解 説

プラズマ化学気相堆積法におけるクリーニング代替 ガスと温室効果ガス排出量削減

別 府 達 郎*

(受理2002年11月28日, 掲載決定2003年1月11日)

Alternative Gas Development for Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Chamber Cleaning and Greenhouse Gas Emission Reduction

Tatsuro BEPPU

Research Institute of Innovative Technology for the Earth Semiconductor CVD Chamber Cleaning Project
9F New Nishi-Shimbashi Bldg. 11-6, Nishi-Shimbashi 2-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0003 Japan

(Received November 28, 2002, Accepted January 11, 2003)

1. はじめに

1992年のリオ・デ・ジャネイロ地球サミット, 94年の気候変動枠組条約発効, 97年12月の京都における第3回気候変動枠組条約締結国会議(COP3), そして2002年のヨハネスブルグ地球サミットというように, 地球温暖化に関する全世界的対応が進展している. COP3において採択された京都議定書の約束事項に対して, わが国では地球温暖化対策推進法(98年4月28日閣議決定)が定められ, さらに具体策が地球温暖化対策推進大綱(地球温暖化対策推進本部決定98年6月19日)として示された. このなかで, 構すべき地球温暖化対策の一つとして, 代替フロン等3ガス(HFC, PFC, SF₆)の排出抑制対策の推進がかかげられ, 排出抑制数値目標にむけた産業界の計画的な取り組みの促進と国としての代替物質の開発計画が示された. この中に掲げられている「電子デバイス製造洗浄システムにおけるSF₆等の代替ガス・システムの開発」を受けて98年10月1日, 「半導体CVD洗浄プロジェクト室」がスタートした¹⁾. このプロジェクト室が取り組む対象は経済産業省特別会計に基づく新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの公募研究開発事業「即効的・革新的エネルギー環境技術

開発/SF₆等に代替するガスを利用した電子デバイス製造クリーニングシステムの研究開発」であり, 鈷電子情報産業協会(JEITA), 鈷地球環境産業技術研究機構(RITE)の連携の中でRITEの5ヵ年プロジェクトとしてスタートし, まさに最終年度(2002年度)を終了したところである. このプロジェクトの成果を中心に, プロジェクトを取り巻く背景と今後について以下にまとめる.

2. プロジェクト研究の目的・意義

パーフルオロカーボン(PFC), 六フッ化硫黄(SF₆)等の含フッ素化合物は半導体製造工程におけるプラズマCVD(Chemical Vapor Deposition, 化学的気相堆積法)装置の薄膜製造用真空チャンバー内壁に堆積したシリコン酸化物ないしは窒化物を除去するクリーニングガスとして使用されているが, 大気寿命も長く地球温暖化係数(GWP: Global Warming Potential)が二酸化炭素の1万倍程度と大きいことから, 京都議定書における削減対象物質となった温室効果ガスである.

本プロジェクトはこのクリーニングガス・システムに焦点をあてて研究開発を行い, 半導体製造工程からの温室効果ガスの排出削減に寄与することを目的として, 政府と半導体関連業界が産学官協力体制の下で推進したものである. PFC等排出削減技術開発には半導体業界, 化学・ガス業界, 半導体製造装置業界にまたがる連携が

* 鈷地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室(東京都港区西新橋2-11-6 ニュー西新橋ビル9F)(2003年6月末閉室)
現: カンケンテクノ株式会社社長室(大阪府吹田市垂水町3-18-9)

必要であり、国家プロジェクトによってはじめて連携が可能になったといえる。半導体業界は日本のイニシアチブのもとに、2010年のPFC総排出量を'95年比較10%以上削減する自主行動計画目標を定めた。このような産業界の活動を新技術提供で支援することもプロジェクトの役割である。

3. 研究開発内容と成果

本プロジェクトが取り組む技術領域は、①クリーニングガスの基本性能の研究、②新代替ガスの研究開発、③製造ライン実機レベルのプラズマCVD装置を用いたクリーニングプロセス開発、ならびに、④総合評価の4本の流れで形成されている。以下、それぞれの内容と成果についてまとめる²⁾。

3.1 クリーニングガス基本性能の研究

半導体製造工程において、プラズマCVD装置ではシリコンウェーハ上に、二酸化珪素 SiO_2 、窒化珪素 Si_3N_4 等の絶縁膜を堆積させる。成膜後、CVD装置内壁に付着した堆積物のクリーニングを行うことはシリコンLSIの生産歩留まりを確保するためには必須となる。六フッ化エタン C_2F_6 、三フッ化窒素 NF_3 等CVDで最も一般的に用いられているクリーニングガスを対象に、プラズマへの入力パワー等の条件を変えた時、分解生成物、あるいはクリーニング速度はどうなるのだろうかといった基本的データを取得し、ここからクリーニングガスに要求される諸条件を明らかにした。なお、 NF_3 についても、GWP値の大きさ等から代替すべき対象とした。

この結果、クリーニングプロセスにおいて重要な化学的役割をはたしている活性物質がフッ素原子(ラジカル)であることを再認識し、代替ガス開発の基本指針とすることができた^{3,4)}。図1にはリモートプラズマ実験系で調べたエッチング速度の温度依存性とクリーニングガス種の関係を示した。ガス種が違っていても活性化エネルギーが同一という結果から、エッチング過程に関与する活性種が共通であることが認識される³⁾。また、図2に示した結果はエッチングプラズマからのフッ素原子に由来する発光強度(相対F原子濃度)とエッチング速度の比例関係を示すものである⁴⁾。

3.2 新代替ガスの研究開発

本プロジェクトでは、既知物質ではあるがクリーニングプロセス技術としては実用化されていない物質、それらの組み合わせ等も新代替ガスの範疇に含め、ガス材料の入手、評価を進めてきた。代替候補ガスの購入調達が出来ない場合、プロジェクト内で自ら化合物の合成ができる事は重要である。産業技術総合研究所との共同研究ならびに、その構内につくば分室を設置したのはこのた

図1 リモートプラズマによって生成された活性ガスによるP-SiO₂、P-SiN₃エッチング速度の温度依存性。導入ガス種を変えた場合にもエッチング対象が同一であれば同じ活性化エネルギーが観察される。

図2 In-situプラズマによるP-SiO₂エッチング速度とプラズマ中F原子相対濃度(OES発光強度)の比例関係。

めである。ただ、新現代替物質の開発といっても化学物質の海の中からの選定は容易ではない。含フッ素化合物はいくつかの分類に整理される。それぞれのグループに対して性格付けを行い、評価ポイントとの突き合わせのなかから候補分子種の選定を進めた。評価の観点はクリーニング特性指標、大気成分との反応性、分解生成物の反応性、ならびに取り扱い易さを含めた安全性である。まず、机上で含フッ素化合物の化学的特性データベースから沸点その他によって絞り込みを行い、約700種にまで対象を絞り込んだ。これを、取り扱いやすさ等により約100種に絞り、評価表を作成し、評価得点の高いものから毒性等に関するデータ調査を強化したうえで、クリーニング特性簡易評価実験を行い、約24種の有力と

図3 COF₂, F₂, CF₃OF 等の混合濃度とP-SiO膜に対するエッチング速度

考えられる分子種を選別した。この簡易評価実験はつくば分室に設置したプラズマ実験装置を用い、6インチシリコンウェハ上にあらかじめ成膜しておいたSiO₂、あるいはSi₃N₄に対するエッチング速度でクリーニング性能の概略評価を進めた。

この結果、さらに追求すべき物質の候補として、フッ化カルボニルCOF₂、三フッ化ニトロシルF₃NO、三フッ化メチルハイポフルオライトCF₃OF、フッ素F₂等を特定の条件で使用した場合に、温室効果ガス排出削減効果が大きくなる可能性が見えてきた⁵⁾。

図3に各種のガスについてエッチング特性を調べた結果を示した。これらのガスは酸素ないしはArガスとの混合系でエッチング特性を示したものであるが、その混合比率でエッチング速度の変化することが示された。炭素を含む分子の場合は酸素との混合系でクリーニング特性が発現するが、F₂ならびにその比較対象ガスNF₃の場合では酸素混合の必要はなく希釈ガスはアルゴンArである。この評価結果から、COF₂は主たる既存クリーニングガスであるC₂F₆レベルのエッチング性能を示すことが明らかとなり、排ガス成分分析の結果排ガス中に含まれる温暖化物質が少ないため、その温暖化影響は大幅に改善されることが示された。

一方、図中に示されたフッ素F₂分子の挙動も非常に特徴的である⁶⁾。Arガスによる希釈量が多い低濃度領域ではNF₃と同様の性格を示すが、希釈量を下げた高濃度領域でNF₃とはまったく違う挙動を示す。すなわち、NF₃の場合、高濃度化に伴ってプラズマが不安定化し放電持続が困難になる。結果的にエッチング速度は上昇しない。これに対してF₂の場合、プラズマが不安定化する現象は見られなかった。従って、濃度増加に追隨してエッチング速度はリニアに上昇する。これが如何なる物理的理由によるか検証されているわけではないが、F₂分子の場合、解離してできたFラジカル、Fイオン

同士だけによる再結合F₂生成過程では大きなエネルギー緩和プロセスが成立しにくいプラズマ安定化が計られるとも思われる。これに対して、NF₃の場合、NF、NF₂あるいはこれに電荷の乗ったイオン等多種類の分子形フラグメントが存在するため、F、Fイオンの振動緩和再結合過程が多数用意されている系であるとも云えよう。

CF₃OFはこれらに対し、中間的存在感を持って認識される。この分子の場合OF基が切れてFラジカルを生成する過程が容易である。CF₃Oラジカルは直ちにF原子を離してCOF₂を生成する。こう考えれば、COF₂を上回るがF₂には及ばない図3に示された挙動が理解できる。

F₂分子を希釈レベルの低い領域で使用する魅力は明らかに認識されたが、これを実現するためには高濃度F₂の供給が必要である。しかし、F₂の酸化反応性は強烈であり、扱いを間違えば大事故の可能性を秘めている。当然毒性も高い。従って、このようなF₂の悪い特性を論理的に発現させることなく優れた性格を利用する、革新技術の付加があって、F₂の先が見えることとなる。

CF₃OFならびにCOF₂に関しても、反応性に応じた毒性に対処する基本シナリオを固めることが重要である。COF₂は半導体製造プロセスのC₂F₆等を使用する過程において、意識せずに生成されていた物質であり、加水分解特性が高いために処理も容易な既知物質である。本プロジェクトにおいてCOF₂をクリーニングガスとして用いたシステムの優れた性能が認められたため、C₂F₆とNF₃に代替して半導体製造業界が利用すべき新代替ガスと位置付け、LSI製造ラインにおける実機レベルのCVD装置でのマラソントスト、安全使用に関するタスクフォースを編成しての徹底研究のフェーズを最終年度推進した。

このように、既存のクリーニングガスC₂F₆、あるいはNF₃といったガスが非常に大きなGWP値を持ち大気中寿命もほとんど永久に近い物質で地球環境に対する影響が甚大である点に鑑み、GWP値が小さく大気中寿命の短い物質に焦点をあて除害まで含めたトータルシステムで既存システムを上回るものがないか対象としたことがこのプロジェクトの大きな特徴であり、そのシナリオを提示できたことが本プロジェクトの成果である。

3.3 クリーニングプロセス技術の開発

当プロジェクトの三番目の柱は「プロセス技術の開発」である。これは、つくばの簡易実験機を用いても進められたが、製造現場の実機レベルのCVD装置による検証が必要である。このため、半導体先端テクノロジーズ

の戸塚のクリーンルームの一角を借用して実験が進められた。これが戸塚分室であり、大型 CVD 装置を設計製作し平成11年11月に搬入し立ち上げた。

ここでは、8 インチシリコンウェーハ上への絶縁膜 CVD とクリーニングプロセスを連続的に実施し、パーティクルその他、膜特性上、問題無くクリーニングが実施されているかを評価した。また、クリーニングの終了点をいかに捉えるかも研究対象とし、排気ガス成分分析の結果排ガスの環境負荷係数がいかになるかを調査した。この指標として MMTCE (million metric tons carbon equivalent, 100万炭素換算トン) を用いている。図 4 に用いたプラズマ CVD 装置 (大型 1 号機) の概念図を示した。

大型 1 号機は、実機レベルの枚葉式プラズマ CVD 装置である。簡易実験機では、各種ガスについてウェーハ上にあらかじめ堆積させておいた絶縁膜に対するプラズマエッチング特性を評価することでクリーニング性能評価の目安とし候補ガスの評価を行った。しかしこの評価

方法は実際に行われている成膜後のクリーニングプロセスとは異なっている。そこで大型 1 号機では、デポとクリーニングを繰り返す実機レベルのプロセスを実施し、より実際に近い形でガスのクリーニング性能を評価することを目的とした。また、成膜の連続安定性やパーティクルの発生状況の推移等のデータ収集を行った。

この装置で成膜できる膜種はプラズマ酸化膜 (P-SiO) およびプラズマ窒化膜 (P-SiN) の 2 種類である。そして、成膜されたウェーハを取り出した後にチャンパー内のクリーニングを自動で行う枚葉方式の平行平板型プラズマ CVD 装置である (RF 電源: 13.56 MHz, 最大印加電力 2 kW)。また、チャンパー側壁にあるのぞき窓部には発光分光器 (OES) を設置して炉内の F 原子発光強度を測定し、一方、排気系のドライポンプ後段にはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) と四重極質量分析装置 (QMS) を設置し、排ガスの成分分析を行った。

クリーニング性能の評価は、各評価ガスにおける最適なクリーニングプロセス条件において、クリーニングに要する時間、温室効果ガス排出量、ガス消費量等を比較検討することで行った。また、クリーニングの方法として、次に示す 2 つの方法を評価した。

- ・成膜時と同じ電極を利用してガスを活性化し、クリーニングを行う方法 (In-situ CCP Cleaning)
- ・チャンパー横に別に設置したプラズマ源で活性化させたクリーニングガスを、チャンパー内に直接導入してクリーニングを行う方法 (Remote ICP Cleaning)

比較対象には、In-situ CCP Cleaning では C_2F_6 、Remote ICP Cleaning では NF_3 をリファレンスガスとして用いた。各評価ガスの最適なクリーニングプロセス条件

図 4 プラズマ CVD 実験機の外周略図

図 5 新規ガス COF_2 による CVD クリーニング排ガスの環境負荷係数 (MMTCE) 改善とクリーニング特性

図6 大型CVD装置1号機でのマラソンテスト結果（パーティクル数）

図7 1425枚までのマラソンテスト結果

は、クリーニングに要する時間、温室効果ガス排出量、ガス消費量等を比較検討して決定した。クリーニングの終点は、排ガス中の SiF_4 濃度が100 ppm 以下になる点とし、排気系に設置したFT-IRにより排ガスの成分分析を行い決めている。

簡易実験機で有望と捉えたガス種の一つ COF_2 で良好な結果が確認された。大型CVD装置を用いての結果を、図5に示したが、排気ガスの温暖化に関する環境負荷の指標の一つであるMMTCEは現在使用されている標準的クリーニングガス $\text{C}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ に比較して1%未満にまで削減されている。さらに、このクリーニングガスが実際の半導体製造ラインで使用できるか否か判断する出発点は、クリーニング性能のパーティクル発生観察による連続試験であると考え、1000枚を目標とした連続試験（マラソンテスト）を実施した。実際のところ、生産ラインでは無いため、ランの途中で異常放電等トラブル発生によって、断片化したが、前半250枚、トラブル解消後の後半で350枚での機能確認が実行出来た^{7,8)}。後半の350枚までについての様子を図6に示した。製造ラインのバックアップ体制が整備されたところでは問題無く使用できるベースは出来たものと考え、これを検証するために、半導体デバイスメーカーで稼働中のプラズマCVD装置（宮城沖電機：Applied Materials社P5000）を用いてのマラソンテスト（ウェーハ枚数1425枚まで）が行われた。この結果、パーティクル発生、膜質上全く問題のない良好なデータが得られた（図7）⁹⁾。

なお、半導体製造工程で一部使用されている NF_3 を用いたリモートプラズマクリーニング方式は高コストガスの多量消費と、ほとんどをフッ素ガスとして排出する材料使用効率の低さに課題があるが、そのハードウェアに改良を加えると、PFC系ガスが NF_3 比較、より材料使用効率の高いクリーニング性能を示すことも明らかに

なった⁹⁾。

また、CVD装置チャンバ部の機構・構成に関してもプロセスの一部ととらえながら新クリーニングプロセス技術開発を進めてきた。こういった視点から、高周波電界印加方式に特徴をもつ大型CVD装置2号機を製作し、戸塚分室府中実験室に立ち上げ、評価試験を進めている。大型2号機は、クリーニングガスの解離効率および利用効率の向上をねらう設計となっている。プラズマCVD装置の目的である成膜について、膜質に影響を及ぼすこともなく、クリーニングの効果を向上できるであろう手法として、①60 MHz電源の採用による解離効率の向上、②上部電極への400 KHz電力印加によるバイアス効果利用によるエッチングレート向上、③電極間広ギャップクリーニングによるクリーニング領域の広域化④挟ギャップ成膜による不用部分へのガスの回り込み低減を採用した¹⁰⁾。

60 MHzの効果についてのこれまでの実験結果⁵⁾では、1号機と同程度の入力（高周波電力1000 W以下）では分解率が10～20%高いが、クリーニング速度、MMTCEは同程度である。2500 Wまであげると分解率、クリーニング速度は2倍程度まで向上する。1号機（13.56 MHz）ではここまでPowerを印加するのは難しく、さらに $\text{C}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ のクリーニングでは、2500 W程度で CF_4 の発生率が若干低下を始めている。ガス条件を適正化することで、 CF_4 の発生を下げられる可能性がある。排出ガスを1号機と比較すると、COの発生が少なく、 CO_2 の発生が多い。 O_2 の分解率が高くなっていると思われる。400 KHz重畳の効果は、60 MHzのPowerを上げた場合と同程度の効果であり、クリーニングへの効果は少ないがバイアス効果は認められるといった結果が得られた。

3.4 総合評価

総合評価は以上の三本の流れを客観的に吟味しようとするものであり、ガス材料、ならびに、排ガス中のPFCを除去固定する除害装置を含めたハードウェア、プロセスデザインの中に複数の選択肢を捉えながら、全体を適正化することによって現行システムにはるかに優るクリーニングシステムを見出そうとするものである。

GWP値の小さい化合物の選択は、結果的にガスの反応性の高い化合物を選ぶ方向に働く。この点から、従来のPFCの持つ化学不活性は無くなるが、除害という点からは、低コスト除害に道が開けることとなる。ここでは、半導体産業での大量消費を前提とした安全性の確保が重要な課題となる。これまでの評価検討から、COF₂システムは産業界で真に使われる可能性大と考えているが、最終年度である平成14年度はここに重点特化して活動が行われた。

4. むすび、今後の展開

本プロジェクト成果としてCOF₂をはじめとする新しいクリーニングガス・システムの候補を挙げることができた。半導体産業が自主的に積極的に採用し、かつ温室効果ガス排出削減の面で効果的な対策となるよう、候補システムの実用性、安全性に特化した研究の詰め、ブラッシュアップが行われたが、今秋、産業界での実用化展開を期待したい。今回開発した有力候補ガスは、大気中における分解性に優れ、環境的に優れている反面、毒性がかなり強いのでその取扱いは慎重に行う必要がある。当プロジェクト室ではCOF₂の安全対策に研究の重点を置き、COF₂の安全使用システム確立を目指して開発を行った。COF₂の工業的製造、供給に関しては化学メーカーが関心を持ち、プロジェクト参加企業である関東電化工業株式会社、ダイキン工業株式会社およびプロジェクトの再委託研究先企業であるセントラル硝子株式会社等が事業化検討を進めている。半導体デバイス各社においても、実証テスト用COF₂ガス調査が開始され、数社において実験的調査が進みはじめ、はやくも良好な成果が確認されはじめています。

F₂については、化学工場では量産され原料用に使われているが、その激しい反応性と毒性のために、ユーザーへのボンベによる安定供給には取扱いと輸送の面で困難な問題がある。最近これらの問題を解決するため、F₂の必要量を使用時にオンサイトでフッ酸(HF)

の電気分解で発生させる小型F₂ジェネレータが注目され、実用化に向けた検討がいくつかのメーカーにより進められている。F₂に関してはさらに安全性に関する徹底した開発研究実施が望まれる。

京都議定書は条約としての重みを一層発揮しようとしている。このような中で、現在半導体産業界がねらう総排出量で10%削減の目標は、さらに厳しく、ゼロエミッションに向けて進んでゆくものと考ええる。それでもなお、いかに安価に高性能の半導体を製造するかは半導体産業の浮沈に関わることとなろう。逆に、地球環境と整合する生産技術において差別化することが、わが国の半導体産業空洞化に歯止めをかけ、我が国の技術開発の一つの指針として重要性を増してゆくことも充分考えられる。こういった観点から、次世代の半導体環境技術を提言して行くことも非常に大切であると感じている。

なお、本研究開発事業は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施している。

〔文 献〕

- 1) 別府達郎:「地球温暖化対策 代替ガス、プロセス開発プロジェクト」クリーンテクノロジー2000 (2) pp. 41~45.
- 2) 別府達郎:「半導体CVD洗浄プロジェクト:代替ガス・システムの開発」RITE NOW Vol. 42, pp18 (2002, 3月)
- 3) E. Wani, et al.: Electrochemical Society Proceedings of the 1st International Symposium on The Global Climate Change Proc. Vol. 2000-20, 221.
- 4) T. Suzuki, et al.: Electrochemical Society Proceedings of the 1st International Symposium on The Global Climate Change Proc. Vol. 2000-20, 231.
- 5) Y. Mitsui, et al.: 8th Annual International Semiconductor Environmental Safety and Health Conference, June, 2001, Kenting, Taiwan.
- 6) Y. Ohira, et al.: 9th Annual International Semiconductor Environmental Safety and Health Conference, June, 2002, San Diego, USA.
- 7) S. Okura, et al.: 9th Annual International Semiconductor Environmental Safety and Health Conference, June, 2002, San Diego, USA.
- 8) 村田, 他: 02年(平成14年)秋季第63回応用物理学会学術講演会.
- 9) T. Beppn, et al.: 10th Annual International Semiconductor Environmental Safety and Health Conference, June 29th-July 3rd, 2003, Noordwijk, The Netherlands.
- 10) 坂村, 他: 02年(平成14年)秋季第63回応用物理学会学術講演会.