最近、筆者らにより、光学的許容遷移に限られるが電子励起断面積に対して、このスケールリング則の妥当性が、 H_2 , H_2O , CO で実証 [17] されている。

R 行列法、Schwinger 多チャンネル法を使った電子とラジカルの衝突に関する計算結果 [18] も報告されている。それら理論値の妥当性を検証するための実験も計画されていることを付記しておく。

5.4.4 データベースの必要性と現状

以上で、“すべてのプラズマが、電子衝突で始まる” という唯一の共通な視点から、電子衝突実験のいくつかの重要な素過程データを紹介した。しかし、それぞれ個性あるプロセスプラズマの理解には、各種反応種の輸送過程に関する原子・分子レベルからの情報が必要になる。その解明の糸口は、原子・分子レベルでの精密なプラズマ計測と高精度のモデリングを通して、例えば、NIST [19], Chemical Kinetics Database, J. Phys. Chem. Ref. Data, Atomic Data Nucl. Data Tables 等を参照しながら、生き物のようなプラ

ズマの内部を解きほぐすより方法はないように思う。核融合科学研究所の原子・分子データ研究[6]では、これまで磁場閉じ込めプラズマを中心とした核融合研究を支える原子・分子基礎データの生産、収集、評価、整備を世界の主要なデータセンターの一つとして推進してきた。研究所の機構改革に伴い、新たに組織された連携研究推進センターで、これまで培ってきた核融合データの収集評価能力・手法を、工業用プラズマ、天体プラズマから地球大気を含む「広い意味でのプラズマ科学」へ活用するための原子・分子データベースネットワークの構築が始められている。すでにデータベースとなっている電子衝突による原子・イオンの電離・励起・再結合断面積および速度係数 (AMDIS)、重粒子衝突による原子・イオン・分子の電荷移行断面積、電離断面積 (CHART)、電子衝突による分子の各種衝突過程断面積、速度係数 (AMOL)、重粒子衝突による分子の各種衝突過程断面積および速度係数 (CMOL)、固体のスputtering イールド (SPUTY)、固体表面での後方散乱係数 (BACKS)、のデータが常にアップデートされ、1997年からはネットワークを介して利用できるシステムとして作成・公開されている。特に、IAEA や NIST 等との国際的なデータベースの共同利用体制も含め、利用者はブラウザを介してこれらデータベースが利用でき、世界中からも利用されている (図 6, ホームページ <https://dbshino.nifs.ac.jp/>)。

6. 終わりに

最近では、データの量のみではなく、その質についての基準のハードルも高くなってきている。各研究分野でのシミュレーション手法の向上に伴い、広い分野からのデータベース整備の必要性は年々増してきている。このためにも、「データベースという共通のプラットフォーム」で基礎科学と応用分野の情報交換をより密に保ちながら研究者間 (大学・研究所・企業が三位一体として) の協力関係を深めることがますます求められる。

本研究は、科学研究費 (課題番号: 16340119)、IAEA、核

融合研共同件研究、日韓拠点大学共同研究の一部として行われた。終わりに、本稿を書くにあたりご教示いただいた市川行和先生に謝意を表します。

参考文献

- [1] 橋 邦英: 応用物理 **75**, 399 (2006).
- [2] J-S Chang, J. Plasma Fusion Res. **182**, 682 (2006).
- [3] 日立評論 **36**, 69 (2006); Matsushita Technical Journal **52**, (2006).
- [4] T. Makabe and Z. Petrovic, *Plasma Electronics: Applications in Microelectronics Device Fabrication* (CRC Press Taylor & Francis Group, Atlanta, 2006).
- [5] 加藤隆子: 核融合科学研究所連携研究センター 原子分子データ研究室研究活動成果報告書 (核融合科学研究所 平成18年).
- [6] H. Tanaka, Research Coordination Meeting on Atomic and Molecular Data for Plasma Modeling (IAEA, 26-28 Sep. 2005 Vienna).
- [7] L.G. Christophorrou and J. Oithoff, Ad. At. Mol. Opt. Phys. **44**, 73 (2001).
- [8] 地球環境 **18**, 26 (2006).
- [9] 伊崎隆一郎, 神力 学: 太陽日酸技報 **23**, 55 (2004).
- [10] 小田哲治: 応用物理 **72**, 415 (2003).
- [11] M. Hoshino, K. Sunohara, C. Makochekanwa, L. Pichl, H. Cho and H. Tanaka, J. Chem Phys. **126**, 024303 (2007).
- [12] H. Kato, C. Makochekanwa, M. Hoshino, M. Kimura, H. Cho and H. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8197 (2006).
- [13] 真壁利明: プラズマエレクトロニクス (培風館, 1999).
- [14] H. Kato, C. Makochekanwa, M. Hoshino, M. Kimura, H. Cho, T. Kume, A. Yamamoto and H. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **425**, 1 (2006).
- [15] 砂川武雄: 日本物理学会2006年秋季大会 (千葉大学).
- [16] H. Nishimura, M. Winifred, Huo, M.A. Ali and Y.K. Kim, J. Chem. Phys. **110**, 3811 (1999).
- [17] Y.-K. Kim, J. Chem. Phys. **126**, 064305 (2007).
- [18] I. Rozum, P. Limao-Vieira, S. Eden, J. Tennyson and N.J. Mason, J. Phys. Chem. Ref. Data **35**, 267 (2006).
- [19] NIST, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>

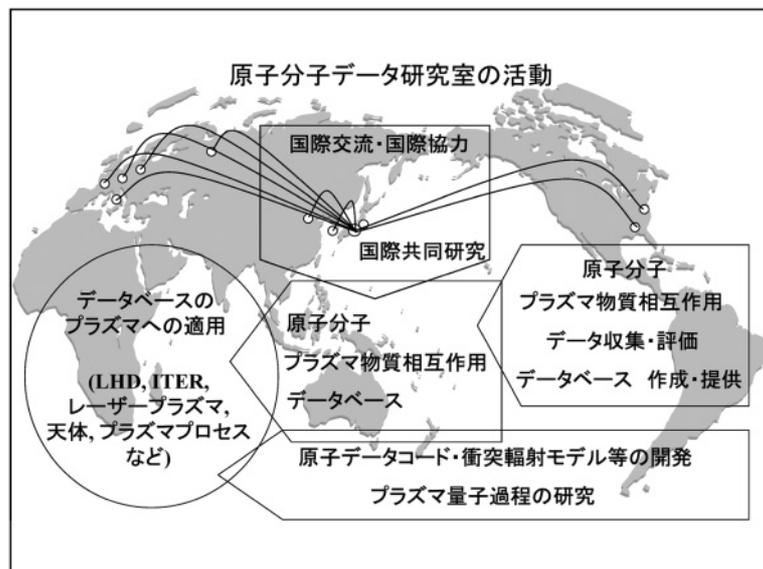


図 6 NIFS における原子・分子データ研究室の活動.



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—

6. MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 製造プロセスにおけるフルオロカーボンプラズマ

林 俊雄

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22日)

MEMS加工プロセスに用いられているフルオロカーボンプラズマは、基本的にウエハプロセスで用いられてきたものを基本としているが、数十ミクロンから数百ミクロンの深堀をする点で大きく異なる。長時間エッチングによるチャンパー内条件の経時変化、チャンパー内への膜の付着とダスト発生、静電アクチュエータに用いられる強誘電体等の新しい材料の加工、マスクに対する高い選択比が必要とされるなど課題は多い。MEMS加工プロセスでは、これらの課題を抱えながら、垂直で平滑な側面および底面を得るエッチング技術が必要になる。

Keywords:

MEMS, deep etching, micro lens, quartz etching, wave-guide, μ TAS, metal mask

6.1 はじめに

「MEMS」は Micro Electro Mechanical Systems の略であり、微小機械部品と電子部品との融合による新しい機能デバイスを意味し、高機能を有する微細な立体構造からなるシステムであるといえる。MEMSの定義はあいまいな部分があり、機械的構造のないDNAチップなどもMEMSと呼ぶが、一般には、機械・電子・光・化学などの多様な機能を集積化した微細デバイス全般を意味する。特に、情報分野におけるRFフィルタやスイッチ、車載用の加速度センサ、ジャイロセンサや圧力センサ、バイオ分野における μ TAS (Total Analytical System) やDNA分析チップ、光通信分野における光スイッチや光導波路等が有望視されている。

MEMSデバイスの加工には、LIGA (ドイツ語の Lithographie, Galvanoformung (電気メッキ), Abformung (成形) の略語) プロセスやナノインプリント法も用いられるが、ウエハプロセスで用いられたドライエッチングが主に用いられている。ドライエッチング装置としては、RFスイッチやセンサ等はSi基板上に形成されるのでSiエッチング用装置が、光学検出法による μ TASや光スイッチ、光導波路等はガラスや石英等が用いられるので酸化膜用エッチング装置が用いられる。Siのエッチングでは、数 $\mu\text{m}/\text{min}$ ～十数 $\mu\text{m}/\text{min}$ のエッチ速度で数十～数百 μm の深堀を行う。高いエッチ速度を得るために、使用圧力領域は3～100 Paと高い。ガラスのエッチングでは、イオンの基板への到達効率の良い0.2～2 Paが用いられる。圧力が高いと、イオン種が基板に到達するまでに他の原子種・分子種と衝突してしまい、そのエネルギーを失って[1]、エッチ速度は低下する。深堀加工するにはそれに耐える厚膜レジストも必要に

なる。これらの条件がウエハプロセスとは大きく異なる。

6.2 酸化膜 (ガラス) のエッチング

MEMS分野における酸化膜の応用には、光導波路やマイクロレンズ、 μ TASの流路等がある。光導波路や μ TASの流路では、幅数十 μm 、深さ～50 μm の垂直で平滑な加工が要求される。マイクロレンズでは、直径数 μm ～数mm、厚さ数 μm ～1mmの加工が必要とされ、曲率の制御と平滑性が重要である。

光導波路等の深溝加工を行うときの課題は、 C_4F_8 等の重合物を形成しやすい物質を極力少なくすることであろう。形状制御をしながらエッチングするときの速度は0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 前後であり、50 μm 加工するのに100分前後の時間を要する。重合物を形成しやすい物質を用いると、この間にチャンパー壁に膜付着が起りダスト源となる。加工中にダストとして加工面に舞い降りると粗い加工表面になる。加工面が粗くなる原因はその他にも、マスクのスパッタによる再付着、低蒸気圧生成物の再付着がある。

側壁の平滑性はマスク材側面の平滑性に影響を受ける。特に難エッチング性のマスク材を用いるときその影響は大きい。深溝加工をするので、高い選択比の得られるNiやCrをマスクに用いる場合がある。NiやCrのフッ化物は蒸気圧を持たないので高い選択比が得られる。Niはリフトオフ工程でバターニングされる。このとき、側壁が荒れると、その後加工されるガラス側壁も荒れた面になる。Crの場合は $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ プラズマで加工することができる。基本的にラジカルエッチング性であり、蒸気圧の高い CrO_2Cl_2 (chromyl chloride) を生成してエッチングが進行する。Crのエッチングでは有効な側壁保護膜を形成することができ

ないので CD (Critical Dimension) シフトが発生しやすく、設計値より大きく後退する。このことがマスクとして用いるときの課題になっている。また、膜の応力が大きく、通常 0.5 μm 程度までしか成膜ができず、厚い Cr マスクを形成し難いことも課題である。WSi やポリ Si 等もマスクとして用いられる。WSi や Si はそのハロゲン化物が高い蒸気圧を持つので、選択比は高く取れないものの、加工がしやすくマスクとしても使いやすい。WSi や Si はガラスをエッチングするフルオロカーボンプラズマによりエッチングされるので、平滑な側壁面が得られやすい。しかし、その反面、CD シフトも起こりやすい。最近、MEMS 用の厚膜レジストも開発されている。図 1 はパターン幅 100 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ 、厚さ 20 μm の XP KMPR-1000 (Kayaku Micro Chem Co.) レジストを用いて得られた、深さ 120 μm の石英のエッチ形状である。エッチング条件は、 C_4F_8 50 sccm、アンテナパワー 2.3 kW、バイアスパワー 400 W、圧力 0.67 Pa である [2]。

MEMS では垂直で 50 μm の深溝加工が行われる。このとき用いられるプラズマの条件としては、イオン種として CF_3^+ 、 CF_2^+ が主となり、ラジカル種として CF_x が適度に生成されることであろう。適度にというのは、膜付着によりマスクのエッチングを抑えるが、被加工物質のエッチングを阻害しない程度という意味である。膜付着の主となる前駆体が何であるかは特定されていないが、CF の可能性が高い [3]。従来、膜付着の前駆体は CF_2 、 C_2F_4 であるとされてきた [4-5]。しかし、 CF_2 は基底状態が一重項状態であり、比較的安定な物質であることと、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ の混合ガス系において H_2 の割合を増加させると、CF ラジカルが増加するとともに膜付着の増加が観測されている (図 2) [6]。通常用いられている ICP エッチング装置ではプラズマ密度が高く空間が大きいため、同様なラジカル種、中性分子種が生成されているとは思われないが、この傾向は同様に考えることができよう。

ICP 型のプラズマ装置における石英のエッチングには $\text{CF}_4 + \text{C}_3\text{F}_8$ の混合ガス系が適していると思われる。このガス系を用いて、 $V_{dc} - 500 \text{ V}$ 、圧力 0.27 Pa、総流量 130 sccm の条件下で平板型 NLD (magnetic Neutral Loop Discharge plasma) 装置でエッチングを行ったとき、 CF_4 (70%) + C_3F_8 (30%) で垂直形状が得られている [7]。 C_3F_8 のみを用いても垂直形状が得られる条件はある。図 3 は C_3F_8 を 15

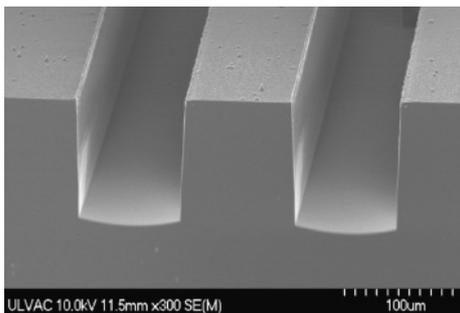


図 1 MEMS 用レジストを用いて石英の深堀エッチングをした例。深さは 120 μm 。

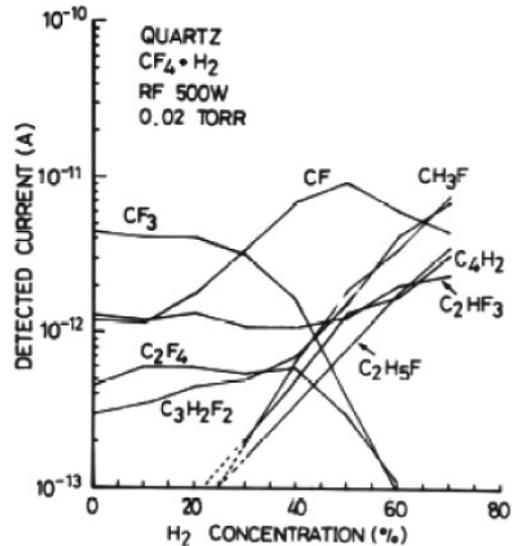


図 2 13.56 MHz 単周波励起 CCP エッチング装置を用いたときの $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ プラズマ中のラジカルおよび中性分子の H_2 混合比依存 [6]。基板は石英。圧力は 2.7 Pa、流量は 30 sccm に固定。質量分析計のイオン源は水素の Lyman α 線 (10.2 eV)。

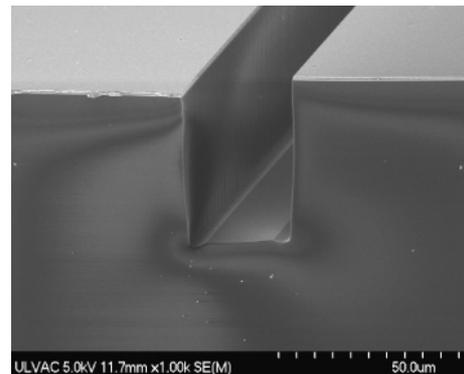


図 3 C_3F_8 (15 sccm) を用いて石英をエッチングした例。溝幅 30 μm のパターンを深さ 42 μm エッチングしている。

sccm 導入して 0.4 Pa でエッチングしたときの形状である。低流量導入時のエッチング機構についての解析例はなく、想像の域を出ないが、滞在時間と生成物の寄与が考えられる。滞在時間が長いと、 C_3F_8 の分解が進み適度な CF_3^+ 、 CF_2^+ イオンが生成されるとともに、マスク保護物質である CF_x ラジカルの適度な生成、エッチング生成物質である SiF_x によるマスクの保護が起こっているものと推察される。微妙なバランスの上に成り立つ垂直エッチング条件であり、プロセスウィンドウが狭いので推奨できる条件ではない。Ar (90%) + C_4F_8 (10%) を導入しても垂直形状が得られる [8]。 C_4F_8 を用いると膜付着が強いので、10% と低流量比のときに垂直形状が得られる。このように酸化膜を垂直エッチングできる条件は一つではなく、ガス種を選択で幾つかのレシピを作ることができる。どの条件を用いるかは、目的とするエッチ速度、形状、プロセス安定性(経時変化)、ダスト発生等の観点から決められる。

MEMS への応用でもう一つ重要な用途はマイクロレンズの加工である。マイクロレンズの加工では、曲率と平滑

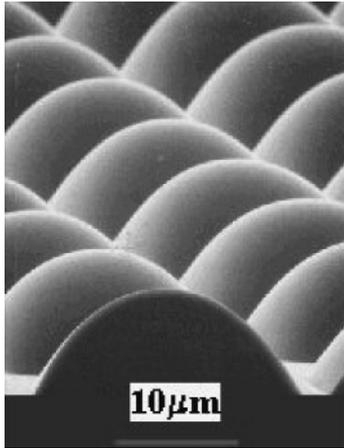


図4 NLD エッチング装置によるマイクロレンズの加工例。

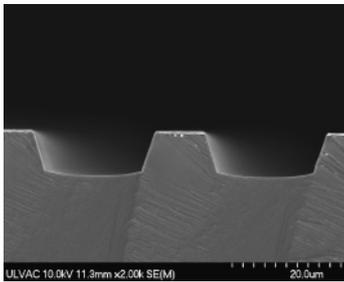


図5 光変調器(LiNbO₃)の加工例[10].

性を制御しなければならない。このときのプロセスにおける重要な要素は、基板バイアスと混合ガス種の選択である。曲面を削る際、角度依存性が少なければ少ないほどマスク形状を忠実に下地に転写することができる。一方、エッチ速度のイオン入射角依存性の測定から、イオンエネルギーが高くなればなるほど角度依存性が強くなると報告されている[9]。したがって、マイクロレンズ加工には高密度で低エネルギーのイオンが必要になる。圧力が高いとシース内散乱が起こるのでイオンエネルギーの制御が難しくなり、シース内散乱のない条件下(1 Pa 以下)[1]で高密度・低エネルギーのイオンを形成することが重要である。図4は、低圧で低電子温度、高密度のプラズマを形成できるNLD エッチング装置でマイクロレンズを加工した例である。

その他にも、光導波路における変調器としてのLiNbO₃、アクチュエータに用いられる高誘電体膜としてのPZT等の加工が求められている。生成物として不揮発性物質を含むこれらの材料の加工では、主に化学スパッタ機構を用いたエッチングが行われる。この場合も低圧にしないと加工が困難になる。圧力が高く基板近傍での分子同士の衝突が多いと、不揮発生成物が基板に再付着し荒れた加工面になる。図5にLiNbO₃をエッチングしたときの形状を示す[10]。

6.3 地球温暖化係数の低いガスを用いたエッチング

地球温暖化係数(GWP: Global Warming Potential) 値の

低いCF₃IやC₃F₇Iを用いても垂直エッチングが可能である。沃素化フッ化炭素はC-I結合が弱く、基底状態における結合エネルギーが2.4 eV 前後であり、500 K 程度の温度で容易に分解しR+Iに分れる(Rはフッ化アルキルラジカルを意味する)[11]。また、CF₃Iは低エネルギー電子衝突により容易にCF₃I+e⁻→CF₃+I⁻の電子付着解離を起す[12]。第1励起状態が解離性ポテンシャルを持つので、電子励起ないしはUV光励起によってもCF₃+Iに解離する[13]。このときのエネルギーは、分子種(CF₃I, C₂F₅I, C₃F₇I等)によらず4.7 eV (UV光で270 nm)前後である。分子種によらないのは、C-I結合に局在した電子が励起され、反結合性分子軌道への遷移(n→σ*)が起こるためである[14]。プラズマ中のガス温度は350~400 K程度であるので[15]、基底状態の結合エネルギーが関与する熱分解は考慮する必要がないであろう。したがって、電子衝突による解離を考えればよく、CF₃Iの場合は、CF₃ラジカルの効率の良い生成およびその結果としてのCF₃⁺イオンの効率の良い生成を考慮すればよいと思われる。CF₃ラジカルは非結合性電子を持つので、イオン化電位が9.25 eVと低くプラズマ中では容易にCF₃⁺イオンになりやすい[16]。その反面、マスクを保護する付着物質ができ難く、マスクに対する選択比は低い。

CF₃Iを用いたSiO₂エッチングの基本特性は、Misraのグループ[17]やFracassiとd'Agostino[18]によって報告されている。CF₃Iを用いた微細加工についてはSamukawaとMukaiによって報告されている[19]。彼らは、CF₃IをCF₃ラジカル源、C₂F₄をCF₂ラジカル源としてUHFプラズマによる酸化膜のエッチング特性を調べ、φ50 nmの微細ホールエッチングに成功している。その後、二周波CCPを用いたエッチング特性についても調べており、この場合はAr希釈によって良い形状が得られることを報告している[20]。

C₃F₇Iを用いたエッチングについては、KareckiらがGWP値の低いガスとして、C₃F₈等との比較の上で、基本的なエッチング特性を調べている[21-22]。彼らはC₃F₇Iを用いたときのエッチ表面のXPS測定も行い、表面に残留する元素はC, F, O, Siが主で、Iは0.5%以下であることを示している。C₃F₇Iを用いたポーラスLow-k膜のエッチング特性については森川らによってなされた[23]。実験の結果、ポーラスLow-kのエッチ速度はC₃F₈のそれとほとんど変わらないが、レジストエッチ速度は減少した。負イオン測定から、インターハロゲン化合物が検出されたので、レジストエッチ速度の減少は沃素によるフッ素の捕捉効果ではないかと推測された。

CF₃Iを酸化膜エッチングに適用したときの効用は、CF₃ラジカルの効率のよい生成とその結果としてのCF₃⁺イオンの効率のよい生成であるが、Iの効果については考慮されてこなかった。しかし最近、Iを含むガスを用いるとArFレジストに対して大変効果があることが見出された[24]。

ArFレジストはフェニル基(ベンゼン環)を持たないalicyclic化合物で構成されている。フェニル基がArFレーザー光(193 nmのUV光)を吸収し感光する官能基の吸収を阻

害するためである。alicyclic 化合物は、しかしながら、プラズマ耐性が大変低く、過フッ化炭素を用いると ArF レジストがダメージを受けて荒れ、LER (Line Edge Roughness) や LWR (Line Width Roughness) が発生する。このダメージはバイアス電力に依存することからイオンダメージであると考えられてきた[25]。一方、有機 Low- k 膜のエッチングにおいて、0.5 Pa 以下の低圧プラズマ中では表面荒れがないことがわかっている。一般に圧力を低くするとシースインピーダンスが高くなって実質的なシース電圧が高くなり、同条件では圧力が低くなるに従いイオンエネルギーが高くなる。にもかかわらず、圧力を低くすると表面荒れがなくなり、圧力を高くすると表面荒れが起こる。このことは有機膜のダメージがイオンによってのみ引き起こされるのではなく、ラジカルとの協奏反応によって引き起こされることを意味している。圧力を低くすると、それにしたがって分子数密度が低くなるので、ラジカルの密度も低くなる。したがって、ラジカルを低減させれば荒れを抑えられると考えられる。過フッ化炭素を用いたときの活性ラジカル種は F 原子である。これまで F 原子の捕捉物質として CO, H₂ が用いられてきた。CO は $\text{CO} + 2\text{F} \rightarrow \text{COF}_2$, H₂ は $\text{H} + \text{F} \rightarrow \text{HF}$ として F を捕捉する。一方、I は F との間で、IF, IF₃, IF₅, IF₇ の安定なインターハロゲン化合物を形成する。このことは I が CO, H₂ よりも F の捕捉効果が高いことを意味している。以上のことより、CF₃I を用いると ArF レジストのダメージを抑えた層間絶縁膜のエッチングが可能であると考えられた。I と F が関与する反応式と定数を見ると[26], $\text{CF}_3 + \text{I} \rightarrow \text{CF}_3\text{I}$ の再結合反応における反応定数 ($2.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{s}$) よりも、 $\text{I}_2 + \text{F} \rightarrow \text{IF} + \text{I}$ ($4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{s}$) および $\text{CF}_3\text{I} + \text{F} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{IF}$ ($1.62 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{s}$) の F による I の引き抜き反応定数の方が約 1 桁高い。このことは気相中における F 原子が遊離した状態で存在し難いことを示唆している。すなわち、I 原子を含む化合物を導入することにより F 原子の効果的な捕捉が可能であることを意味する。

図 6 は、ArF (200 nm)/ARC (45 nm)/SiC (60 nm)/LKD-5109 (380 nm)/SiC (50 nm)/Si sub 構造におけるエッチング前の SEM 写真である。ガスとして CHF₃ と CF₃I を用いて、この試料を ARC (Anti Reflection Coating) 層までエッチングした時の SEM 写真を図 7 に示す。CHF₃ を用いたときには明らかに ArF レジストがダメージを受けており、レジストがすかすかの状態になっている。それに対して CF₃I を導入するとレジスト表面が平滑のままエッチングが進んでいることがわかる。I による F の効果的な捕捉が起こり、レジストと F 原子との反応が阻止されたと考えられる。

CF₃I の ArF/層間絶縁膜への応用を述べたが、地球温暖化係数の高いガスを極力使わないようにしなければならない今日、過フッ化炭素を多量に使用する MEMS プロセスにおいてもその使用を検討する時期にきていると思われる。

6.4 シリコンのエッチング

Si エッチングは化学反応が基本になるので、通常反応種の多い高圧力側で行われる。Si のエッチングでも酸化膜と

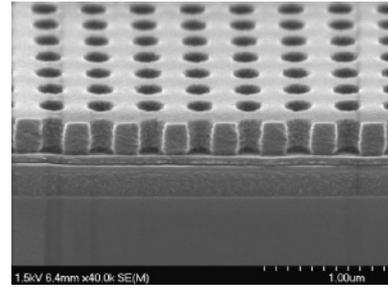


図 6 ArF レジストのエッチング前の表面。ホール径は 120 nm。

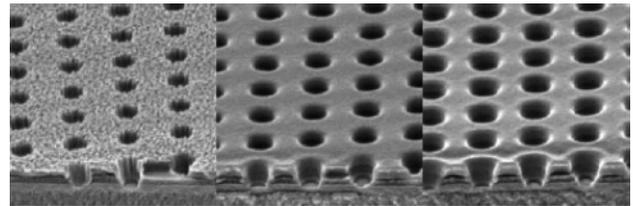


図 7 CHF₃のみを用いたとき(左図)、CHF₃(50%) + CF₃I(50%)を用いたとき(中図)、CF₃Iのみを用いたときのエッチング後の表面(右図)。

同様に多くのガス系が存在する。CF₄ + O₂, Cl₂, SiF₄, HBr + Cl₂, SF₆ + O₂, SF₆ + O₂ + HBr 等である。100 nm 前後の微細パターンのエッチングには HBr + Cl₂ 等が用いられる。

MEMS 製造プロセスでは、主にエッチングガスと側壁保護膜形成ガスを交互に導入するガススイッチング法 (Bosch process[27]) が用いられている。この方法を用いると、加工速度を大きく低下させないでほぼ垂直にエッチングすることができる。膜形成ガスを導入するので、微細 (5 μm 以下) パターンのエッチングは得意としていないが、大きなパターンであれば数百 μm の深さまで加工することができる。しかし、成膜とエッチングを繰り返すことによって発生する側壁の scalloping (凹凸) もあり、課題として残っている。歴史的に見れば、ガススイッチング法は辻本らにより開発された方法である[28]。

最近、筆者らによりエッチングとスパッタを交互に行う Si エッチング法が開発された[2]。エッチングガスとして SF₆ を用い、スパッタガスとして Ar を用いる。加工時には Ar + SF₆ プラズマで Si をエッチングし、成膜時には常時少量流している Ar ガスによるプラズマで天板材料である PTFE (Polytetrafluoroethylene) をスパッタし、基板上に膜付けを行う。ガスの ON/OFF は SF₆ のみである。スパッタ膜は C₄F₈ ガスのプラズマ分解によって形成された膜よりも硬く、マスクに対するより高い選択比が得られる。そのため、1 μm より狭いパターンのエッチングも行うことができる。図 8 に溝幅 0.2 μm、深さ 6.5 μm までエッチングした時の二次電子像を示す。このときの条件は、SF₆ によるエッチングを 5 Pa で 2 秒、バイアス電圧 150 V、天板の PTFE の Ar スパッタを 2 Pa で 2 秒、スパッタ電圧 500 V、である。

Si のエッチングでは生成物の量も考慮する必要がある。エッチ速度を R [nm], エッチング面積を S [cm²], 被

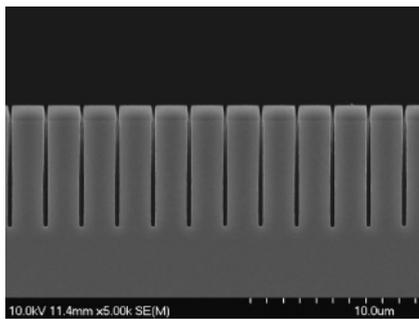


図8 スパッタ/エッチング法によるSi微細パターンのエッチング例。溝幅0.2 μm 、深さ6.5 μm 。

エッチング物質の密度を ρ 、被エッチング物質の質量数を M とすると、標準状態として求められるエッチング生成物の発生流量 Q は

$$Q = 2.24 \times 10^{-3} (RS\rho/M) \quad [\text{sccm}]$$

と表される。例えば、 SF_6 を用いて10 $\mu\text{m}/\text{min}$ のエッチ速度で8インチSi基板の全面エッチを行う場合、 $Q \approx 560$ [sccm]の生成物が発生する。プロセスを安定に稼働させるためには、生成物の発生流量に影響を受けない導入ガス流量としなければならないから、少なくとも3SLM程度は SF_6 を導入しなければならない。少ないガス流量で行うと履歴の影響や経時変化が大きい。

6.5 おわりに

MEMS用エッチングプラズマはウェハプロセス用エッチングプラズマの応用として捉えがちであるが、ウェハプロセスとは異なった点が多々あり、まだ多くの課題を抱えている。使用されているウェハは4~8インチであるが、長時間の連続運転による深堀を行う点が大きく異なる。本格的な量産が行われていないので大きな問題にはなっていないが、現状必ずしも長時間運転に耐えるプロセスや装置構成になってはいない。また、ウェハプロセスでは使用されていない材料のエッチングが求められている点も異なっている。問題が整理されるのはこれからであろう。

参考文献

- [1] N. Mizutani and T. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4206 (1999).
- [2] Y. Morikawa, T. Koidesawa, T. Hayashi and K. Suu, *Proc. Int'l Symp. Dry Process*, November 28-30 (2005) p.10; and *Thin Solid Film in press*.
- [3] 堀 勝, 伊藤昌文, 後藤俊夫: プラズマ・核融合学会誌 **75**, 813 (1999).
- [4] J.W. Coburn, J. Appl. Phys. **50**, 5210 (1979).
- [5] E. Kay and A. Dilks, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 1 (1981).

- [6] T. Hayashi, M. Kikuchi, T. Fujioka and S. Komiya, *Proc. Int'l Ion Eng. Congress (ISIA T'83 & IPAT'83, Kyoto)*(1983) p.1611.
- [7] T. Fukazawa, T. Hayashi and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6691 (2003).
- [8] W. Chen, M. Itoh, T. Hayashi and T. Uchida, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 1594 (1998).
- [9] K. Karahashi, K. Yanai, K. Ishikawa, H. Tsuboi, K. Kurihara and M. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. **A 22**, 1166 (2004).
- [10] Korea Electronics Technology Institute の御厚意による。
- [11] R.M. Robertson, D.M. Golden and M.J. Rossi, J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 1632 (1988).
- [12] L.G. Christophorou and J.K. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data, **29**, 553 (2000).
- [13] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Co., 1966).
- [14] O.V. Rattigan, D.E. Shallcross and R.A. Cox, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 2839 (1997).
- [15] Y. Matsumi, S. Toyoda, T. Hayashi, M. Miyamura, H. Yoshikawa and S. Komiya, J. Appl. Phys. **60**, 4102 (1986).
- [16] H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner and J.T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data, **6**, Suppl. 1 (1977).
- [17] A. Misra, J. Sees, L. Hall, R.A. Levy, V.B. Zaitsev, K. Aryusook, C. Ravindranath, V. Sigal, S. Kesari and D. Rufin, Mater. Lett. **34**, 415 (1998).
- [18] F. Fracassi and R. d'Agostino, J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 1867 (1998).
- [19] S. Samukawa and T. Mukai, J. Vac. Sci. Technol. **B18**, 166 (2000).
- [20] H. Ohtake, H. Ishihara, T. Fuse, A. Koshiishi and S. Samukawa, J. Vac. Sci. Technol. **B21**, 2142 (2003).
- [21] S. Karecki, L. Pruette, R. Reif, L. Beu, T. Sparks and V. Vartanian, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 2722 (1998).
- [22] S. Karecki, R. Chatterjee, L. Pruette, R. Reif, V. Vartanian, T. Sparks, J.J. Lee, L. Beu and C. Miller, J. Vac. Sci. Technol. **B19**, 1293 (2001).
- [23] Y. Morikawa, N. Mizutani, M. Ozawa, T. Hayashi, W. Chen and T. Uchida, J. Vac. Sci. Technol. **B21**, 1344 (2003).
- [24] T. Hayashi, Y. Morikawa and K. Suu, *53rd. AVS Int'l. Conf. PSI+MS+NM-TuM3* (Invited), to be submitted to J. Vac. Sci. Technol.
- [25] J. Kim, Y.S. Chae, W.S. Lee, J.W. Shon, C.J. Kang, W.S. Han and J.T. Moon, J. Vac. Sci. Technol. **B21**, 790 (2003).
- [26] NIST Chemistry webbook より引用。
- [27] F. Laemer and A. Schilp, WO94/14187 (DE93/01129, US patent US5501893).
- [28] K. Tsujimoto, S. Tachi, K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Okudaira and S. Nishimatsu, *Extended Abstract of 18th (1986 International) Conf. on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, (1986) p.229 および「特願昭63-256953」参照。


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

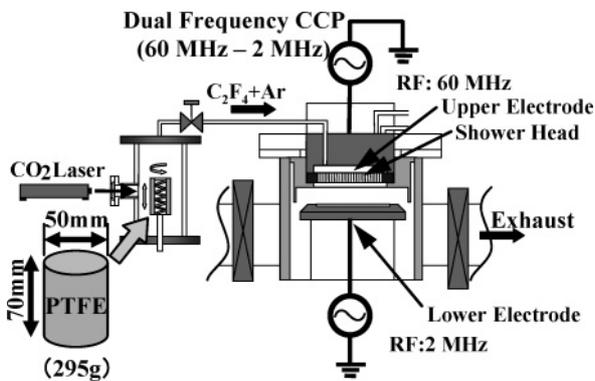


図1 固体を用いた新規ガス供給装置と二周波励起平行平板型エッチングシステム[4]。

である。その結果、low-*k* SiOCH膜に対して、約500 nm/minの高速エッチング速度、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

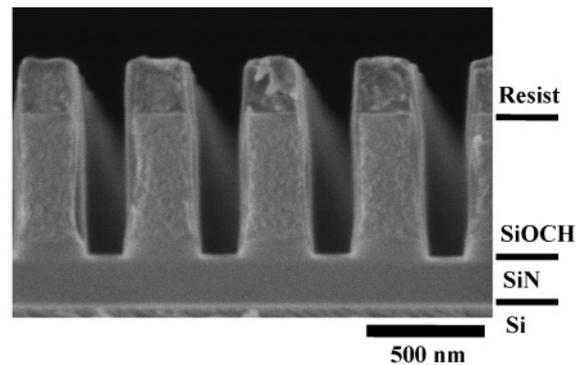


図2 Low-*k* SiOCH膜のエッチング形状[4]。

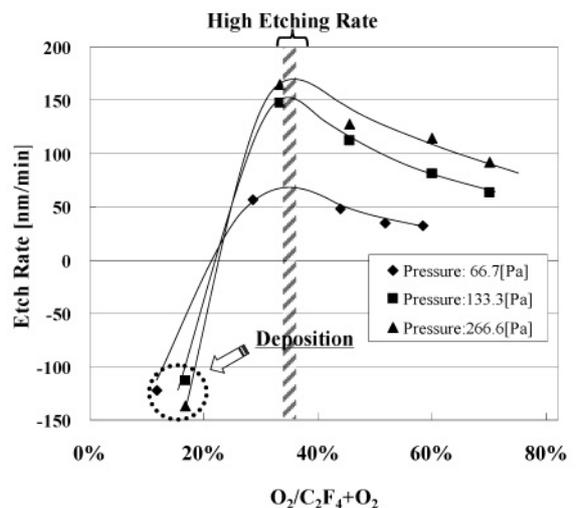


図3 SiO₂エッチング膜のエッチング速度とO₂およびC₂F₄ガス混合比依存性[4]。

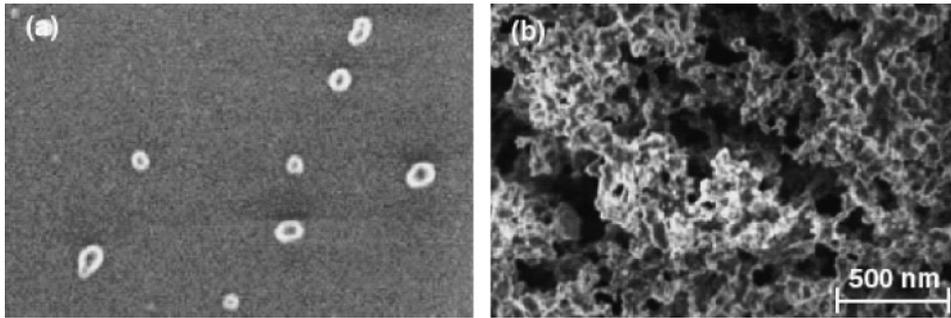


図4 Si 基板上に堆積した微粒子の形状 (a)基板バイアスなし、(b)交流電界印加[7].

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

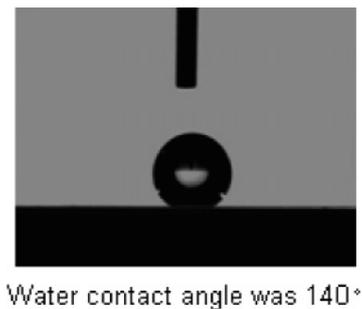


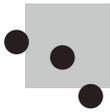
図5 Si 基板に高速微粒子コーティングした表面における水の接触角測定結果[7].

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).



8. フルオロカーボンプラズマ CVD を用いた低誘電率薄膜の作製

白藤 立

京都大学 国際融合創造センター

(原稿受付：2006年12月26日)

集積回路の性能は、デバイスの微細化による高集積化、高周波数化によって進展してきた。このデバイスの微細化に伴う配線の高密度化によって、集積回路のパフォーマンスは、心臓部であるトランジスタのゲート遅延時間ではなく、配線の抵抗 R と線間容量 C によって決まる RC 遅延時間によって律速されており、低誘電率膜 (low- k 膜) による配線間絶縁プロセスが必要となっている。本章では、フルオロカーボンプラズマを用いた low- k 膜の成膜における耐熱性向上や誘電率増加防止策を紹介するとともに、成膜を主眼とした場合のフルオロカーボンプラズマ中の成膜過程について気相診断結果を交えて説明する。

Keywords:

fluorocarbon, fluorine, plasma, chemistry, low k (low dielectric constant), ULSI (ultra large scale integrated circuits), IMD (inter-metal dielectric), CVD (chemical vapor deposition), polymerization

8.1 はじめに

大容量情報の処理デバイスと化した超大規模集積回路 (ULSI) には、さらなる大容量情報処理のための高速化とモバイル化対応のための低消費電力化が必要となっている。これらの要求は、図1に示すように ULSI 中の CMOS トランジスタの微細化によって達成されてきたが[1]、配線やその間隔 d の縮小が過度になると、配線抵抗 R と配線間容量 C が増大し、配線間信号遅延 (= RC) の方が大きくなる[2]。さらに、CMOS 回路の消費電力 P が $P = CV^2f$ (V : 動作電圧, f : 周波数) で決まるため[3]、消費電力も増大する。この打開策として、配線金属材料の低抵抗率化と配線間絶縁材料 (Inter-Metal Dielectric; IMD) の低誘電率 (low- k) 化という材料物性のスケールアップが実施されている[4]。配線金属に関しては Al よりも低抵抗率の Cu 配線[5]に移行済みである。IMD については、誘電率 k 値が最

も低い空隙 ($k = 1$) の含有による各種絶縁材料のさらなる low- k 化 ($k \sim 2$) が進められているが、空隙含有に伴う熱的・機械的・化学的脆弱性の補償が課題となっている。

テフロンは名称で知られるポリテトラフルオロエチレン (誘電率 1.8 ~ 2.0) は、空隙を含有しない材料の中で最も誘電率の低い材料であり、low- k 膜開発当初より注目されていた。しかし、テフロンは、密着性が悪い、現在の配線プロセス最高温度 400°C に耐えられない (軟化温度 126°C)、化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing; CMP) やワイヤボンディング工程に対する機械的強度が弱い、というプロセス整合性に関する難点があった。

本特集の主題であるフルオロカーボンプラズマは多くがドライエッチングプロセス用であるが、上述のようなテフロンはの物性に類似した薄膜を堆積できることも古くから知られている[6]。本章では、フルオロカーボンプラズマの成膜応用の中でも、特にフルオロカーボンの低誘電率性に着目した low- k 膜堆積に関して述べる。

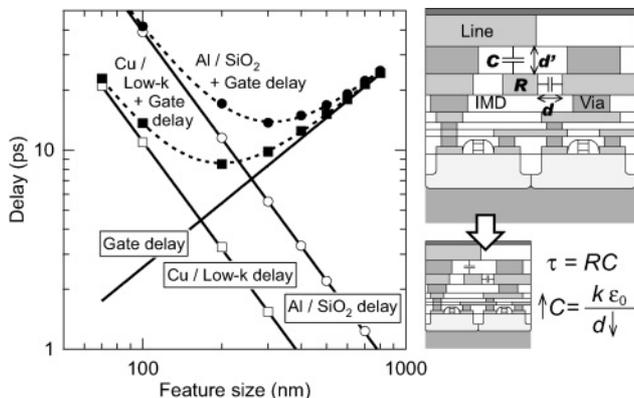


図1 ULSI の断面概念図と配線遅延とゲート遅延の関係。

8.2 フルオロカーボン膜の低誘電率性

低誘電率であることを維持しつつ耐熱性や機械的強度を向上させるには、まず、フルオロカーボン膜の低誘電率の起源を知っておく必要がある。物質の誘電率は電界によって誘起される分極によって決まり、加える電界の周波数に対して図2のような分散特性を示す。ULSI が動作する GHz 帯域における物質の誘電率は、原子固有の電子分極と化学結合状態に依存するイオン分極だけで支配されるが、MHz 帯域では同じく化学結合状態に依存する配向分極の成分も加わる[7]。

フルオロカーボンの構成要素であるフッ素原子の最外殻

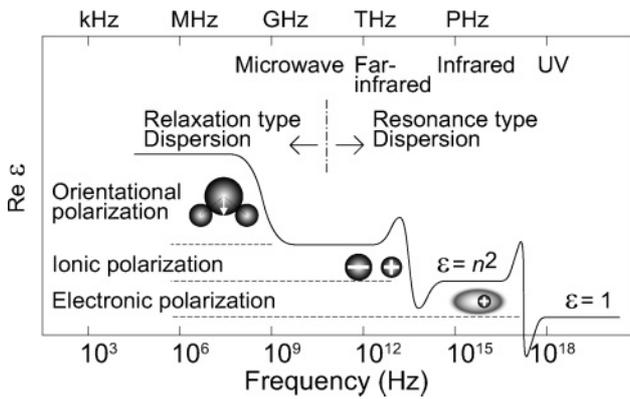


図2 物質の誘電分散と分極率の関係。

電子は 2s, 2p 軌道にあり、核との相互作用が強く電子を原子核付近に引き込んでいる。そのため、まず原子として電子分極が小さいという特徴を有し[8]、フルオロカーボン膜の低誘電率化の一因となっている。一方、炭素と結合すると分極が生じるが、フッ素原子の最外殻電子が安定な 8 個から 1 個だけ不足していることに起因するその高い電気陰性度により、炭素-フッ素結合は、結合エネルギーが大きく、結合距離の短い共有結合となっており、各種化学結合の中でも小さい分極率を示し、これも低誘電率化の一因となっている。

(CF_2) $_n$ で構成されるテフロンは、フッ素が中心の炭素鎖を螺旋状に取り囲んだ棒構造となっており、その中心対称性のために分極が相殺してさらにマクロな誘電率も下げている。ポリエチレン(-CH_2) $_n$ も同様の理由により、炭化水素の高分子材料の中でも特に低誘電率であるが、水素がフッ素よりも若干小さいために炭素鎖を完全に覆うことができずジグザグ構造となり、テフロンほどの低誘電率が得られない。

以上のように、誘電率は、構成原子の電気的特性とそれが織りなす化学結合にも依存する。プラズマで成膜する場合には炭素とフッ素の組成比のみならず、その化学結合の構造制御も重要であることがわかる。

8.3 プラズマを用いた low- k 膜成膜

CVD法は、対抗馬であるスピン塗布法と比べると装置が高価で、一旦導入すると材料の選択肢が限定されるというデメリットがある。しかし、大面積均質成膜が可能、残留溶媒の懸念がない、原料利用効率が大きい(CVD: 50~60%, スピン塗布: 20%)という特長を有し、量産に適している。特に炭素系については、プラズマを用いると、同じ原料であっても、成膜条件によって柔らかい高分子膜から堅いダイヤモンドライクまで七変化する。フルオロカーボン膜についても、耐熱性向上などが期待され、1995年に EndoらによってプラズマCVDによるフルオロカーボン膜が low- k 材料として検討されるようになった[9,10]。最新ではないが、フルオロカーボン膜の low- k 膜への応用に関する解説記事もあるので参照されたい[11,12]。

8.3.1 膜中 F/C 比制御

Endoらは、従来の平行平板型 RF (13.56 MHz) プラズマ

と比べて、膜の改質やギャップフィルなどに効果のある基板へのバイアス印加と原料の解離度に関係する放電電力とを独立に制御できる Helicon 波プラズマCVD装置を用いて成膜を行い、主に原料分子および膜中の F/C 比制御という観点で low- k 膜の特性向上を図った[10]。フルオロカーボンのプラズマCVDでは基板温度が高くなると成膜速度が極度に低下するという特性があるため[13]、基板温度は 50-90°C 程度に抑えられている。

図3(a), (b)および(c)は、 C_4F_8 の流量を可変することにより圧力を可変したときの効果である[14]。膜中の F/C 比がある圧力以下になると急激に減少している。この原因として低圧化によって電子温度が増加して C_4F_8 の解離が進み、成膜前駆体に含まれるフッ素数が減少したためと説明されている。この膜中 F/C 比の低減に伴い、誘電率の増加を 2.5 までに抑えつつ、耐熱性(400°C 加熱後の残膜率)を 20% から 94% にまで改善している。但し、耐熱性を支配している主な要因は膜中の C-C 結合であるから、膜中 F/C 比が直接的な耐熱性向上の原因ではなく、フッ素数の少ない前駆体の寄与によって耐熱性のある C-C 結合が生成されたのではないかと考えられる。しかし誘電率 2 以下を目指している現在では、2.5 までの増加も抑制が要求されるため、その原因を明らかにしておく必要がある。膜中 F/C 比の減少による低電子分極成分(フッ素原子)の密度減少はその一つの原因である。これに加えて、原料分子の高解離によって生成した前駆体ラジカルのダングリングボンドが消滅せずに膜中で取り込まれ、配向分極も増加していることが指摘されており[15]、膜中ダングリングボンド密度の低減も考慮した成膜プロセスの構築が必要といえる。

8.3.2 パルス放電によるダングリングボンド抑制

プラズマ重合の分野では、膜中ダングリングボンド含有の抑制にパルス放電が有効であることが知られている[16]。気相での重合がない場合には、成膜表面へのラジカルやイオン[17]の供給(=ダングリングボンドの供給)と表面で結合する際のダングリングボンドの消滅のバランスによって説明されている。即ち、ダングリングボンド消滅に必要な十分な結合緩和時間を与えるか、ダングリングボンド消滅に必要な反応や表面マイグレーションを促進するだけの熱エネルギーを最表面に与えればダングリングボンドが減る。水素化アモルファスシリコンでは主に基板温度を適度に高めることでマイグレーションを支援し、ダング

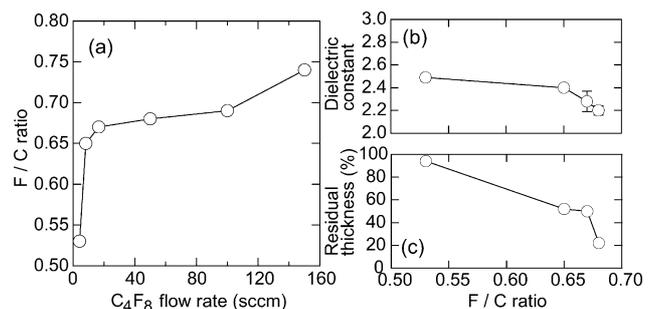


図3 (a)膜中 F/C 比の C_4F_8 流量依存性、およびその膜中の F/C 比に対する (b)誘電率と (c)加熱後残膜率の変化[14]。

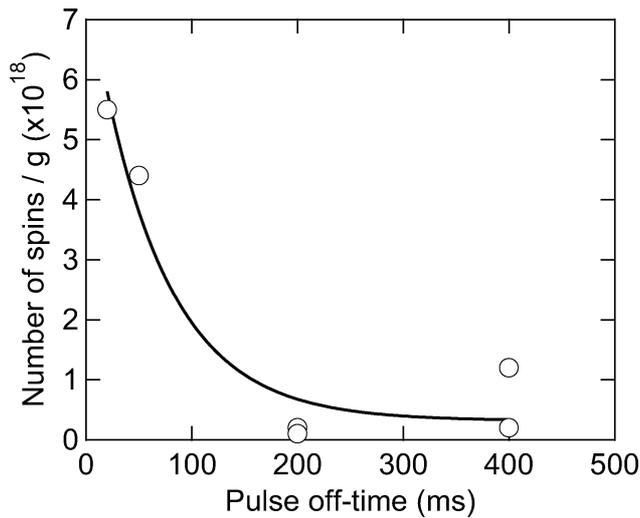


図4 HFPO を用いたパルスプラズマによるフルオロカーボン膜中のスピン密度のパルス OFF 時間依存性[17].

リングボンド密度を低減している[18, 19]. フルオロカーボン膜の成膜では, 図4に示すように, 原料分子としてヘキサフルオロプロピレンオキサイド(HFPO)を用いた場合のパルス OFF 時間依存性が Labelle らによって調べられており, OFF 時間を ms のオーダーで長くすることによりダングリングボンド密度(スピン密度)が減少する[17]. また, このようなパルス放電を用いることによって, CF_2 結合のみが XPS スペクトルに観測されるテフロンに酷似した膜ができ, 電子分極成分に相当する屈折率もテフロンと同等(1.33)となる[20]. なお, Labelle らの報告では気相中の重合はないとしているが, 前駆体が気相で鎖状重合したものが成膜に寄与しても膜中のダングリングボンド密度は減る. このようなもので堆積した膜の構造は鎖状高分子がスパゲッティ状に絡まった膜となる. 鎖間の隙間があるために低誘電率となるが, テフロンのように柔らかい膜となり機械的強度は望めない.

8.3.3 高温成膜による耐熱性改善

ULSI用の low- k 膜では, 低誘電率であること以外に耐熱性等のプロセス整合性が要求される. 上述のようなパルス放電テフロンライク膜も, フレキシブルであることがわかっており, その柔らかさゆえに ULSI 以外の用途を目的としている[20]. 耐熱性向上の簡単な手法は, 要求される耐熱温度以上で成膜することであるが, フルオロカーボンプラズマではそれが困難となる. ドライエッチングにおいて, チャンバー内壁の温度を上げることによって壁へのフルオロカーボン膜の堆積を抑制していることからわかるように, 成膜表面の温度が高いとフルオロカーボン膜は成膜しなくなるからである[13, 21].

ドライエッチングでは, 水素系ガスを添加することによりエッチャントである F 原子が安定な HF 分子となり, CF 系ラジカルが支配的なプラズマになることが知られている[22]. Takeishi らは, これを利用して高温(400°C)成膜における成膜速度の改善法として, 水素系ガス(H_2 や C_2H_2)を添加している[23]. 図5(a)(b)(c)は成膜速度, 誘電率,

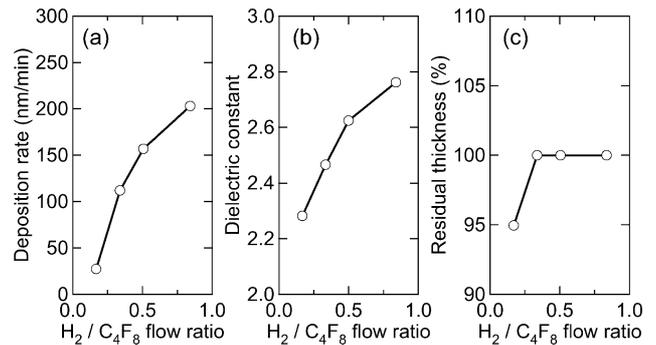


図5 H_2 添加の C_4F_8 を用いた容量結合型RFプラズマCVDによるフルオロカーボン膜の(a)成膜速度, (b)誘電率, および(c)耐熱性(400°C-30分熱処理後の残膜率)の H_2 添加率依存性[23].

耐熱性の $\text{H}_2/\text{C}_4\text{F}_8$ 流量比依存性である. H_2 添加により成膜速度と耐熱性は改善されるが, 誘電率の増加をまねく. 彼らの XPS による膜組成の解析結果において C1S 領域の $\text{C}-\text{CF}_n$ の比率が増加していることから, 低電子分極成分のフッ素原子密度の減少が増加の主な原因と考えられる. この他にも炭化水素系との共重合を利用した例があるが, 上述のように誘電率が増加してしまうのが難点である[23, 24].

これに対し, 水素系を添加せずに高温での成膜速度の減少を補償する方法として, 二重結合やベンゼン環構造を有する高重合性の原料分子を用いる試みがなされた. 図6は, ベンゼン環構造を有する C_6F_6 を用いた場合の堆積速度, 耐熱性, および誘電率である[25]. 二重結合を有し比較的重合性の高い C_5F_8 でも400°C成膜による高耐熱性膜が可能であるが[27], ベンゼン環構造を有する C_6F_6 の方が圧倒的に成膜速度が早い. また当然であるが, 400°Cで堆積した膜は, 400°Cの耐熱性を有している.

誘電率は, 水素系添加の場合のように増加することなく2に抑えられている. むしろ, 低温成膜時の誘電率が2.8と高い. これは, 高い付着確率の前駆体が成膜するために, 表面のマイグレーションが阻害され, 多数のダングリングボンドが残留したために配向分極成分が多いためと推測している. このような成膜過程を示唆する結果として, 高温

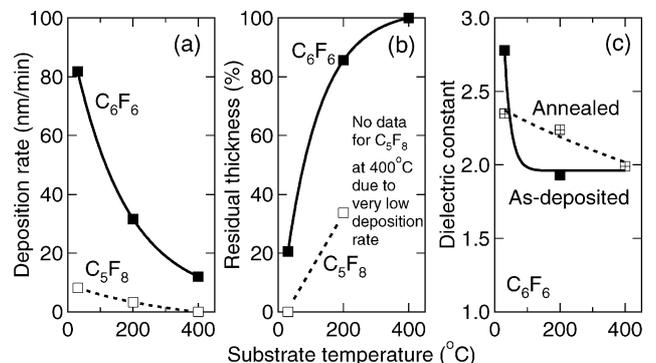


図6 高重合性の C_6F_6 のプラズマを用いて堆積した膜の(a)堆積速度, (b)耐熱性(400°C-30分熱処理後の残膜率), および(c)熱処理前後の誘電率の成膜時の基板温度依存性. [25, 26].

成膜表面が平滑であるのに対し、室温成膜表面には極めて大きな凹凸があることがわかっている [25]。基板との密着性や機械的強度の評価が今後の課題である。

8.3.4 $k < 2$ に向けて

現在のところ、緻密な材料ではフッ化炭素で実現可能な $k = 2$ が限界であり、それ以下の k 値は空隙を含有させる以外に手が無い。SiO 系では多数の実例があるが、フルオロカーボン系プラズマ CVD 膜では、その例はこれまでのところなかった。この節では、フルオロカーボンプラズマでポーラス化の可能性を示す実験結果 [28] を紹介する。

用いたモノマーは C_5F_8 と C_6F_6 である。 C_5F_8 は低温で成膜すると残膜率がゼロに至る耐熱性が全くない膜が得られる。残膜率ゼロとは、残膜率現象の機構として一般に論じられている膜の収縮ではなく、揮発を意味している。一方 C_6F_6 は、化学的に比較的安定な亀の甲構造を有しており、電子衝突過程を経て成膜を行った際にもその構造がある程度維持されて成膜されると期待される。したがって、上記 2 つのモノマーから生成される前駆体がコンポジット構造を作れば、堆積後の加熱によって揮発性の C_5F_8 由来の成分のみが脱離し、図 7 のように耐熱性の C_6F_6 由来の成分が骨格として残ると期待される。なお、 C_5F_8 からの前駆体による成膜も必要とするため、前節と異なり基板温度は室温である。このような動機に基づいて行った実験結果を以下に示す。

図 8 (a) は堆積速度である。共重合の際に見られる混合時の堆積速度の増加はなく、各原料分子から生成される前駆体が各々独立に成膜していることを示唆している。図 8 (b) は誘電率 (熱処理前後) のガス混合比依存性である。

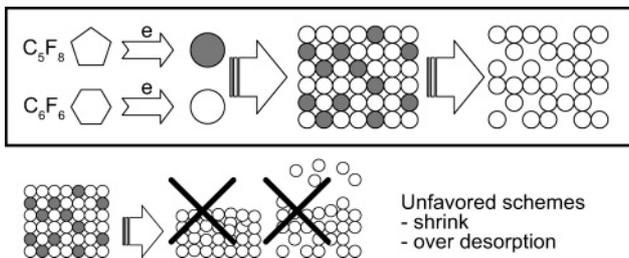


図 7 当初期待した C_5F_8/C_6F_6 - RF プラズマ CVD + 加熱の機構。

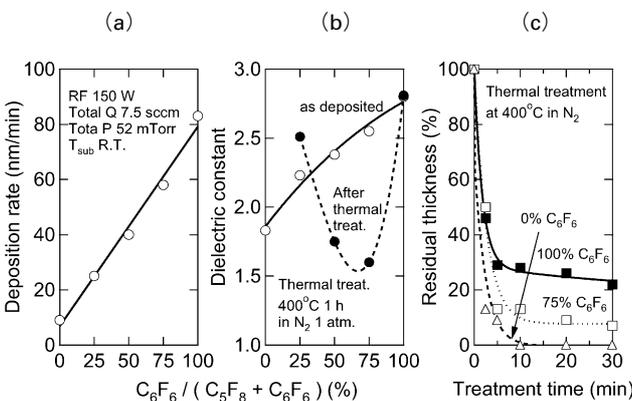


図 8 C_5F_8/C_6F_6 - RF プラズマ CVD 膜の (a) 堆積速度、(b) 誘電率、および (c) 耐熱性。

C_6F_6 の混合比を増加させることにより、誘電率は 1.8 から前節で示した 2.8 まで増加する。 C_6F_6 が 50% と 75% については、熱処理により誘電率が減少し、最小 1.6 が得られる。2 以下の誘電率は、膜に空隙が含有されたことを示唆している。図 8 (c) は残膜率の熱処理時間依存性である。特徴は最初の 5 分で膜厚減少が終了することである。100% C_5F_8 膜は既知のとおり残膜率がゼロとなるが、 C_6F_6 を混合した膜は 10-20% の膜厚を保持している。

当初は、耐熱性を有する C_6F_6 由来成分が完全に残り、揮発性の C_5F_8 由来成分が空隙を形成することを期待したが、 C_6F_6 由来成分が完璧な耐熱性を有していないために、劣悪な残膜率となった。しかし、5 分熱処理後の膜は、その後の加熱処理による膜厚減少がほとんどない。5 分熱処理で極度の膜厚減少が伴うものの、熱処理後の膜は、炭素系で誘電率 1.6 を示し、400℃ の耐熱性を持つ膜であるといえる。このような膜を初期膜厚減少零で実現するのが今後の課題である。

8.4 成膜機構

8.4.1 膜構造からの類推

前回の特集で述べられているように、フルオロカーボンプラズマ中の成膜前駆体として古くから信じられていた CF_n を想定すると、多くの実験結果が説明できないことがわかっている [29]。イオン衝撃によって表面のダングリングボンドが形成される場合にのみ、 CF_n による成膜が進行することが堀らによって明らかにされている [30]。ここでは、これらの報告を踏まえて、前節の low- k 膜成膜用のフルオロカーボンプラズマ中における成膜前駆体について述べる。

図 9 (a) は堆積直後の膜の FT-IR スペクトルである [28]。100% C_5F_8 膜がよく知られているフルオロカーボン膜のスペクトルを示しているのに対し、 C_6F_6 添加時の膜のスペクトルには 1500 と 1000 cm^{-1} に炭素リングによるシャープなピークと、1200 cm^{-1} 近傍のアモルファスフルオロカーボン特有のブロードなピークにシャープな CF、 CF_2 のピークが重畳している [31-35]。これは、電子衝突によっても C_6F_6 の環状構造が崩壊することなく前駆体が形成され、堆積に寄与していることを意味している。図 9 (b) は堆積膜の

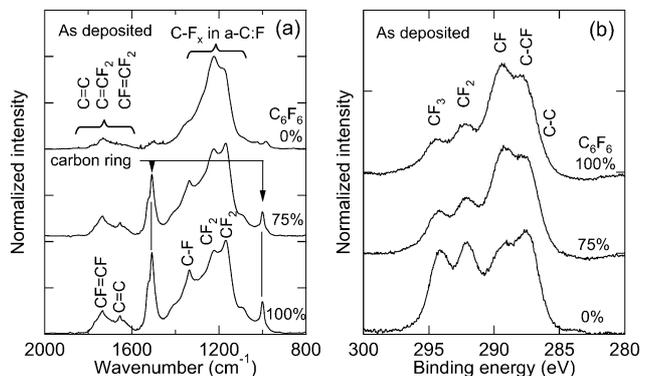


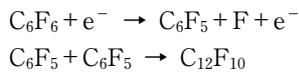
図 9 C_5F_8/C_6F_6 - RF プラズマ CVD 膜の (a) FTIR および (b) XPS スペクトル。

XPS スペクトル (C1s) である。C₅F₈膜はCF_xピーク強度がほぼ等しいのに対し、C₆F₆添加によってCFとC-CFが支配的になる。この結果もCFとC-Cで構成されるC₆F₆の構造に由来する膜成分があることを示唆している。

8.4.2 その場診断による類推

より直接的な成膜機構の解析法として気相のその場診断を行った[28]。図10は、赤外レーザ吸収分光法によって計測した低分子量のCF_nラジカル密度の流量比依存性である。図8(a)の成膜速度の流量比依存性と比べると、前節で述べたとおり、低分子量ラジカルと成膜速度との間には相関が見られない。C₅F₈が100%の時にこれらのラジカルの密度が最大となるが、成膜速度との相関がないことから、Boothらが提唱するC_mF_n (m > 1)が前駆体であると推定される[29, 36]。

図11(a)および図11(b)はそれぞれプラズマOFF時とON時の赤外吸収スペクトルである。C₅F₈に関しては、CF系の低分子量分子に帰属される吸収ピーク[37-40]が観測されている。一方、C₆F₆に関しては、1500-1560 cm⁻¹に原料のピーク位置と同じだが、形状の異なるピークが観測されている。これらのピークは、H. Bai と B.S. Ault によって行われたC₁₂F₁₀のコロナ放電実験の赤外吸収スペクトルと比較すると、C₁₂F₁₀およびC₁₁F₇によるものとアサインされる[31]。C₁₂F₁₀の存在は、次なる反応過程が進行していることを示唆している。



即ち、Fがひとつだけ脱離したC₆F₅ラジカルを生成していることを示唆している。これは気相での反応であるが、前節の膜構造解析の結果と合わせると、表面でも同様の反応機構によりリング状のC₆F₅の膜への取り込みが進行しているものと考えられる。以上のような考察結果をまとめた

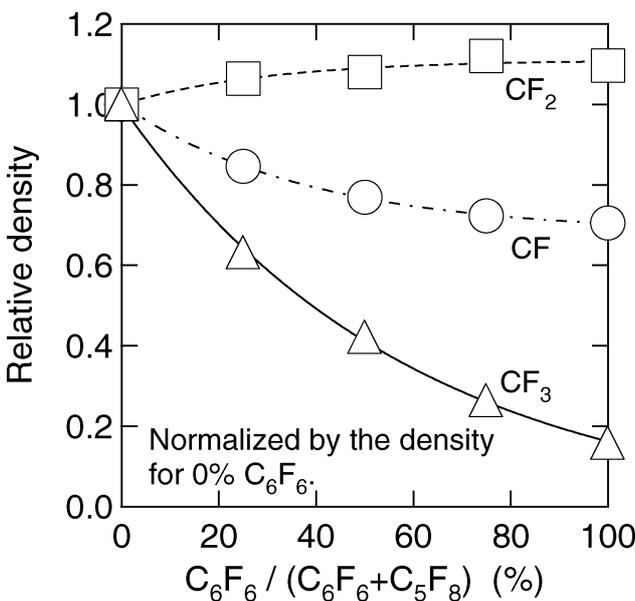


図10 C₅F₈/C₆F₆ - RF プラズマ中のCF_nラジカル密度の流量比依存性。

ものが図12である。なお、二重結合等の重合性の結合を有する分子を原料とする場合には、ダングリングボンドを有する表面に飛来すると、解離していない親分子も成膜に寄与することが示唆されており、親分子がそのまま成膜することも考慮しなければならない可能性がある[41, 42]。

8.5 まとめ

low-*k* 材料への応用を目的としたプラズマ成膜のフルオ

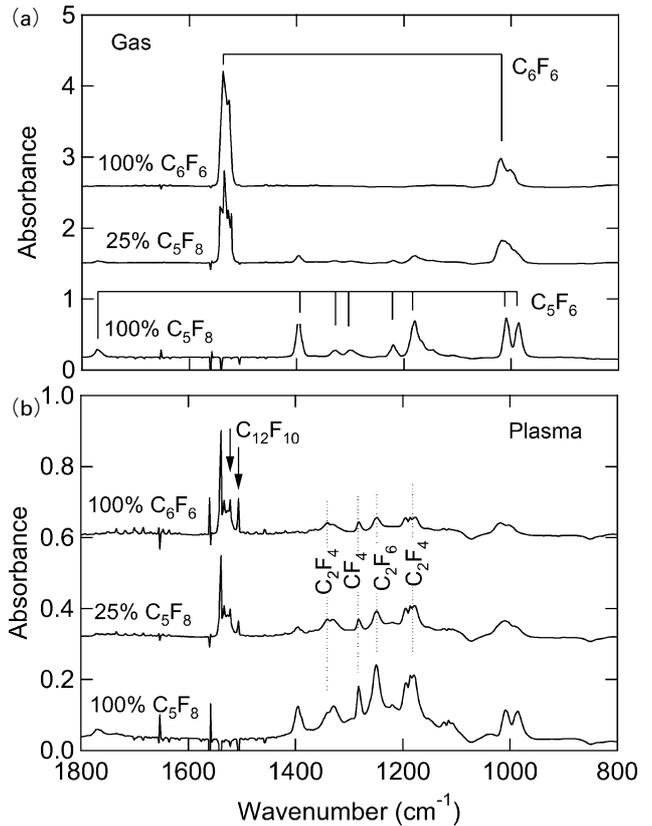


図11 C₅F₈/C₆F₆ - RF プラズマにおけるRF-OFF/ON時のその場FTIR スペクトルのモニター結果。

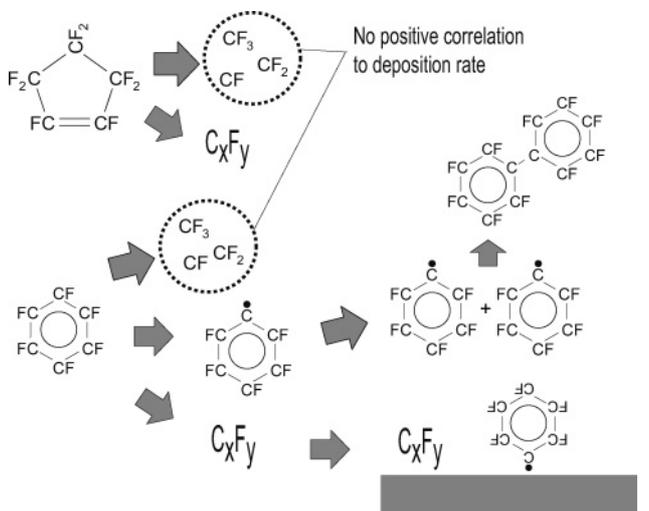


図12 C₅F₈/C₆F₆ - RF プラズマ中での反応機構推測図。

ロカーボン膜の特性と成膜機構について述べた。1995年に Endo らが着手してから、その主な改良対象である耐熱性が徐々に向上した。Endo らは実際の Al 配線への適用（プロセスインテグレーション）が可能であることも示している。従来のモノマーを用いると高温成膜時に成膜速度が低下するのに対し、二重結合などを有するモノマーの使用により、成膜速度を落とすことなく高温成膜し、誘電率を増加させることなく耐熱性を確保することも可能となった。また、現時点では、成膜後に熱処理が必要となるが、多孔質化を示唆する $k < 2$ もフルオロカーボン膜で実現可能であることも示された。フルオロカーボン膜が何処まで実用に近づけるかはまだ未知数であるが、まだ十分に検討されていない堅さなどを向上させることで、実用域に達するのではないかと考えている。冒頭に述べたように、炭素系はうまく化学結合を作れば堅くなる可能性を持っていると考えており、現在はそのような構造を作るための模索を行っているところである。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金、京都ナノテククラスター事業、ならびに半導体 MIRAI プロジェクトの支援を受けた。関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] R.H. Dennard, F.H. Gaensslen, V.L.R. H-N. Yu, E. Bassous and A.R. LeBlanc, *IEEE J. Solid-State Circuits* **SC-9**, 256 (1974).
- [2] M.T. Bohr, *Tech. Digest IEEE Int. Electron Device Meeting* (1995) p.241.
- [3] E.D. Fabricius, *Introduction to VLSI Design* (McGraw-Hill, New York, 1990).
- [4] 柴田英毅：電子情報通信学会誌 C-II **J78-C-II**, 165 (1995).
- [5] V.M. Dubin, Y. Shacham-Diamand, B. Zhao, P.K. Vasudev and C.H. Ting, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 898 (1997).
- [6] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi and F. Illuzzi, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers* (Academic Press, New York, 1990) Ch.2.
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics 6th Ed.* (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [8] 井原清彦他：フッ素系ポリマー（共立出版，東京，1990）。
- [9] K. Endo and T. Tatsumi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **381**, 249 (1995).
- [10] K. Endo and T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.* **78**, 1339 (1995).
- [11] J.A. Theil, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 2397 (1999).
- [12] M. Uhlig and T. Gessner, *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies* (Elsevier Academic Press, London, 2003).
- [13] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, E.D. Simoni, L. Sabbatini, P.G. Zamboni and G. Caporiccio, *Thin Solid Films* **143**, 163 (1986).
- [14] K. Endo and T. Tatsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1531 (1997).
- [15] 遠藤和彦：LSI 多層配線における低誘電率層間絶縁膜に関する研究（早稲田大学博士論文，1999）。
- [16] H. Yasuda and T. Hsu, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **15**, 81 (1977).
- [17] C.B. Labelle, S.J. Limb and K. Gleason, *J. Appl. Phys.* **82**, 1784 (1997).
- [18] 松田彰久：応用物理 **68**, 57 (1999).
- [19] 松田彰久：プラズマ・核融合学会誌 **76**, 760 (2000).
- [20] S.J. Limb, K.K. Gleason, D.J. Edell and E.F. Gleason, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1814 (1997).
- [21] S. Ito, K. Nakamura and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1261 (1994).
- [22] D.L. Flamm, *Plasma Etching* (Academic Press, New York, 1989) Ch.2.
- [23] S. Takeishi, H. Kudo, R. Shinohara, M. Hoshino, S. Fukuyama, J. Yamaguchi and M. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1797 (1997).
- [24] O. Tsuji, T. Minaguchi, H. Nakano and T. Tatsuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4964 (1997).
- [25] T. Shirafuji, Y. Nishimura and K. Tachibana, *Thin Solid Films* **515**, 4111 (2007).
- [26] 白藤 立：応用物理 **75**, 892 (2006).
- [27] T. Shirafuji, A. Kamisawa, T. Shimasaki, Y. Hayashi and S. Nishino, *Thin Solid Films* **374**, 256 (2000).
- [28] T. Shirafuji, A. Tsuchino, T. Nakamura and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 2697 (2004).
- [29] J.P. Booth and G. Cunge, *J. Plasma Fusion Res.* **75**, 821 (1999).
- [30] 堀 勝，伊藤昌文，後藤俊夫：プラズマ・核融合学会誌 **75**, 813 (1999).
- [31] H. Bai and B.S. Ault, *Chem. Phys.* **169**, 317 (1993).
- [32] M.E. Ryan, J.L. C. Fonseca, S. Tasker and J.P. S. Badyal, *J. Phys. Chem.* **99**, 7060 (1995).
- [33] N.M. Mackie, D.G. Castner and E.R. Fisher, *Langmuir* **14**, 1227 (1998).
- [34] L.M. Han, R.B. Timmons and W.W. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 799 (2000).
- [35] G.H. Yang, S.W. Oh, E.T. Kang and K.G. Neoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1955 (2002).
- [36] J.P. Booth, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8**, 249 (1999).
- [37] J.R. Nielsen, H.H. Claassen and D.C. Smith, *J. Chem. Phys.* **18**, 812 (1950).
- [38] I.M. Mills, W.B. Person, J.R. Scherer and B. Crawford, *J. Chem. Phys.* **28**, 851 (1958).
- [39] F.A. Miller and R.J. Capwell, *Spectr. Acta.* **27A**, 1113 (1971).
- [40] M.J. Goekner, M.A. Henderson, J.A. Meyer and R.A. Breun, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3120 (1994).
- [41] S.-Y. Kang, H. Watanabe, Y. Shimogaki and I. Sawada, *8th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology*, 2-5 July 2006, Cairns, Australia **8**, 182 (2006).
- [42] H. Watanabe, T. Tokimitsu, J. Shiga, N. Haneji and Y. Shimogaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L151 (2006).

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—

9. フルオロカーボンプラズマを用いたナノ構造体の形成

平松美根男, 堀 勝¹⁾, FAVIA Pietro²⁾, D'AGOSTINO Riccardo²⁾
 名城大学, ¹⁾名古屋大学, ²⁾パリ大学

(原稿受付: 2007年1月7日)

フルオロカーボンプラズマCVDを用いた薄膜形成において, 成膜条件によって膜の組成や構造が変化し, 柔らかいフルオロカーボンポリマーから堅いダイヤモンドライクカーボンやグラファイトまで様々な構造体が得られる。フルオロカーボンの高周波プラズマにオン・オフ変調を加え, 変調のデューティ比を数%程度に低く抑えることにより, リボン状テフロンナノ構造体が得られる。ナノサイズの表面凹凸を有するフルオロカーボンポリマーは, 細胞培養といった再生医工学への応用が期待されている。一方, フルオロカーボンプラズマに大量の水素原子を注入して, フッ素原子を積極的に引き抜くことにより, カーボンの自己組織化されたナノ構造体(カーボンナノウォール)が得られる。カーボンナノウォールは, 薄いエッジと大きな表面積が特徴で, 電子放出源や電極への応用が進められている。

Keywords:

fluorocarbon plasma enhanced CVD, on-off modulation, ribbon-like nanostructured fluorocarbon coating, surface roughness, radical injection, carbon nanowalls, hydrophobic, tissue engineering, cell culture

9.1 はじめに

フルオロカーボンガスを用いたプラズマは, 主としてSiO₂などの絶縁膜材料のドライエッチングに古くから使用されている。一方で, PTFE (polytetrafluoroethylene) の物性に類似した高分子薄膜(フルオロカーボンポリマー)の堆積にも用いられてきた[1]。フルオロカーボンプラズマ中に生成されるC_mF_n等の活性種(ラジカル)は, エッチング反応の元となるFの供給源として, あるいはポリマーを形成し固体薄膜となるためのCの供給源としての役割を担う。酸素や水素などの添加物やイオン衝撃の有無により, エッチングプラズマにも薄膜堆積用プラズマにもなり得る。堆積膜については, 成膜条件によって膜の組成や構造が変化し, 柔らかいフルオロカーボンポリマーから堅いダイヤモンドライクカーボンやグラファイトまで様々な構造体が得られる。同時に, 構造体表面のモフォロジーや密度・電気特性は大きく変化する。テフロンに代表されるフルオロカーボンポリマーの場合, 優れた電気絶縁性, 低摩擦係数, 化学的不活性, 耐食性, 低誘電率, 生体適合性, 撥水性等の特徴を有しており, 様々な分野においてフルオロカーボンプラズマCVDの応用が進められている。前章では, 次世代集積回路の低誘電率層間絶縁膜への応用について詳しく述べられている。本章においては, フルオロカーボンプラズマCVDを用いて形成された堆積物のうち, 平坦膜ではなく, 自己組織的に形成されたナノメートル構造体を取り上げる。

9.2 オン・オフ変調プラズマCVDによるテフロンナノ構造体の形成

フルオロカーボンプラズマCVDを用いた薄膜形成において, 成膜中の基板温度が室温から100℃程度と低い場合には, 平坦なフルオロカーボンポリマー薄膜が形成される。基板温度を上げていくと, 成膜速度が著しく低下するとともに, 膜中のF/C比が減少し, 無機的なカーボン膜へと移っていく。さらに水素系ガスを添加して, HFという形でF原子を積極的に取り除くことにより, カーボンの自己組織化されたナノ構造体が得られる。

膜中の組成や表面荒さを制御する1つの方法は, 放電にオン・オフ変調を加えることである[2, 3]。フルオロカーボン薄膜の形成には, しばしば高周波(13.56 MHz)平行平板プラズマが用いられる。連続プラズマでは, 基板は常時プラズマに晒されており, 基板表面は, 中性活性種との化学反応とイオン衝撃を常に受けている。連続プラズマを用いて室温程度で堆積されたフルオロカーボン薄膜の場合, 膜中のF/C比や架橋の度合いは成膜条件に大きく左右されるものの, 比較的平坦な膜が得られる。一方, オン・オフ変調プラズマの場合には, マイクロからミリ秒のプラズマオン時間(t_{ON})ではイオン衝撃や反応性の高い短寿命活性種との化学反応が中心であるが, プラズマオン時間よりも10倍から100倍長く設定したプラズマオフ時間(t_{OFF})では長寿命ラジカルの反応が重要となる。

オン・オフ変調のデューティ比($= t_{ON}/(t_{ON} + t_{OFF})$)を数%程度に低く抑えることにより, Fを多く含んだ, つまりモノマー(C₂F₄: 四フッ化エチレン, tetrafluoroethylene)

の構造を保持した結晶性の PTFE (テフロン) 構造を有する膜が得られる [4-6]. 図 1 は, オン・オフ変調高周波プラズマ CVD (デューティ比 $\leq 5\%$, $t_{ON} = 16$ ms) を用いて, 室温にて C_2F_4 から形成されたナノ構造体の電子顕微鏡 (SEM) 写真を示している. 図 1 (a) は圧力 200 mTorr のもとでシリコン基板上に 90 分間堆積させたもので, 連続プラズマを用いて堆積されるものと同様な平坦な表面の非晶質フルオロカーボンポリマーの薄い下地の上に, 絡み合ったリボン状構造体が構築されている. X 線光電子分光法 (XPS) と X 線回折 (XRD) 分析の結果, これらのナノリボン状構造体は, $F/C=1.7$ の結晶性 PTFE であり, 数十ナノメートルの厚さ, 数百ナノメートルの高さで, ミクロメートルの長さを有する. プラズマオフ時間に成長した分子 (オリゴマー) は基板表面上を比較的容易に動き回り, プラズマオン時間にイオン衝撃によってランダムに発生した核が基点となって, 連鎖的に広がるように成長するものと考えられるが, リボン状テフロンナノ構造体の成長メカニズムは十分には明らかにされていない. 図 1 (b) は, 同様の条件でポリエチレン基板上に堆積させたテフロンナノリボン膜の SEM 写真である. これらは, ナノサイズの凹凸を有するフルオロカーボン膜であるため, 撥水性に優れている. 図 1 (a) や 1 (b) に示される構造体の場合, 150° を超す水滴接触角が得られており, 超撥水コーティングが実現されている.

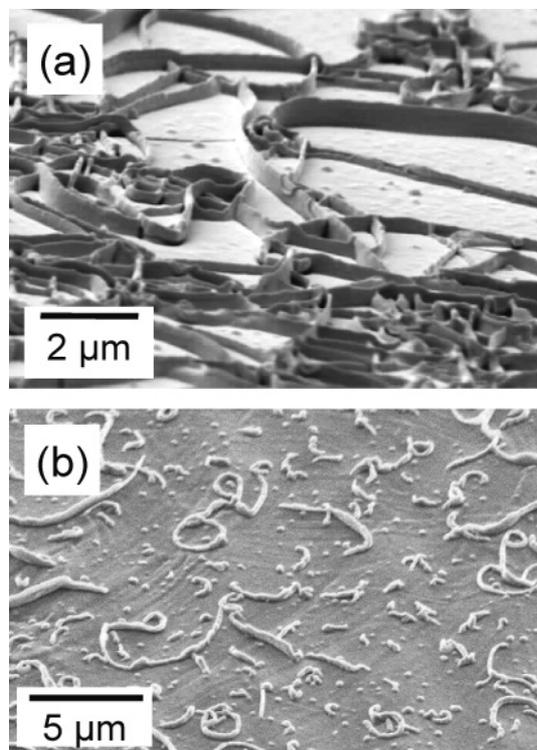


図 1 オン・オフ変調高周波プラズマ CVD (デューティ比 $\leq 5\%$, $t_{ON} = 16$ ms, 圧力 200 mTorr) を用いて, 室温にて C_2F_4 ガスから形成されたテフロンナノリボン膜の SEM 写真 [4, 5]. (a) シリコン基板, (b) ポリエチレン基板.

9.3 ラジカル注入 CVD によるカーボンナノ構造体の形成

一方, フルオロカーボンプラズマ CVD において, 水素系ガスを添加し, 基板温度を上げていくと膜中の F/C 比は減少し, 表面形状も変化する. さらに大量の水素原子を注入して, F 原子を積極的に引き抜くことにより, カーボンの自己組織化されたナノ構造体を得られる. 名古屋大学・名城大学のグループでは, これまでに, ラジカル注入の手法を取り入れた, ラジカル制御プラズマ CVD という新規薄膜形成法を確立した. 主として高周波平行平板プラズマを用いて C_2F_6 等のフルオロカーボンガスによる安定したプラズマを発生させる. C_2F_6 は容量結合型高周波プラズマによって平行平板電極間で励起・分解され, 多量の CF_x ラジカル (特に CF_3 ラジカル) を生成する. 水素分子は, 容量結合型高周波プラズマでは効率良く分解されないため, 水素分子の解離に適した高密度プラズマである誘導結合型水素プラズマやマイクロ波水素プラズマを組み合わせ, 大量の水素原子を基板付近に注入している. 水素原子の注入量, フルオロカーボンガスの種類, 圧力, 基板温度を制御することにより, 多孔質の膜やグラファイトの 2 次元ナノ構造体 (カーボンナノウォール) が得られる [7-9].

水素ラジカル注入 CVD を用いて, C_2F_6 を原料として圧力 100 mTorr, 基板温度 $500^\circ C$ で形成された典型的なカーボンナノウォール [7-9] の SEM 写真を図 2 (a) および 2 (b) に示す. 2 次元に広がる厚さ数 10 nm の薄い構造物が基板に対して垂直に成長し, しかもこの構造物が迷路のごとく入り組んだナノレベルにおける壁を構築していることがわかる. 基板から剥離したカーボンナノウォールの透過型電子顕微鏡写真を図 2 (b) の挿入図に示す. 明確なグラフェンシート層を確認することができ, カーボンナノウォールがグラファイトの構造体であることを示している. また, 結晶ドメインのサイズは数十 nm から 100 nm 程度であった. 図 2 (c) は, C_2F_6 を用いて圧力 1 Torr で形成されたカーボンナノウォールの SEM 写真を示している. 圧力

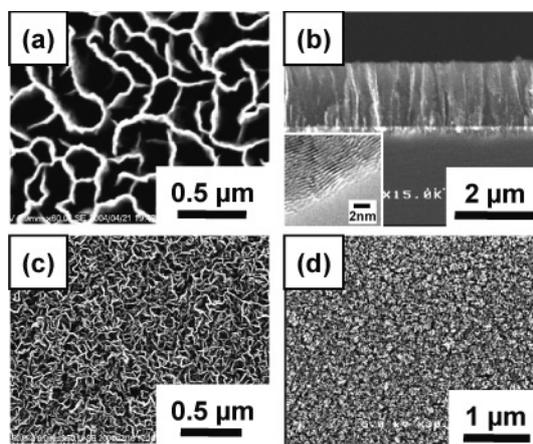


図 2 C_2F_6/H_2 を用いて形成したカーボンナノウォール膜の SEM 写真: (a) 表面 (全圧 100 mTorr), (b) 断面 (全圧 100 mTorr), 挿入図は剥離したカーボンナノウォールの透過電子顕微鏡写真 [7-9], (c) 表面 (全圧 1 Torr), (d) $c-C_4F_8/H_2$ を用いて形成したカーボンナノ構造体の SEM 写真.

を上げることにより、基板に対するナノウォールの垂直配向度は劣ってくるが、高密度のカーボンナノウォール膜が得られる。

C_2F_6 の他、種々のフルオロカーボンガスを用いてナノ構造体の形成を試みた。 CF_4 や CHF_3 を用いた場合には、 C_2F_6 を用いた場合と同様のモフォロジーを有するカーボンナノウォールが形成されたが、壁と壁の隙間が若干広まった。これに対して、環状 C_4F_8 を用いた場合には、カーボンナノウォールというよりも、カリフラワーのような非常に細かい多孔質の構造体を得られている(図2(d))。 C_2F_6 等の高周波平行平板プラズマでは大量の CF_3 ラジカルが生成されるのに対して、環状 C_4F_8 プラズマでは CF_2 ラジカルが主に生成されると考えられる。したがって、フルオロカーボン/水素の系を用いてカーボンナノウォールを形成する場合、 CF_3 ラジカルと水素原子が重要な役割を果たしており、これらラジカルの密度の比が、ナノウォールの形状を決定する大きな要因の1つと考えられる[9]。

400~600℃程度の基板温度において、1 Torr程度かそれ以下の低い圧力で堆積を行えば、成長に有効なラジカルが降ってくる方向に優先的に成長が進む。フルオロカーボンラジカル、炭素原子あるいはイオン等、グラファイト成長の前駆体がグラフェンシートの端に到達すれば、グラフェンシートが拡がる方向に容易に成長が進む。グラファイトの成長では、グラフェンシートの積層が増える方向よりも、伸展する方向への成長速度が速いため、成長初期段階において何らかの要因で核発生したナノグラフェンのうち、前駆体が輸送されてくる方向に沿ったもの、すなわち、基板に垂直に立ったものほど速く成長が進む結果、基板に垂直に配向したナノ構造体が形成されるものと考えられる。さらに、前駆体やイオンは構造物によって遮蔽されて、陰になった部分への供給量は制限されて成長が抑制される一方、壁の最上部、すなわちグラフェンシートの縁にあたる場所に飛来してきたグラファイトの前駆体は容易に取り込まれ、その結果、壁の上方への成長が優先的となる。

9.4 フルオロカーボンプラズマを用いて形成したナノ構造体の応用に向けて

9.4.1 テフロンナノ構造体の応用

生体適合材料としてのフルオロカーボンポリマーは注目を集めている。これまでに、ポリエステル製ダクロン(Dacron)人工血管の内壁に、抗血栓性を有するフルオロカーボンをコーティングする実験や、Intraocular Lens(眼球内レンズ：白内障を起こした水晶体と交換に眼の中に入れる人工のレンズ)の表面にコーティングを施す実験等が報告された[10-13]。最近では、再生医学や組織工学と訳されるTissue Engineeringの分野への応用が盛んで、フルオロカーボンポリマー表面への骨芽細胞や繊維芽細胞の培養や、アルブミンやフィブリノゲンといったタンパク質のポリマー表面への接着性に関する報告等がなされている[14-19]。

図3(a)と3(b)は、組成が同じ($F/C=1.62$)で、表面荒さのみ異なる2つのテフロン様膜をポリエチレン基板に

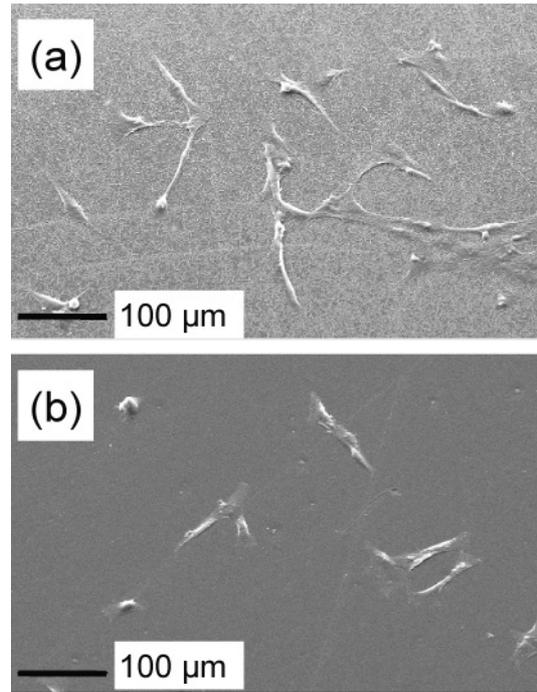


図3 組成が同じ($F/C=1.62$)で、表面荒さのみ異なる2つのテフロン様膜をポリエチレン基板にコーティングし、直径1 cmの円内に約5000のMG63骨芽細胞を播種して、24時間培養したあとの細胞の成長の様子[14, 15]. (a)テフロンナノリボン膜、(b)平坦なテフロン様膜。

コーティングし、直径1 cmの円内に約5000のMG63骨芽細胞を播種して、24時間培養した後の細胞の成長の様子を示している[14-16]。図3(a)は、オン・オフ変調高周波プラズマCVDを用いて堆積させたテフロンナノリボン膜(図1(b))上に細胞を成長させた結果で、図3(b)の連続プラズマでコーティングした平坦なテフロン様表面の場合と比べると、細胞の密着性や広がり方が顕著に改善されていることを示している。テフロンナノリボン膜の場合も、最表面については連続モードで50秒間コーティングを施してあり、表面のナノサイズの凹凸の有無が細胞の成長速度・増殖能に大きくかわることを示している。

組成が同じ($F/C=1.62$)で表面構造(表面荒さ)の異なる3種類のテフロン様コーティングに3T3繊維芽細胞を培養して、成長の時間変化(被覆率)を比較した結果を図4に示す[19]。図中、Flat, Hydrophobic(撥水)およびSuper-hydrophobic(超撥水)で示されるテフロン様コーティングは、ポリエチレン基板上にオン・オフ変調高周波プラズマCVDを用いて、堆積時間を変えて形成させたものであり、表面荒さは、それぞれ、 5 ± 1 nm, 124 ± 15 nm, 233 ± 21 nm, また水滴接触角は $110 \pm 3^\circ$, $130 \pm 5^\circ$, $160 \pm 5^\circ$ であった。いずれのサンプルも、最表面については連続モードで60秒間コーティングを施してあり、組成は同じであるが表面のナノサイズの凹凸の大きさと密度が異なり、それが疎水性の違いで表現されている。細胞の成長速度・密着性がコーティングの表面構造に影響を受けることを示しており、4日間(96時間)の細胞培養では、超撥水性を有するテフロンナノリボン膜の被覆率すなわち細胞の成長速度

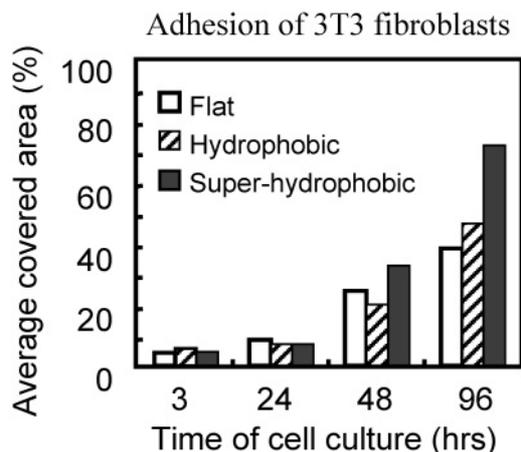


図4 表面構造(表面荒さ)の異なる3種類のテフロン様コーティングに培養した3T3繊維芽細胞の成長(平均被覆率)の時間変化[19]. 図中, Flat, Hydrophobic(撥水)および Super-hydrophobic(超撥水)で示されるテフロン様コーティングは, 組成は同じ(F/C=1.62)であるが表面のナノサイズの凹凸の大きさと密度が異なり, 表面荒さは, それぞれ, 5 ± 1 nm, 124 ± 15 nm, 233 ± 21 nmであった.

が平坦膜のほぼ2倍に増加した.

9.4.2 カーボンナノウォールの応用

カーボンナノウォールの特徴の1つは, 垂直に立ち並んだナノサイズの厚さの薄い壁で, そのため, カーボンナノチューブと同じように, 電界電子放出特性を有している. 最近になって, 液晶ディスプレイ用バックライトに向けた新型面光源の試作品開発の報告もなされている. 一方, プラズマや液晶テレビに代わる次世代の薄型ディスプレイとして, フィールドエミッションディスプレイ(FED)の実用化に大きな期待が寄せられている. FEDは, カーボンナノチューブを用いた電子放出源を使う方式などで実用化研究が進んでいるが, カーボンナノウォールを用いることにより性能を大幅に向上させる可能性がある. 図5は, 形成したカーボンナノウォール膜からの電子放出特性の例を示している. 原料ガスの種類や圧力等を適当に選べば, 壁の厚さや隙間(ウォールの密度)など, カーボンナノウォールの形状を制御することができるほか, 表面修飾等により, より優れた電界放出特性が期待でき, 安定でより効率的な方式を開発できる可能性がある.

カーボンナノウォール膜は, ナノサイズの凹凸を有する膜であるため, 撥水性に優れている. 図2(a)や(b)に示される構造体の場合, 150° を超す水滴接触角が得られており, 超撥水コーティングが実現されている. カーボンナノウォールの大きな表面積を利用した応用も数多く提案されている. 典型的なカーボンナノウォール膜の場合, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積が得られる. カーボンナノウォールをテンプレートにして, 様々な材料のナノ構造体を形成することも可能である. 図6は, 白金ナノ粒子を担持したカーボンナノウォール表面のTEM写真である. 1–2 nmのサイズの白金ナノ粒子を高密度で分散させることが可能である. このようにカーボンナノウォールは, ナノ粒子の高担持特性を有している. 金属や半導体・絶縁体のナノ粒子や有機材

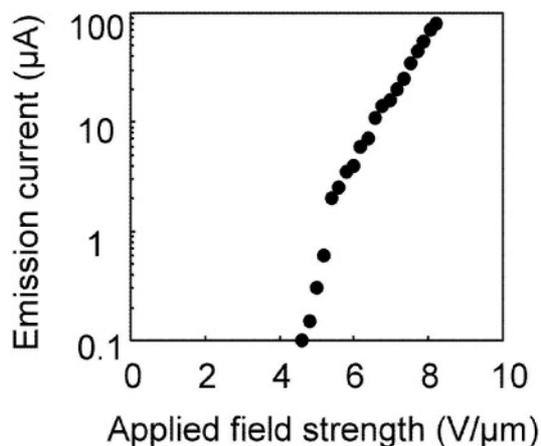


図5 カーボンナノウォールからの電界電子放出特性の例[9].

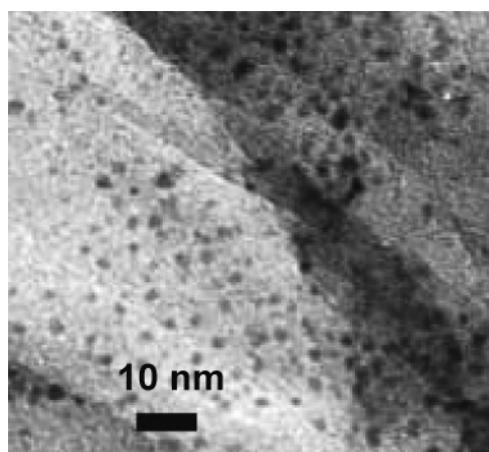


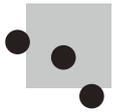
図6 白金ナノ粒子を担持したカーボンナノウォール表面のTEM写真.

料, DNA やタンパク質などのバイオ材料をカーボンナノウォールに担持することも可能であろう. ガスセンサやバイオセンサ, 燃料電池等, カーボンナノウォールを利用した種々の新しいデバイスへの応用が期待される.

参考文献

- [1] R. d'Agostino, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers* (Academic Press, Boston, 1990).
- [2] V. Panchalingam, B. Poon, H.H. Huo, C.R. Savage, R.B. Timmons and R.C. Eberhart, *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.* 5, 131 (1993).
- [3] S.J. Limb, K.K. S. Lau, D.J. Edell, E.F. Gleason and K.K. Gleason, *Plasmas Polym.* 4, 21 (1999).
- [4] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala and R. d'Agostino, *Plasma Process. Polym.* 1, 164 (2004).
- [5] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini and R. d'Agostino, *Surf. Coat. Technol.* 169, 609 (2003).
- [6] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala and R. d'Agostino, *Pure Appl. Chem.* 77, 399 (2005).
- [7] M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4708 (2004).
- [8] K. Shiji, M. Hiramatsu, A. Enomoto, M. Nakamura, H. Amano and M. Hori, *Diamond Relat. Mater.* 14, 831 (2005).

- [9] M. Hiramatsu and M. Hori, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 5522 (2006).
- [10] D. Kiaei, A.S. Hoffman, B.D. Ratner and T.A. Horbett, J. Appl. Polym. Sci.: Polym. Symp. **42**, 269 (1988).
- [11] D. Kiaei, A.S. Hoffman and T.A. Horbett, J. Biomat. Sci. Pol. Ed. **4**, 35 (1992).
- [12] P. Favia, V.H. Perez-Luna, T. Boland, D.G. Castner and B.D. Ratner, Plasmas Polym. **1**, 299 (1996).
- [13] B.D. Ratner, A. Chilkoti and G.P. Lopez, *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, R. d'Agostino ed. (Acad. Press, 1990) p.463.
- [14] R. Gristina, E. D'Aloia, G.S. Senesi, E. Sardella, R. d'Agostino and P. Favia, Eur. Cells. Mater. **7**, 1 (2004).
- [15] R. Gristina, E. D'Aloia, G.S. Senesi, E. Sardella, R. d'Agostino and P. Favia, Eur. Cells. Mater. **7**, 8 (2004).
- [16] F. Rosso, G. Marino, L. Muscariello, G. Vafiero, P. Favia, E. D'Aloia and R. d'Agostino, J. Cell Physiol. **207**, 636 (2006).
- [17] E. Sardella, P. Favia, R. Gristina, M. Nardulli and R. d'Agostino, Plasma Process. Polym. **3**, 456 (2006).
- [18] J. Barz, M. Haupt, K. Pusch, M. Weimer and C. Oehr, Plasma Process. Polym. **3**, 540 (2006).
- [19] G.S. Senesi, E. D'Aloia, R. Gristina, P. Favia and R. d'Agostino, Surf. Sci. *in press*.



10. おわりに

平松美根男

名城大学 理工学部 電気電子工学科

(原稿受付：2007年2月24日)

フルオロカーボンガスを用いたプラズマエッチング技術が見出されて30年が経つ。1999年に本誌において「材料プロセス用フルオロカーボンプラズマに関する基礎研究の進展」小特集が生まれ、気相や表面反応の解明に向けた計測技術を中心に、フルオロカーボンプラズマにおける基礎過程研究の進展について報告がなされた。フルオロカーボンガスを用いたプラズマプロセスの応用は多岐に亘り、大規模集積回路の製造技術からバイオの表面改質技術に至るまで種々の産業において極めて重要な技術として発展してきた。本小特集は、フルオロカーボンガスを用いた材料プロセスの現状と展望について、この分野の第一線で活躍する方々による記事をまとめた。特にエッチングについては、メーカにおいて半導体プロセス技術開発を現場で牽引してきた方々から、現在もこの分野で活躍中の関根氏 (ASET・東芝 (現名古屋大学))、辰巳氏 (ソニー)、根岸氏ならびに伊澤氏 (日立中央研究所)、林氏 (ULVAC (現名古屋大学)) に担当をお願いした。

高性能化と高生産性を追求する半導体デバイス製造の要求が、エッチング装置とそれに伴うプロセス技術を大きく発展させた。これまでは、プロセス現場における現象論的な解決手段の模索が主たるアプローチであったが、より微細な領域での現象を扱うためには、今まで以上にプラズマとエッチング結果の相関を理解することが重要となる。そのためには、エッチング装置の装置パラメータではなく、電子温度やラジカル組成などの内部パラメータを意識した実験と解析が望まれ、気相および表面反応のメカニズムの理解に基づいたモデリング手法とそれを支えるデータベースの充実が必要である。

2章は、半導体デバイス製造におけるプラズマエッチング技術について、その発展の経緯を技術自体の基本的な要素を踏まえて概説している。また、現在使用されているフルオロカーボンプラズマを使った装置やプロセス技術の課題をあげ、今後取り組むべき技術開発の方向を提案している。

半導体デバイスの製造工程においてモニタリング技術は不可欠であり、電子・イオン・ラジカル等の各種粒子の量とエネルギーの定量的な把握は、より精密な制御が求められる次世代の半導体向けのプロセス構築を進める上で非常

に重要である。3章では、フルオロカーボンプラズマの解析に用いられる各種モニタリング技術とこれらを量産設備へと応用する場合の課題についてまとめられている。精度・簡便性・安定性などの観点での新しいモニタリング技術として発展していくことが産業界からは望まれている。

デバイスメーカ各社は競って微細化に対応した生産技術を構築しているなかで、克服すべき種々の課題に直面している。4章は、フルオロカーボンプラズマを用いた絶縁膜エッチングにおける課題の中で、形状異常に係わるボーイングとレジストダメージに着目し、現象発生メカニズムとその対応策を述べている。

エッチングメカニズムを理解する上で、プラズマや表面反応のモデリングは大いに役に立つが、これを支えるのが信頼性の高い基礎反応過程の実験データである。5章は、フッ素系ガス分子および地球環境保護の観点から開発された代替ガス分子について、電子衝突励起素過程とデータベース構築の現状について述べている。

6章は、MEMS加工プロセスへの応用について述べている。基本的に半導体製造のウェハプロセスで用いられてきた技術を基盤としているが、数十ミクロンから数百ミクロンの深堀をする点で大きく異なる。長時間エッチングによるチャンバー内条件の経時変化、新しい材料の加工、マスクに対する高い選択比が必要とされる等の課題を克服しながら、垂直で平滑な側面および底面を得るエッチング技術が必要になる。

地球環境保全の観点からすれば、フルオロカーボンはまだ歓迎されないガスである。そのために、排ガス処理技術の確立や代替ガスの検討は不可欠である。代替ガスについては、5章および6章で触れられている。7章は、地球温暖化防止プロセスの創成をめざ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、低誘電率薄膜の高速加工やクリーニングプロセスへ応用するとともに、エッチングプロセスから排出されるフルオロカーボンを固体として他分野にリサイクルする「環境調和型ゼロエミッション・リサイクルプロセス」を示している。

フルオロカーボンガスを用いたプラズマは、テフロンのような物性に類似した高分子薄膜の堆積にも用いられてきた。成

膜条件によって膜の組成や構造が変化し、柔らかいフルオロカーボンポリマーから堅いダイヤモンドライクカーボンやグラファイトまで様々な構造体が得られる。フルオロカーボンポリマーの場合、優れた電気絶縁性、低摩擦係数、化学的不活性、耐食性、低誘電率、生体適合性、撥水性等の特徴を有しており、様々な分野においてフルオロカーボンプラズマ CVD の応用が進められている。これらの応用のうち、8章では次世代 ULSI の低誘電率層間絶縁膜への適用が検討されている。また、テフロン様膜の超撥水コーティングについては7章および9章で取り上げられている。9章は、フルオロカーボンプラズマにオン・オフ変調を加えたり水素原子注入を行うなどの方法により、テフロン様膜のナノ構造体やグラファイトのナノ構造体を製造し、再生医療やエネルギー分野への新しい応用について紹

介している。

以上のように、材料プロセス用フルオロカーボンプラズマは、半導体のみならず環境、バイオ分野においても応用面が拡大しており、工業的にはますますその重要性が高まっている。今後のプラズマプロセスにおいては、ハードウェアに依存した外部パラメータの経験的な制御に頼るのではなく、電子やラジカル・イオン等の挙動をモニターし、これらのデータを設備にフィードバックしてリアルタイムで制御を行う自律型の設備の開発が望まれる。生産装置で使用できる安定で簡便なモニタリング設備の確立と普遍的に活用できる反応データの蓄積はますます重要になってくる。これらの実現に向けて、デバイスメーカー・装置メーカーの研究者・技術者と大学の研究者のさらなる連携が望まれる。



小特集用語解説

2 周波 CCP

Dual Frequency Capacitively Coupled Plasma

反応容器内に対向配置した一对の平板電極間に RF (Radio Frequency) 電力を印加してプラズマを生成する方式を CCP (Capacitively Coupled Plasma) と呼び、RIE (Reactive Ion Etching) やプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置で一般的な方式である。RF がシースを介してプラズマ中の電子を加熱する。圧力や励起周波数の条件により、ジュール加熱 (α 作用)、電極からの 2 次電子放出 (γ 作用)、シース振動による統計的加熱の機構が知られている。通常、(反応容器内壁を含む) 接地電極の面積が大きく、RF 印加電極 (陰極) 側に大きな自己バイアス電圧が発生する。この電圧でイオンが加速され、陰極上のウェハ表面で反応を進める。2 周波 CCP は、プラズマ生成 (27 ~ 100 MHz) とバイアス発生 (400 kHz ~ 2 MHz) の 2 種類の周波数を使用し、プラズマ密度とイオンエネルギーを独立に制御する方式であり、主にエッチング装置に使用される。対向する電極のそれぞれに RF 電力を印加する方式と、ウェハ側電極に 2 周波を重畳し対向電極は接地する方式がある。

関根 誠 (名古屋大)

in-situ モニタリング

in-situ monitoring

プロセス処理中にリアルタイムで行うモニタリング計測のことで、取得した信号から、その場 (in situ) でパラメータ情報を抽出する手法の総称。例えばエッチング処理中に被エッチング物の発光信号を分光器で取り込み、その信号強度変化からエッチングの終了点を判別し、自動的に放電を終了させるといった使い方が可能。

辰巳哲也 (ソニー)

装置管理システム (EES)

Equipment Engineering System

量産設備のプロセス特性の異常や変動に対してアラームをあげ、安定した設備運用を保障するためのデータベースおよびその解析システムのこと。モニタリングデータを基にして、プロセス変動を修正する APC (Advanced Process Control)、歩留まりやデバイス特性と相関を求め、変動要因を抽出する FDC (Fault Detection and Classification)、歩留まりなどを予測し、最適なプロセス条件に自動補正をしていく FP (Fault Prediction) などの技術が開発されている。

辰巳哲也 (ソニー)

HARC 加工

High Aspect Ratio Contact Etching

高アスペクト比コンタクトエッチング加工の略。DRAM のスタックキャパシタにおけるストレージノード加工、ト

レンチキャパシタのマスク加工、フラッシュメモリのビットラインコンタクト加工に用いられる、微細深孔加工の総称。ストレージノード加工では、必要な容量を確保するために、デバイスの微細化、高集積化に伴い、ストレージノードの最小径は単調に減少し、その高さは漸増する。その結果、国際半導体技術ロードマップによれば、高さを最小径で割ったアスペクト比は、2007 年では 19 であるものが、2010 年には 42 まで増大すると予測されている。本加工の課題としては、スループット向上のための高速加工、高マスク選択比、ボトム開口寸法の確保、ボーイング形状の抑制、ボトム付近でパターンが変形するディストーションの抑制等があげられる。

根岸伸幸 (日立中央研究所)

ボーイング形状

Bowing Shape

HARC 加工においてホール間口付近が樽型に広がる形状のこと。マスクや、ボーイング位置上部のくびれ部 (チョーキング部) でのイオン反射と、フルオロカーボン堆積膜のパターン内不均一が要因と考えられている。半導体デバイスの高集積化に伴いパターン間隔が狭くなるため、ボーイングが大きいと隣同士のパターンが導通する問題が顕在化してきた。例えばスタック型 DRAM のキャパシタ加工では、加工後のホール内ウエット洗浄工程による横方向の広がりを考慮すると、ボーイング発生部の寸法シフト量 (径) をホール径に対して 10% 以内に抑える必要がある。

根岸伸幸 (日立中央研究所)

電子衝突励起断面積

Electron Impact Excitation Cross Section

静止している基底状態にある原子・分子に、衝突エネルギー (E_0) で電子が衝突し、原子・分子を励起やイオン化して散乱されたとする。電子の入射方向を極軸 (z 軸) に選んだ時、衝突後、入射電子の方向から測って立体角 $\Omega(\theta, \phi)$ 方向に散乱されてくる電子の数は

$$I_{0n}(\Omega) = \frac{d\sigma_{0n}(E_0, \Omega)}{d\Omega} I_0 = \frac{k_n}{k_0} |f_{0n}(E_0, \Omega)|^2 I_0$$

と書ける。ここで、 I_0 は入射電子のフラックス (単位時間・単位面積当たり)、添え字 $0n$ は衝突によって原子・分子に $0 \rightarrow n$ の遷移が起こることを示す。式の第三項で I_0 を除く部分を微分断面積 (Differential cross section: DCS) と呼ぶ。 k_0 と k_n はそれぞれ入射電子と散乱電子の運動量の大きさを示す。 f_{0n} は衝突により $0 \rightarrow n$ 遷移を起こした後の散乱電子の $r \rightarrow \infty$ での散乱振幅の漸近形である。この微分断面積を全角度で積分した $\sigma_{0n}(E_0)$ を $0 \rightarrow n$ 遷移に対する積分断面積という。このように、電子衝突による分子の励起確率を断面積で表現する。

田中 大 (上智大)

MEMS

Micro Electro Mechanical System

微小機械部品と電子部品との融合による新しい機能デバイスを意味し、高機能を有する微細な立体構造からなるシステムであるといえる。MEMSの定義はあいまいな部分があり、機械的構造のないDNAチップなどもMEMSと呼ぶが、一般には、機械・電子・光・化学などの多様な機能を集積化した微細デバイス全般を意味する。特に、情報分野におけるRFフィルタやスイッチ、車載用の加速度センサ、ジャイロセンサや圧力センサ、バイオ分野における μ TAS (Total Analytical System) やDNA分析チップ、光通信分野における光スイッチや光導波路等が有望視されている。

林 俊雄 (名古屋大)

地球温暖化係数 (GWP)

Global Warming Potential

二酸化炭素を基準にして、ほかの温室効果ガス (二酸化炭素, メタン, 一酸化二窒素のほか HFC 類, PFC 類, SF₆ が削減対象の温室効果ガス) が、その持続時間も加味した上で、どれだけ温暖化する能力があるか相対的に表す指標。すなわち、単位質量 (例えば 1 kg) の温室効果ガスが大気中に放出されたときに、一定時間内 (例えば100年) に地球に与える放射エネルギーの積算値 (すなわち温暖化への影響) を、CO₂に対する比率として見積もったもの。

高橋俊次 (名古屋大)

低誘電率薄膜

Low-Dielectric Constant Films, Low- k Films

高周波化する ULSI の信号遅延や消費電力を抑えるために用いられる配線間の膜であり Low- k 膜と称される。ULSI の周波数が MHz から GHz へ移行するに従い、配線間絶縁膜も従来の SiO_x からより k 値の小さいフッ素添加 SiO_x, 有機膜へと変遷してきた。究極の低誘電率体は空隙 (ポア) である ($k=1$)。空隙のみの配線保持は困難であるため、現在は SiO_x を基本骨格とした多孔質膜 (ポーラスシリカ膜) が検討されている。しかし、多孔質化は機械的強度の低下や ULSI プロセス中に曝される液体や気体の吸着を助長し、成膜後のプロセスによって Low- k 膜が劣化する。そのため、硬質膜やガスバリア膜等で保護する必要があるが、プロセスが煩雑になることに加えて、実効的な線間容量が若干増加するという問題も有する。なお、ULSI 最下層で密集するトランジスタ直上以外では、配線間を広くして線間容量を小さくする等の材料開発以外の工夫も駆使されている。

白藤 立 (京都大)

Tissue Engineering

再生医工学や (生体) 組織工学と訳される。機能喪失あるいは劣化した生体組織や臓器の代替や改善を目指して、細胞培養 (cell culture) あるいは組織培養 (tissue culture) 技術を基礎に、生体組織由来の細胞を分化・増殖させてシステムとして組み上げて生体組織類似の構造と機能を有する三次元複合体を生体外で創成し、ついでこれを生体内に移植して機能化を実現させる高度な総合技術であり、工学 (材料工学, 微細加工技術など), 生物学および医学の学際的研究分野。

平松美根男 (名城大)

小特集執筆紹介



ほり まさる
堀 勝

1986年名古屋大学大学院博士課程修了(工学博士)。(株)東芝を経て、現在名古屋大学大学院工学研究科教授。1997年ケンブリッジ大学客員研究員。2007年名古屋大学プラズマナノ工学研究センター副センター長を兼任。プラズマナノプロセスの研究に従事。名古屋大学発ベンチャー企業であるNUエコ・エンジニアリング(株)(2003年)、NU システム(株)(2006年)を設立し、現在顧問。Micro Process & Nano Technology 国際会議最優秀発表賞(2001年)、プラズマエレクトロニクス賞(2002年)、JJAP Editorial Contribution Award(2004年)、プラズマ材料科学賞(2004年)を受賞。趣味はスキーとテニス。



せきね まこと
関根 誠

1982年早稲田大学理工学研究科修了。同年東京芝浦電気(株)(現株東芝)に入社、総合研究所においてプラズマエッチングプロセス、装置の研究開発に従事。1989~1991年UC Berkeley 客員研究員、1998~2001年技術研究組合超先端電子技術開発機構(ASET)へ出向。2004年(株)東芝退社後、Connecticut 州立大研究員、米ベンチャー企業役員、名古屋大学エコトピア科学研究所客員教授を経て、2006年名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター特任教授。

たつみ てつや
辰巳 哲也

1989年にソニー株式会社に入社。ドライエッチング技術の研究開発に従事する。その後 ASET(技術研究組合 超先端電子技術開発機構)に出向し、プラズマ計測技術、表面反応モデリングの研究を行う。ソニー帰任後は90nm 世代以降の先端 CMOS デバイス向けのプラズマプロセスの開発・量産支援等の業務等を担当し現在に至る。



ねがし のぶゆき
根岸 伸幸

1971年11月22日生まれ。1996年大阪大学大学院工学研究科精密工学専攻修士課程修了、同年(株)日立製作所中央研究所先端技術研究部に入社。以来、絶縁膜ドライエッチング装置の研究開発に従事。現在は、主に Low-k DD 加工や高アスペクト比コンタクト加工などのプロセス開発とエッチング反応のメカニズム解析を行っている。



いざわ まさる
伊澤 勝

1989年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。現在は、(株)日立製作所中央研究所にてエッチング装置・プロセスの研究開発に従事。最近では、φ300mmの絶縁膜エッチング装置の開発、ゲート電極加工の工程間プロセス制御技術の開発を推進している。趣味は、子どもとのアウトドア、歴史物の読書。



たなか ひろし
田中 大

1973年上智大学理工学部博士後期課程修了(理学)。日本学術振興会奨励研究員、アルゴンヌ国立研究所研究員、カリフォルニア工科大学ジェット推進研究所研究員を経て、現在、上智大学理工学部教授。専門は、気相および固体表面の低エネルギー電子分光による原子・分子物理学の実験的研究。



ほしの まさみつ
星野 正光

2004年上智大学理工学部博士後期課程修了(理学)。独立行政法人理化学研究所山崎原子物理研究室基礎科学特別研究員を経て、現在、上智大学理工学部助手。専門は放射光、低エネルギー電子ビーム、低速多価イオンビームを用いた原子・分子物理学の実験的研究。



かとう たいじ
加藤 太治

1997年電気通信大学大学院修了。理学博士。旧科学技術振興事業団「多価冷イオンプロジェクト」研究員、核融合科学研究所 COE 研究員を経て、現在、同研究所助手。研究内容は、プラズマ及びプラズマ-壁相互作用における原子分子過程、原子分子データベース、第一原理分子動力学による炉材料の水素照射効果モデリング等。



むらかみ いずみ
村上 泉

核融合科学研究所助教授。1992年東京大学大学院理学系研究科天文学専攻博士課程修了。博士(理学)。日本学術振興会特別研究員、トロント大学理論天文学研究所カナダ国際特別研究員、核融合科学研究所 COE 研究員、同助手を経て、2002年より現職。主な研究分野はプラズマ中の原子過程、原子分子データベース、宇宙物理学(QSO 吸収線系、銀河間物質、銀河形成)。趣味は合唱。



かとう たかこ
加藤 隆子

名古屋大学大学院理学研究科を修了。名古屋大学プラズマ研究所、核融合科学研究所において、原子分子データベース作成、プラズマ中の原子過程についての研究に従事。プラズマ分光によるプラズマ診断、衝突輻射モデルについての研究、特に原子分子過程のプラズマへの応用、衝突輻射モデルの拡張、体系化に興味を持っている。センターとして原子分子データベースを公開している。



はやし とし お
林 俊雄

1976年東北大学大学院理学研究科博士課程修了。分子軌道法を用いた不飽和化合物の電子状態に関する研究で学位を取得。不飽和化合物のフッ素置換効果等についても研究する。1977年日本真空技術(株)(現(株)アルバック)に入社。表面分析の業務に従事。1978年~82年質量分析の応用開発に従事。光イオン化質量分析によりCF₃ラジカルの測定に成功する。1982年~86年MBE,MOCVDの装置開発に従事。超高真空背圧のMOCVD装置を開発。その後、PECVD装置開発に従事した後、エッチング装置開発に従事。磁気中性線放電プラズマエッチング装置を開発する。また、基板入射イオンエネルギー分析装置を開発し、1Pa付近を境として、それより高圧側ではシース内イオン・分子衝突が起こることを明らかにする。2006年11月名古屋大工学部付属プラズマナノ工学研究センター・企業連携講座に赴任。



たか はし しゅん じ
高橋 俊次

1992年明治大学大学院工学研究科電気工学専攻博士前期課程修了。(株)東芝を経て、(株)片桐エンジニアリングにて自動制御装置の開発に従事。現在、名古屋大学大学院堀研究室にて、プラズマ計測技術、プラズマナノプロセス技術を統合した半導体製造装置の研究、開発を行っている。



しら ふじ たつる
白藤 立

1988年京都工芸繊維大学工学部電子工学科卒、1991年京都大学大学院工学研究科電気工学第二専攻修士後期課程中途退学。京都工芸繊維大学工学部電子情報工学科助手、2001年京都大学国際融合創造センター融合部門助教授、現在に至る。プラズマによる材料プロセスおよび大気圧・液中プラズマの研究に従事。



ひら まつ みね お
平松 美根男

1987年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了、同年名城大学理工学部助手、1990年同大学講師、1998年同大学助教授、2000年オックスフォード大学客員研究員、2006年同大学教授、現在に至る。プラズマヤレーザ、放射光を用いた新材料の創成、および次世代電子デバイスの開発に従事。最近のテーマは、ナノチューブやナノウォール等、カーボンナノ構造体の作製と応用に関する研究。



Riccardo d'Agostino

イタリア・バリ大学化学科教授。専門分野は、プラズマ診断、エッチング、各種コーティングおよび表面改質(撥水、防汚、抗菌、ナノ複合材料等)、高分子の生体応用(血液適合表面や細胞培養)等多岐に亘る。イタリア真空協会名誉会員、IUVSTAプラズマ科学技術部門副会長。1996年南方・アボガドロレクチャー(イタリア化学会・日本化学会)。IUPACプラズマ化学委員会委員長、専門誌Plasmas & Polymers(Kluwer-Plenum, NY)およびPlasma Processes & Polymers(Wiley-VCH)エディタ、International Symposium on Plasma Chemistryなどプラズマ化学に関する主要な国際会議の委員長を歴任。



Pietro Favia

イタリア・バリ大学化学科准教授。専門分野は、プラズマプロセッシング、プラズマ診断、表面解析。高分子や紙・繊維の表面改質(有機およびナノ複合材料のプラズマCVD)、プラズマプロセスの生体応用(細胞培養、生体分子の固定、抗菌コーティング)、プラズマCVDやプラズマ処理のプロセス制御等、仕事は多岐に亘る。専門誌Plasma Processes & Polymers(Wiley-VCH)エディタ。International Symposium on Plasma Chemistryなどプラズマ化学に関する主要な国際会議の組織委員をつとめ、最近、プラズマプロセスの生体応用に関して多くの招待講演を実施。