解 説

プラズマプロセスにおけるガス利用効率の最適化

南百瀬 勇*

(受理2003年4月5日, 掲載決定2003年6月7日)

Optimization of Gas Utilization in Plasma Process

Isamu NAMOSE

Production Engineering & Development Div. MS Project Seiko Epson Corporation Fujimi Plant
281 Fujimi, Fujimi-machi, Suwa-gun, Nagano-ken 399-0293 JAPAN

(Received April 5, 2003, Accepted June 7, 2003)

1. 背 景

近年, 地球温暖化の影響が大きく取りざたされている。温暖化ガスが大気上層に蓄積されるために, 一定の割合で地球に供給・放出されていた太陽からの熱量のバランスがくずれ, 地球に熱を蓄積する量が増加するためである。氷河期でさえ, 3~6度程度の温度変化だったのに対し, 現在の温暖化は, 過去百年で0.5度・今後100年で5.8度高くなると見込まれており, 人類存亡の危機ともいえる。

1997年のCOP3(京都会議)では, 温暖化対象ガスとして, CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs , PFCs , SF_6 を挙げており, 削減目標は基準年(CO_2 , CH_4 , N_2O は1990年・ HFCs , PFCs , SF_6 は1995年)に対し平均で-5%(先進国平均: 5.2%, 日本: 6%, 米: 7%, EU: 8%, 途上国の規制はなし)の削減を決めている。最近, 米国は, 批准しない意向を表明しているが, 半導体業界としては積極的な活動が継続されている。

対象ガスの中で, HFCs , PFCs , SF_6 はPFC(Per Fluoro Compounds)と総称され半導体業界では, 積極的な放出削減活動に取り組んでいる。従来, 安定でかつ人体に影響が少ないために重宝されてきたPFCガス類は, 温暖化効果が CO_2 の1万倍あり, その安定性ゆえに大気寿命も1万年近い。

PFCガスは, 半導体製造に用いられるプラズマ成膜装置(CVD)のプラズマクリーニングやドライエッチングの反応ガスとして, 大量に使われている。プラズマ反応の際PFCガスのほとんどは, 未分解のまま大気放出されている。図1は, 弊社半導体事業部の1998年のPFC放出量を示している。この中で C_2F_6 がプラズマクリーニングに使用されており, CO_2 換算で総量22万3千トンの7割を占めている。

弊社では, 温暖化ガスの放出量に対し, 1997年比で2000年度末-20%・2010年度末-60%を環境目標の一つに挙げており大幅な放出量の削減が必要になっている(図2)。年率20%で生産が拡大すると想定した場合2010

図1 温暖化ガス別放出量(1998)

* セイコーエプソン株式会社富士見事業所生産技術開発本部 MS プロジェクト (〒399-0293 長野県諏訪郡富士見町富士見281)
Namose.Isamu@exc.epson.co.jp

図2 温暖化ガス削減目標と実削減量予想

年での放出量は10.7倍になると試算できる。これを40%に削減すると言うことは、97%の放出削減を実施無くては実現できないということを示している。

また、PFC類に限らず化学物質類の使用効率の向上はあわせてコストダウンと生産性の向上にも大きく貢献するもので、その改善手法の確立が望まれるところである。表1、2に半導体のプラズマ工程であるプラズマエッチング工程とプラズマCVD工程での反応ガスのガス利用効率を計算したものを示す。表中Idealの項は、反応ガスが100%の効率で利用された場合に8インチウエハー上に任意の膜厚だけエッチングまたはデポジションされるプロセス材料のモル数を示している。Realの項は、実際にエッチング、またはデポされた量を比重から計算し、同じくモル数に換算した値を示している。真空中でのプラズマ反応が、いまだに効率の観点から大きく改善の余地があることが判る。

本解説では、品質工学の考え方と手法を用い、プラズマCVDのクリーニングガスの使用効率向上を化学反応の結果としての排ガス中の化学反応を最適化することで合わせ込む事例を報告^{1,4)}する。また、プラズマエッチングにおいては単に効率化だけでなく、合わせてエッチング特性の合わせ込みを選択比の改善まで行う事例については、ISSMにて報告³⁾してあるので参考にされたい。

2. CVD クリーニングの最適化

2.1 基本機能

本事例では、温暖化ガス放出量削減を実現するために、プラズマクリーニング（図3）を化学反応として取り扱い最適化を行った。

プラズマクリーニングは、チャンパーと呼ばれる反応室に一定量の反応ガスを供給しながら同時に真空ポンプにより排気を行い、チャンパー内を一定真空に保ち、そ

表1 エッチングにおける化学物質の利用効率

ETCH	Gas	Ideal	Real	Utilization
PE-CVD SiO ₂	CHF ₃ /CF ₄	2.6E-03	5.5E-04	21.6%
	C ₄ F ₈	1.6E-03	3.7E-04	24.0%
	C ₄ F ₈	7.0E-04	5.2E-04	74.3%
PE-CVD SiN	CF ₄	1.1E-02	4.5E-04	4.1%
Poly Si	HBr/Cl ₂	1.5E-03	4.6E-04	30.2%
	CF ₄	4.5E-03	6.7E-05	1.5%
AL	BCl ₃ /Cl ₂ / CHF ₃	2.2E-03	1.3E-03	61.3%
W	SF ₆	1.2E-02	2.5E-03	20.1%

mol/min

表2 CVDにおける化学物質の利用効率

CVD	Gas	Ideal	Real	Utilization
PE-CVD SiO ₂	TEOS	3.3E-03	7.0E-04	21.30%
	TEOS	4.1E-03	4.6E-06	0.11%
	SiH ₄	5.3E-02	1.2E-05	0.02%
HDP-NSG	SiH ₄	3.1E-03	5.1E-04	16.65%
HDP-FSG	SiH ₄	1.6E-03	3.3E-04	19.83%
PE-CVD SiN	SiH ₄	9.0E-03	1.3E-03	14.97%
	DCS	2.5E-03	1.1E-06	0.05%
W-CVD	WF ₆	3.9E-03	8.2E-04	21.16%

mol/min

こに高周波を印加しプラズマを発生させる。反応ガスは、プラズマ化し反応活性になりクリーニングを進める。本来であれば、CVDの際にウエハー上に選択的にデポが出来れば必要のない工程であるが、実際にはチャンパー壁やウエハーステージ周辺に余分なデポがされるために、これらを工程中で連続的に除去するドライクリーニングが必要となった。通常の化学反応（ピーカー内での反応等）と違うのは、反応は平衡的であり時間とともに常にガスが供給・排気されるため反応系内での割合が変わることがないことである。ピーカー内の反応であれば品質工学では速度比法での解析等多くの事例があるが、今回の様な平衡状態下での試みは前例がない。

そこで、クリーニングの機能は、チャンパー内に付着した余分な酸化膜（SiO₂）をFと反応させSiF₄やCO

図3 プラズマクリーニング

図4 排ガス中 FT-IR 分析のシステム図

として排気することであるから、そこに着目して解析を行った。その反応は次のように分類できる。ここで、 O_2 はプラズマ反応時、重合物の生成を起きにくくするために添加される。

このとき、 CF_4 は PFC のひとつでありこのまま排出されることは望ましくないが、同様な反応を起こし反応を促進もする。この他にも反応生成物として考えられる物質は多岐渡り特定は難しい。このように考えると、速度比法のように副反応物を削減の対象にすること自体には弊害が多い。

基本機能として、F に着目し欲しい主反応である SiF_4 を大きく、未反応である C_2F_6 をより小さくすることで、結果として欲しくない副反応が最小になるとした。

今回、これらの反応を確認するため、排気ガスを FT-IR (フーリエ変換赤外分光装置) で分析し、その濃度

図5 基本機能の考え方

により解析を行った。図4に排ガス計測のシステム図を示す。計測を簡易に正確に行うために、エブソンメソッドに従って計測は行った²⁾。

実験の際は、一定量の酸化膜を成膜後、クリーニングを行うため、図5のように SiF_4 は、チャンパー内の酸化膜のクリーニングが進むに連れて減少する。図5では

一定ガス量を安定化後、高周波印加を行っている。通常の解析等で、悪さ加減として副生成反応を小さくする試みが多いが、品質工学的な考え方として、本来の欲しい反応と未反応にのみ着目した。

2.2 特性値

FT-IR による排ガス濃度に若干の補正を掛ける。C₂F₆ から1.5倍の SiF₄ が生成されるため SiF₄ の濃度を 2/3 にし、特性値として解析した。単位は体積濃度 (ppm)。

2.3 誤差因子

SiF₄ 濃度のピーク時を中心に前後計 5 点を誤差としてデータを加工した。望大・望小特性での誤差因子なので品質工学的にはあまり意味がない。本来であれば、反応開始からの時間に対する反応状態の遷移を μsec 単位で動特性解析できれば理想的であるが、排ガスの計測方法である FT-IR の計測の時間精度がないこと、反応容器から配管中の置換時間が30秒程度と長く解析ができなかった。解析は C₂F₆ の望小特性と SiF₄ の望大特性によるウィンドの広さを効率として解析していることになる。

2.4 制御因子

圧力・反応ガス流量・酸素ガス流量・電極間隔・印加パワーを、L18 直交表に制御因子を割り付け、これらの水準毎に排ガス計測を行った。今回の実験では、CVD のデポ特性に影響を及ぼす因子についてはそのままとした。例えば、チャンバー壁温度ならびに電極温度等は化学反応を促進する因子であるが、CVD 膜質に大きく影響するため、制御因子としては取り上げなかった。

2.5 解析方法

特性値は、以下のように加工した。ここでは、水準 1 の結果に基づいて説明する。

C₂F₆ の反応前の濃度 C_{F0} は 2146 ppm, 反応中の C₂F₆ の濃度 C_{F1}~C_{F5} はそれぞれ、

C_{F1}~C_{F5}: 1674, 1661, 1656, 1642, 1635 ppm

反応中の SiF₄ の濃度 C_{S1}~C_{S5} はそれぞれ、

C_{S1}~C_{S5}: 498, 502, 491, 457, 405 ppm

C₂F₆ の未分解率は、C_{F1}~C_{F5} を C_{F0} で除して $y_{11} \sim y_{15}$ とした。

C_{Fx}/C_{F0}: 78.0, 77.4, 77.1, 76.5, 76.2%

SiF₄ の有効利用率は、C_{S1}~C_{S5} を C_{F0} で除して 2/3 を乗じ $y_{21} \sim y_{25}$ とした。

C_{Sx}/C_{F0} × 2/3: 15.5, 15.6, 15.2, 14.2, 12.6%

C₂F₆ の未分解率は、望小特性の SN 比で解析し以下のようになる。

$$\sigma_1^2 = \frac{1}{n} (y_{11}^2 + y_{12}^2 + y_{13}^2 + y_{14}^2 + y_{15}^2) \quad (1)$$

$$\eta_1 = -10 \log \sigma_1^2 = 2.26 (\text{db}) \quad (2)$$

SiF₄ の有効利用率は、望大特性の SN 比で解析し以下

表 3 制御因子とその割付

	因子名	水準 1	水準 2	水準 3	単位
B	圧力	0.0	5.0	10.0	Torr
C	RF パワー	500	600	700	Watts
D	電極間隔	180	590	999	Mil
E	酸素流量	400	700	1000	sccm
F	C ₂ F ₆ 流量	200	400	600	sccm

表 4 水準毎の SN 比 η (db)

水準	C ₂ F ₆ 望小 η_1	SiF ₄ 望大 η_2	利得 η ($\eta_1 + \eta_2$)
1	2.26	-15.46	-13.19
2	1.98	-17.78	-15.80
3	1.89	-19.59	-17.70
4	1.81	-18.33	-16.52
5	1.63	-19.19	-17.56
6	4.77	-11.42	-6.65
7	1.57	-23.00	-21.43
8	3.49	-13.03	-9.54
9	1.94	-18.46	-16.53
10	1.48	-17.63	-16.15
11	1.85	-20.98	-19.14
12	2.74	-14.25	-11.51
13	1.98	-15.94	-13.96
14	3.05	-16.15	-13.10
15	1.97	-20.04	-18.07
16	2.84	-23.93	-21.10
17	2.08	-15.40	-13.33
18	2.63	-18.19	-15.56

のようになる。

$$\sigma_2^2 = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{y_{21}^2} + \frac{1}{y_{22}^2} + \frac{1}{y_{23}^2} + \frac{1}{y_{24}^2} + \frac{1}{y_{25}^2} \right) \quad (3)$$

$$\eta_2 = -10 \log \sigma_2^2 = 15.46 (\text{db}) \quad (4)$$

それぞれの SN 比の和を総合の SN 比として計算する。

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 = -13.19 (\text{db}) \quad (5)$$

各水準の計算結果は、表 4 のとおりになった。

図6 要因効果図

図7 改善前後の排ガス分析結果

2.6 要因効果

図6に、解析結果の要因効果図を示す。

効果の大きい項目順に傾向は以下のようになった。

F: C_2F_6 流量は少ないほうが良い

C: パワーはかけたほうが良い

D: 電極間隔は広いほうが良い

B: 圧力は最適領域がある

E: 酸素流量は少ないほうが良い

2.7 再現性の確認

最適条件ならびに比較条件・現状条件の SN 比を推定し、確認実験結果との利得の再現性を確認した。従来条件は、電極間隔が広い (W) 条件と狭い (N) 条件を共に比較した。

最適条件: B2, C3, D3, E1, F1

比較条件: B2, C2, D2, E3, F3

従来 W: B1, C3, D3, E2, F3

従来 N: B3, C3, D1, E2, F3

各条件ともに、利得の再現性は、図5に示すように非常によい一致を示している。SN 比の絶対値が若干変わっているのは、直交表実験と再現実験で、計測機と対象チャンパーが異なったためと考える。

図7に改善前後での排ガス分析結果を示している。従来に対し C_2F_6 分解率が20~25%から40~45%に、 SiF_4 の有効使用率が10~13%から約30%に改善されている。

表5 再現性の確認 (db)

	推定値	利得	実測値	利得	利得比
最適条件	-7.37		-4.69		
比較条件	-18.54	11.17	-15.95	11.26	99.2%
従来 W	-17.03	9.65	-14.37	9.68	99.7%
従来 N	-19.78	12.41	-16.72	12.03	103.1%

また、最適条件での C_2F_6 の使用量は、従来条件の 1/3 になっており、放出量で 1/4 に削減できた。

2.8 考察

従来条件に対し大きな改善が出来たのは、従来条件が仕事量であるクリーニングレートにのみ着目し条件出しを行っていたためと考えられる。結果、ガスの使用量が大きく、圧力も高めの条件になっていた。今回の条件出しのポイントは、効率であるため流量が最低限でも効率よくパワーを受け反応種である F_2 への分解が進む条件を見いだせたと考えられる。反応種の単位あたりの量が少なくなれば、単位反応種あたりの受ける RF パワーも大きくなり、反応種の総量減少と共に反応速度も小さくなると考えられる。今回の条件はそれらの中間で効率よく反応速度の得られる条件を FT-IR による化学反応

表6 社内展開によるクリーニングガス削減量

M/C	Process	Gas flow	Gas used	Fab.
A	PSIO	-50%	-74%*1	S/D/A.
B	PSN/SIO	-50%	-50%	S/D/A.
C	PSIO	-55%	-55%	T
D	PSN	-45%	-45%	T
E	BPSG	-50%	-50%	T/S
F	W	-20%	-36%*2	T/S

*1: Reduce Cleaning Frequency (1 clean/2 deposits)

*2: Process time reduction (20%)

図8 社内PFC放出削減経過

図9 社内PFC放出削減実績

解析を行うことで見いだせたと考えている。

2.9 経済的・環境的效果

いずれの条件でも従来条件に対し約10 dbの改善が見

られ、従来に対し C_2F_6 分解率が20～25%から40～45%に、 SiF_4 の有効使用率が10～13%から約30%に改善された。また、最適条件での C_2F_6 の使用量は、従来条件の1/3になっており、放出量で1/4に削減できた。これらの結果から、社内の該当装置にフィードバックをかけた。結果、表6に示すように、ほとんどすべてのCVD装置でクリーニングガス流量を半分以下にし、装置のクリーニング頻度の見直しを同時に行い短時間あたりの処理枚数の向上にもつながった。

これらにより、ガス購入費用で年間約2億円の削減ができた。また、今後導入されるであろう温暖化効果ガスの排出件取引の費用を CO_2 換算でトンあたり3万円として計算すると、年間70億円に相当する。図8は、1999年度のPFC放出量の推移を示している。本例による利用効率の削減効果が顕著に見られる。我々は併せて除害装置の適用を行なった。図9に2000年度の放出実績を示している。2000年度末のエプソン社内放出削減目標についても、これらの効果により達成できた。

3. 結論・まとめ

プラズマによるクリーニングやエッチングの基本機能を、化学反応として解析し、欲しい反応と反応ガスの未反応が両立するようにFに着目し最適化することで、大きな改善ができた。

今後のPFC削減活動に関しては、安易な除害装置の追加というやり方だけでなく、プロセスの本質を解析し改善を進めることが望まれると考えている。PFC削減イコール効率的に分解させることであり、生産効率アップ・仕様材料ガスの削減等、製造の優位性確保の根本にも通じるからである。

〔文 献〕

- 1) I. Namose: "Optimization of Plasma Cleaning Efficiency as Chemical Reactions." in Proceedings of the Quality Engineering Symposium 2001, pp 142-145.
- 2) I. Namose and T. Sugiura: "Easy Measuring Method of PFCs Quantified by FT-IR Intended to Complement Equipment Environmental Characterization Guideline (Commonly Called Intel Protocol)."
- 3) I. Namose: "Optimization of Gas Utilization in Plasma Processes" in Proceedings of the ISSM 2002, pp 261-264.
- 4) I. Namose: "Optimization of Plasma Cleaning Efficiency as Chemical Reactions" 品質工学, 10, 6 (2002), pp 78-83.