高密度プラズマプロセッシングの 現状と将来展望*

Current Status and Future Vision of High Density Plasma Processing

堀 勝**
Masaru HORI

Key words high density plasma, etching, processing

1. はじめに

高密度プラズマプロセッシングは、大規模半導体集積回路 (ULSI)、薄膜トランジスタ (TFT)、微小電気機械システム (MEMS: Micro Electro Mechanical System) などのデバイスをはじめバイオ、医療分野の基幹加工技術として広く用いられている。プラズマエッチング技術は、1969年に阿部等によって開発が進められ、窒化シリコン膜 (Si_3N_4) のエッチングに適用された¹⁾。プラズマ中には、荷電粒子であるイオンと中性のラジカルという活性種が存在し、種々の化学反応を引き起こしている。特に、プラズマ中のラジカル密度は、イオン密度に比べ一桁から二桁ほど高いために、エッチングの速度や形状に大きな影響を与えている。ラジカルによるエッチングは等方的であるが、ダメージが少なく、材料間の選択性を大きくすることができる。ラジカルを積極的に用いたエッチングは堀池等によって発明され、化学的ドライエッチング (Chemical Dry Etching: CDE) と呼ばれ²⁾、有機物や Si_3N_4 のエッチングなどに利用されている。

一方、ラジカルの基板表面への吸着と入射する高エネルギーイオン衝撃との相互作用によるエッチングは反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching) と呼ばれる。この反応性イオンエッチングは、スパッタエッチング装置にハロゲンガスを導入することにより、エッチング速度が一桁以上高い加工ができることが細川等によって見出され、現在の微細加工技術の基盤となっている³⁾。図1にULSIに導入された新プロセス技術とデバイス集積度との関係を示す⁴⁾。これより、プラズマエッチング技術が開発

されてから、集積回路が実現されたことが明確に理解できる。

さて、図1より、1980年代に入ってから高密度プラズマが導入されている。すなわち、初期のプラズマエッチングは、数十枚のウエハを一度に処理を行うバッチ式が主流であったが、ウエハの大口径化に伴い一枚ごとにエッチングを行う枚葉式のプラズマ処理に変遷した。枚葉式での処理では、生産性の観点からバッチ式に比べエッチング速度を一桁から二桁大きくすることが必要であり、従来のプラズマ密度 (10^9 cm^{-3} 台) から高密度 ($10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) のプラズマ源が研究開発されるに至った。その結果、代表的な高密度プラズマ源として 1) ECR (Electron Cyclotron Resonance Plasma) プラズマ、2) ヘリコン波励起プラズマ: HWP (Helicon Wave Plasma)、3) マグネトロンプラズマ、4) 磁気中性線放電: NLD (Neutral Loop Discharge)、5) 誘導結合プラズマ: ICP (Inductively Coupled Plasma)、6) 表面波励起プラズマ: SWP (Surface Wave Excited Plasma)、7) 狭ギャップ平行平板型

図1 ULSIの集積化の推移と開発された技術

*原稿受付 平成19年8月3日

**名古屋大学大学院工学研究科 (名古屋市千種区不老町)

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。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。

図2 ラジカル、ラジカルとイオンとの相互効果、イオンによるシリコンのエッチング速度の変化

プラズマ：CCP (Capacitively Coupled Plasma) が研究開発された。現在では、応用プロセスに応じて高密度プラズマ源の装置やその化学が使い分けられている。2000 年になってからは、さらに超高密度である大気圧非平衡プラズマが開発され、現在活発に基礎および応用研究がなされている。本稿では、高密度プラズマプロセッシングの現状を紹介し、将来動向について述べる。

2. プラズマプロセスの基礎反応過程

図2にプラズマエッチングプロセスを例にして、プラズマが誘起する基礎反応過程を示す⁵⁾。Si の表面に XeF_2 というガスを導入すると、 XeF_2 の結合は弱いため、Si 表面で解離吸着して F または F_2 という活性種が発生し、これらの活性種が Si と化学反応を起こして、Si 表面がエッチングされる。しかしながら、その化学的エッチング速度は非常に小さい。次に、Ar イオンを加速して、 XeF_2 と同時に Si 表面に衝突させるとそのエッチング速度は、 XeF_2 を導入したときと比べて、8 倍に増加する。すなわち、高速の Ar イオンによる物理的なスパッタリング効果と F あるいは F_2 による化学的效果との相互反応によって Si のエッチングを劇的に増加させることが見出された。一方、高速の Ar イオンのみを Si 表面に衝突させてスパッタリングによるエッチングを行った場合は、 XeF_2 ガスのみを導入して得られるエッチング速度よりも小さい。すなわち、Si のエッチング反応は、高速 Ar イオンの入射フラックス（密度とエネルギー）と Si 表面に吸着する活性種（F または F_2 ）の密度によって決定されることが分かる。このような基礎反応過程が、反応性プラズマプロセスにおいては生じている。高密度プラズマプロセスにおいては、通常のプラズマよりも二桁以上、電子密度（=イオンの密度）が高い ($10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)。電子は、原料ガスと衝突してガスを解離し、化学反応種であるラジカルを発生させる。したがって、高密度プラズマプロセスにおいては、高い密度のイオンとラジカルが基板に入射するため、基板上における反応を劇的に高くすることができる。これ

により、エッチング速度や堆積速度を一桁から二桁高くすることが可能になる。また、このようなイオンと反応性の活性種との相互作用を用いたイオン支援化学的エッチングを RIE と称している。

3. 高密度プラズマ源の種類と方式

図3にデバイスの進展に対する高密度プラズマ源の開発の経緯を示す⁶⁾。当初は、平行平板型電極の一方に高周波 (RF) を印加してプラズマを生成する装置に反応性ガスを導入した RIE が用いられてきた。その後、前述のように高密度プラズマ源が導入され、ロボットでロードロック室からウエハを一枚ごとに搬送して処理する装置技術が確立された。高密度プラズマ源として、磁場とマイクロ波との相互作用である電子サイクロトロン共鳴 (ECR) によって高密度のプラズマを生成する ECR プラズマや磁場によってプラズマ中の電子を閉じ込め高密度化を図ったマグネトロンプラズマが開発された。一方、磁場を用いた場合、プラズマの均一性の確保が困難であり、装置も大型かつ複雑になるため、無磁場で高密度プラズマを生成することが可能である誘導結合プラズマ (ICP) が開発され、現在量産製造に使用されている。また、平行平板型電極のプラズマにおいて、電極間隔を狭くして、電子密度を高めた狭ギャップ CCP が開発された。現在では上部電極にさらに周波数の高い VHF 帯 (40 MHz, 60 MHz) を印加し、下部電極に低周波を印加してイオンのエネルギーを制御することができる二周波型平行平板プラズマエッチング装置 (二周波 CCP) や誘電体上にスロットアンテナを介してマイクロ波 (2.45 GHz) を表面波として伝播させてプラズマを生成する表面波プラズマ (SWP) が開発され、現在エッチングおよび堆積プロセスで使用されるに至っている。

4. 高密度プラズマプロセス技術

高密度プロセス技術には、大面積、超微細、超選択比、高速プロセスが要求されている。しかしながら、従来よりも二桁密度の高い高密度プラズマでは様々な問題が生じ、多くの新しいプロセス技術が開発されてきた。

図4に高密度プラズマと低密度プラズマによる原料ガスの解離過程の違いを示す。原料ガスが排気されるまでにプラズマ中で電子と衝突する回数は、 $N_e \tau \langle \sigma v \rangle$ で表される。ここで、 N_e は衝突する電子の密度、 τ はガスの滞在時間、 $\langle \sigma v \rangle$ は電子衝突解離断面積と電子速度の積分値で衝突解離速度と呼ばれる。これから、高密度プラズマでは、電子密度が二桁程度高くなるため、電子と原料ガスの解離周波数が非常に大きくなる。したがって、原料ガスが過剰に解離し、活性種の組成や密度が大きく変化する。例えば、フロン系ガスを用いた高密度プラズマではガスが 90% 以上解離していることが分かっている。プロセスに最適な活性種の組成や密度に制御するためには、 $\langle \sigma v \rangle$ もしくは τ の値を低くすることが必要になる。 $\langle \sigma v \rangle$ は電子の速度、すなわち電子のエネルギー分布（電子温度）で関

年代	1970	1975	1978	1982	1985	1988	1991	1994	1997	2000	2004
線幅 (μm)	10	7.5~5	3	2	1	0.8	0.5	0.3	0.2	0.13	0.09
ウエハサイズ ($\text{mm}\phi$)	50	~75	100	125	150	150	150	200	200	300	300
素子: DRAM (bits)	1K	4K~16K	64K	256K	1M	4M	16M	64M	256M	1G	4G
開発されたプラズマ源											

図3 デバイスの進展に対する高密度プラズマ源の開発の経緯

図4 低密度プラズマと高密度プラズマにおけるガスの解離過程

係づけられるため、電子温度を低くすることや τ を短くするためにガス流量を高くし、プラズマ空間を小さくすることが高密度プラズマでは必要である。高密度プラズマは、 10^{-1} Pa以下の低圧力領域でもプラズマを生成することが可能であるが、ガス圧力の増加とともに電子温度は低くなる。現在は、適度なガス圧力領域（1~10 Pa）でガスの解離を制御したプロセスが設計されている。また、プラズマを励起するための周波数を高くすると電子温度は低くなる傾向があり、RFからVHF帯さらにはマイクロ波帯が使われるようになった。また、滞在時間を短くするためには、大流量のガスを流すことが必要となり、高速排気のプロセスが開発された。特に、高密度プラズマプロセスでは、エッチング速度が高くなるとともに、エッチング反応生成物が多量に発生し、プロセス特性に非常に大きな影響を与えるようになる。高速排気技術により、反応性生成物

図5 高アスペクト比 SiO_2 膜の高選択比エッチングプロセスのスキーム

を迅速に排気し、原料ガスの電子衝突解離による活性種のエッチング反応への影響を少なくすることが可能になった。

図5に高密度プラズマを用いた酸化シリコン（ SiO_2 ）と下地シリコン（Si）あるいは Si_3N_4 との選択エッチングのスキームを示す。ガスの解離で生じたイオンとラジカルの輸送を制御することによって、10以上の高アスペクト比（縦/横寸法比）を高速（500 nm/min）かつマスクである有機膜あるいは下地に対して高選択比（10以上）で加工するプロセスが実現された。なお、図5のパターンの側壁は、主としてラジカル種の堆積によって非常に薄い側壁保護膜が形成されており、斜め方向から入射した高速イオン衝撃によるサイドエッチングから側壁を保護しているために、垂直形状が得られる。このように、高速、垂直形状が

つ材料間の高選択比を実現するためには、高速で基板に入射するイオンの密度とエネルギーを制御するとともに、特定のラジカルの密度を制御しながらイオンとラジカルをエッチング底部まで輸送する技術が必要となる。現在は、高密度プラズマ装置の外部パラメーター（圧力、パワー、流量など）を精密に制御するという試行錯誤的なアプローチによって、図5に示した高アスペクト比の微細加工が実現されている。さらに、高密度プラズマプロセスでは、反応性ガスの高度な解離、容器壁との相互作用による汚染、壁からの活性種の発生・消失などプラズマ生成機構や制御に関して多くの問題が発生している。また、プロセス面においては、基板温度の上昇、種々の形状異常や不均一性、チャージアップや欠陥発生などの損傷などが微細な集積デバイス製造において顕在化しており、今後は、粒子レベルでこれらの現象を科学的に解明し、プラズマナノ科学の構築と科学に基づいた制御技術を確立していくことが必要になっている。

5. 超高密度プラズマプロセス

プラズマの密度を高くするためには、圧力を高くしながら高パワーを注入することが重要である。これまで大気圧でプラズマを発生させた場合、電子密度は超高密度 (10^{15} cm^{-3} 程度) が得られるものの、ガスの温度が上昇し、ガス温度と電子温度とが平衡状態にある熱プラズマになっていた。最近大気圧下でガス温度が電子温度よりも低い非平衡プラズマの発生が可能になり、注目を集めている。大気圧非平衡プラズマは、電子密度が従来の高密度プラズマよりも三桁以上高く、超高密度が得られるとともに、ガス温度が低く、通常の低圧高密度プラズマ化学を用いたプロセスを実現することができる。さらに、真空を必要とせず、大気圧下での低コストのプロセスを実現することができる。MEMSなどの加工では、超高速のエッチングが必要とされている。現在、 SiO_2 膜の高速加工 ($10 \mu\text{m}/\text{min}$)⁸⁾ や Si 基板を切断するような超高速エッチングプロセスが開発されている。さらに、ガス温度を室温近傍まで下げることが可能であり、生体への照射や医療用メスなどに使用され、プラズマとバイオ分野との融合が加速されるようになってきた。

6. 将来展望

ULSIの微細化および集積化は、10 nm 領域の超精密加工に向かって研究開発が進められている。10 nm 領域のエッチングに求められている寸法精度は、水素原子4個程度であり、高密度プロセスのゆらぎに起因するパターン寸法変換差がクローズアップされている。現在のプロセスパラメーターは、装置に起因する外部パラメーターであるが、今後はプロセスを直接決定している粒子に起因する内部パラメーターを制御した新しいプロセス技術とその装置開発が必要になるであろう。高密度プラズマの出現とともに、プラズマ中の粒子を計測する技術が開発されてきた⁷⁾。現

在、粒子を計測するコンパクトなモニタリング装置やモニタリング装置を装着し、その結果を装置パラメーターフィードバックするような機構を備えた粒子制御高精度高密度プラズマ装置の開発が進められている⁹⁾。最近、非平衡大気圧プラズマの出現によって、ULSIのみならず液晶、MEMSやバイオ分野の要請に応えた超高速プラズマプロセスの開発が活発に行われるようになってきた。大気圧プラズマが醸し出す超高密度プラズマ中で生じている物理化学現象はまだほとんど解明されておらず、新しい計測技術などの開発が必要になっている。また、超高密度大気圧プラズマと液体との相互反応を用いた超高速エッチングおよび堆積プロセス技術の研究が始まっており、学術的にも産業的にも興味深い。

7. ま と め

ULSIプロセスの60%以上で高密度プラズマ技術が用いられており、高密度プラズマプロセスのさらなる高精度化が産業の進展の土台を支えている。ナノ領域で超精密なプロセスを構築するためには、プラズマ中の粒子を計測し、粒子情報を基にして表面反応を洞察し、プロセスを制御する技術が必要である。さらに、非平衡大気圧プラズマによる超高密度プラズマプロセス技術は、超高速加工や薄膜堆積が可能であり、今後MEMSやバイオ分野などに活発に導入されていくことが期待されている。プラズマの高密度化により、プラズマ中の物理化学各現象はますます複雑になり、プラズマ計測技術の発展をもたらした。今後は、粒子レベルでプラズマ中の反応を解明することにより、プラズマ計測によって得られた粒子の挙動を基盤として、実用的なプロセスを支えるプラズマナノ科学の構築が強く望まれている。

参 考 文 献

- 1) H. Abe, Y. Sonobe and T. Enomoto: Etching Characteristics of Silicon and Its Compounds by Gas Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., **12**, 1 (1973) 154.
- 2) Y. Horiike and M. Shibagaki: A New Chemical Dry Etching, Jpn. J. Appl. Phys., **15** (1976) 13.
- 3) N. Hosokawa, R. Matsuzaki and T. Asamaki: RF Sputter-Etching by Fluoro-Chloro-Hydrocarbon Gases, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1 (1974) 4435.
- 4) 堀池靖浩: 電子立国復活のためのプラズマ技術戦略, 名古屋大学電気系 COE プログラムシンポジウム報告書, (2003) 38.
- 5) J.W. Coburn and H.F. Winters: Ion- and Electron-assisted Gas-surface Chemistry—An Important Effect in Plasma Etching, J. Appl. Phys., **50**, 5 (1979) 3189.
- 6) 関根誠: プラズマエッチング装置技術開発の経緯, 課題と展望, J. Plasma and Fusion Research, **83**, 4 (2007) 317.
- 7) M. Hori and T. Goto: Measurement Techniques of Radicals Their Gas Phase and Surface Reactions in Reactive Plasma Processing, Appl. Surf. Sci., **192** (2002) 135.
- 8) K. Yamakawa, M. Hori, T. Goto, S. Den, T. Katagiri and H. Kano: Ultrahigh-speed Etching of SiO_2 with Ultrahigh Selectivity over Si in Microwave-excited Non Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma, Appl. Phys. Lett., **85**, 26 (2004) 549.
- 9) 堀勝: スマートプラズマプロセス, 応用物理, **74**, 10 (2005) 1328.