材料プロセスにおけるプラズマと希薄流*

南 部 健 —*¹

Plasma and Rarefied Flows in Materials Processing

Kenichi NANBU

Key Words: Plasma, Molecular Flow, Rarefied Gas, Materials Processing, Particle Simulation

1. 緒 言

近年, 携帯電話, パーソナルコンピュータ, ワープロなどの電子機械の国内生産額の伸びは急速であり, 1996年にはついにわが国産業のトップの座を占めていた自動車等の輸送機械の生産額を追い抜くまでになった。電子機械の主要部分は電子デバイスである。デバイスの作成はプラズマを用いて行われる。すなわちシリコンウェハ上に薄い膜をたい積させるCVDやスパッタリングの技術と, たい積された膜を微細加工するエッチング技術がおもなものであるが, これらはすべてプラズマを用いて行われている。そこでこれらのプラズマを用いた材料処理の技術は, 総称してプラズマプロセスまたは材料プロセスと呼ばれている。プラズマプロセスは, いまやわが国の基幹産業に成長した電子機械工業を支える基盤技術である。

半導体チップ, 半導体製造用プラズマ装置, コンピュータ等の電子機器の市場では, 日米がつねに激しくシェア争いを繰返しており, より高性能の製品を生産するために, 両国政府も産業界もプラズマプロセスの研究推進に力を注いでいる。例えば米国政府主導の研究組合SEMATECHが10年ほど前に発足し, この組織が着実に力をつけてきたことから, 数年前にはわが国の技術レベルを追い抜くまでになり, 日本のシェアは低下してきている。このことに気づいた日本政府も数年前に研究組合ASET(超先端電子技術開発機構)を発足させたが, 米国優位の現状は変わっていない。

さてプラズマプロセスの研究はほとんどが実験的研究であり, わが国ではおもに応用物理学会にその研究成果が発表されている。しかしその成果を見ると, 機械工学的な視点を取り入れて研究を進めたほうがよいと思われることが多々ある。例えば最近話題となっているダマシンというデバイス研磨技術も, 機械工学の技術者がデバイス開発の最先端現場に配置されていたなら, もっと早く気づいていたであろうと思われる。わが国のプラズマプロセス研究における悪戦苦闘ぶりを見ると, なぜ機械学会はこの分野に強力な援軍を送らないのかと, 地団太を踏む思いである。すなわち機械学会会員の流体力学や熱工学さらには材料力学の分野に対する研究能力が, 材料プロセスの研究に大いに役立つのである。このことを念頭に置き, 流体力学部門では, 1997年開催の機械学会百年記念国際流体力学会議の特別講演者として, カリフォルニア大学バークレー校のD. Graves教授を招待した。同氏の話題はプラズマ装置の中における電子, イオンの生成や反応に関する先進的なものであったが, 氏の講演室では聴衆はまばらであった。一方, 機械学会の伝統的な研究分野である「乱流」や「流体機械」に関する特別講演の室では, ほぼ満席に近い状態であった。学会という組織は, つねに新しい分野に目を向け, 若手会員に次々に魅力的な研究メニューを提供する存在でありたい。

本研究展望では, 材料プロセスを念頭に置いたプラズマと希薄気体流に関する最近の研究について紹介する。半導体の製造はますます低圧下で行われるようになってきており, これらの条件にも十分適用できるのは, 「粒子モデル」を用いた研究である。流れにマクロな保存則を適用して解析する「流体モデル」

* 原稿受付 1998年7月24日。

^{*1} 正員, 東北大学流体科学研究所 (☎980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)。

は、ガス圧力が 10 Pa 以上でないと成立しない。また流体モデルでは、ウェハに入射する粒子の速度分布関数のような、表面反応の解析に必要なデータを得ることは、原理的に不可能である。これに対し、「粒子モデル」を用いた解析では、電子・イオン・ラジカル・分子などの運動と衝突を、ボルツマン方程式と電磁場のマクスウェル方程式を基礎式として解析していく。したがっていかなる低圧下、例えば電子サイクロトロン共鳴プラズマ装置のように、ガス圧力が 0.1 Pa 程度であっても成立し、さらに電子やイオンの速度分布関数も求めることができる。最近問題になっているデバイスのシェーディングダメージなどの難問は、速度分布関数を抜きにしては議論さえできないであろう。「粒子モデル」には計算負荷が大きいという欠点があるが、信頼性が高くまた「流体モデル」では得られないデータが得られるので、この欠点には目をつぶらざるをえない。さらに最近、メモリーが 2 Gbyte、処理能力はスーパーコンピュータ並みという格安のスーパーパーソナルコンピュータが登場してきたので、「粒子モデル」の将来は明るい。

2. 粒子モデルの概要

プラズマ装置の中で起こっている現象は、大別すると三つある。すなわちプラズマの生成と維持、ガスの流れ、およびウェハ面での表面反応である。これらの現象は互いに連成している。しかしこれまでに発表されたプラズマ解析では、ガス流れを無視したものがほとんどである。プラズマとガス流れを同時に扱えない理由は、両者のタイムスケールが大きく異なることにある。例えば、電子の運動を計算するタイムステップは 10^{-10} s、イオンは 10^{-8} s、ガス分子は 10^{-6} s のオーダーである。したがって電子とイオンは同時に扱うのが、分子は別個に扱わざるをえない。まずプラズマ解析について述べる。

2・1 PIC 法⁽¹⁾ 粒子モデルではプラズマを Particle-in-Cell (PIC) 法で扱う。荷電粒子は電磁場から力を受けて運動しているが、逆に電磁場は荷電粒子の空間分布によって決まる。すなわち粒子は自己の形成する場の中で運動するので、運動と場は連成している。連成関係に矛盾が生じないように、運動方程式と場の方程式を交互に解く。これが PIC 法である。粒子は運動中にガス分子と衝突する。例えば、アルゴンプラズマでは

を考える。式(1・a)は弾性衝突、式(1・b)は電子励起、式(1・c)は電離、式(2・a)はイオンの弾性衝突、式(2・b)は電荷交換である。電子励起された Ar^* の状態は衝突断面積がわかっているものだけでも 25 種ある。例えば式(1・c)を取り上げると、電子のタイムステップ Δt_e の間にこの反応が起こる確率 P_{iz} は

$$P_{iz} = N_A v \sigma_{iz} \Delta t_e$$

で与えられる。ここに N_A は Ar の数密度、 v は電子

Fig.1 Flow chart of PIC/MC simulation

Fig.2 Electron and ion densities

Fig.3 Electric field

の速度, σ_{iz} は電離断面積で電子の運動エネルギー $mv^2/2$ の関数である。どの形態の衝突が起こるか、もし起こるなら衝突後の電子の速度ベクトルがどうなるかは、モンテカルロ (MC) 法を用いて決める。そこでプラズマの粒子シミュレーション法を PIC/MC 法という。この方法のフローチャートを図 1 に示す。 E は電界である。

スパッタリングでは直流放電がよく使われるが、図 2, 3 は PIC/MC 法を用いて直流放電を解析したものである⁽²⁾。電極間は 40 mm, Ar の圧力 p は 42 mTorr である。また n_i はイオン数密度, n_e は電子数密度, E は電界, ϕ_c は陰極に印加した電圧である。 ϕ_c によってプラズマ構造は大きく変わる。 $x=0$ に位置する陰極付近では n_i が n_e よりわずかに大きく、イオンシース (イオンが電子より多く、これにより強い電界が発生している壁付近の領域) が見られる。PIC/MC 法の威力は、シースも含めてプラズマが自動的に形成されることにあろう。

2.2 DSMC 法⁽³⁾ プラズマ装置の中は中間流 (クヌッセン数で 0.1~1) になっているので、ボルツマン方程式の確率解法である DSMC 法でガス流れを解析する。イオンの速度はガス分子の 100 倍程度なので、少し無理をすれば、イオンとガス分子を同時に扱うことも可能である。エッチング装置の中には供給されたガス分子のほかに、電子衝突で発生したイオンや中性ラジカルも存在する。これらをすべて DSMC 法で扱う。この結果、ウェハに入射するラジカルの数流束や速度分布関数を求めることができるので、これらを用いてエッチングの進行を解析できる。もっともエッチングはラジカルだけで説明できるとは限らない。通常、基板にバイアス電圧を印加してエッチングを行うので、いわゆるイオンアシストの条件下で表面反応が進むことになり、このアシスト下では、供給ガス分子によるエッチングも進行することがある。

3. 高周波放電プラズマ

エッチングや CVD では、13.56 MHz の高周波放電がおもに用いられている。このような場合も PIC/MC 法でプラズマ構造を解析できる。陽極はアースされ、陰極には $V_{rf} \sin 2\pi ft$ の電圧が印加されている。 V_{rf} は電圧振幅, t は時間, $f=13.56$ MHz である。アルミニウムや多結晶シリコンのエッチングに使われる塩素プラズマについて考えよう。プラズマは $e, Cl^-, Cl_2^+, Cl_2, Cl$ から成る。考慮すべき反応は

である。これらは上から順に、弾性衝突[式(3・a)], 振動励起[式(3・b)], 電子励起[式(3・c)], 解離[式(3・d)], 電離[式(3・e)], 電子付着[式(3・f)], 弾性衝突[式(4・a)], 弾性衝突[式(4・b)], 電荷交換[式(4・c)], 電荷中和[式(4・d)]である。式(4・d)を除き電子やイオンの衝突相手は Cl_2 としている。これは、平行平板電極の高周波放電ではガス Cl_2 の圧力が高く, Cl_2 の数密度が e, Cl_2^+, Cl^-, Cl の数密度よりけた違いに大きいからである。なお式(4・d)は負イオンの消滅過程であり、これを無視すると負イオンがバルクプラズマ中で増加し続け、解は破たんする。

3.1 連続放電⁽⁴⁾ 電子は軽いので電場の時間変化に敏感に反応する。したがって電子密度 n_e は電極からの距離 z のほか、時間 t にも依存する。これに対しイオンは重いので慣性が大きく時間変調を受けない。図 4 に n_e の時空間分布を示す。図 5 は Cl^- の数密度 n_n である。 Cl_2^+ の数密度は、シースでわずかな差はあるものの、バルクでは Cl^- の数密度に一致す

Fig. 4 Electron density in one rf period T

Fig. 5 Cl^- density in one rf period T

る。計算条件は、電極間距離 $D=25.4$ mm, $V_{rf}=120$ V, Cl_2 の圧力 50 mTorr である。ただし 1 mTorr = 0.133 Pa。図 4 と図 5 を比較すると、 n_e が n_n よりけた違いに小さいことがわかる。つまり Cl^- は電子の役割を代行している。これは塩素のような電氣的負性ガスのプラズマが示す重要な性質である。

3・2 パルス放電⁽⁴⁾ 酸化膜のエッチングでは、エッチング中に微細パターンの底部に正イオンがたい積する。パターンはアースされた単結晶シリコン基盤の上に乗っているの、パターン底部の酸化膜にはたい積した正イオンによる強い電場が発生する。この電場により膜の絶縁破壊が起こる。これをダメージと呼んでいる。エッチング中のデバイスをダメージから守るには、たい積している正電荷を負イオンか電子で中和する必要がある。このためには、入力している高周波電力を 10~100 μs の間隔でオン・オフすればよい。このような時間変調した電力投入方式はパルス放電と簡単に呼ばれている。

オフにした状態のプラズマをアフタグローと呼ぶ。アフタグローの中では電子の運動エネルギーは急速に低下する。そのような低速電子に対しては電子付着反応[式(3・f)]が起こりやすいので、負イオン Cl^- は電源をオフにすると増加しはじめる。この負イオンを基盤に正のバイアス電位を印加して引き込めば、原理的にはダメージは避けられる。

3・1 節の連続放電をオフにしたときの電子付着レート R_a の空間分布を図 6 に示す。 $D=25.4$ mm は電極間距離である。アフタグローの中ではいったん R_a が増加してから減少するのがわかる。

3・3 CF_4 のプラズマ⁽⁵⁾ 酸化膜のエッチングでは CF_4 , CHF_3 , さらに最近では C_4F_8 が用いられる。電子衝突断面積が知られている CF_4 について考えよう。電子と CF_4 の衝突によって CF_4 が振動励起されるほか、正イオン CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ , C^+ , 負イオン F^- , CF_3^- , さらに中性ラジカルが発生する。一方、これらのイオンと CF_4 の衝突によって中性ラジカル CF_3 ,

CF_2 , F , C および分子 F_2 が発生する。イオン-分子反応を RRK 理論で扱い、この複雑なプラズマの構造が初めて見えてきた。電極間距離 $D=25.4$ mm, $V_{rf}=200$ V, CF_4 の圧力 200 mTorr, 二次電子放出係数 0.1 の結果を見てみよう。図 7 は電子密度がシースで時間変調を受けているようすを示す。 $\omega=2\pi f$ である。図 8 はおもなイオンと電子の時間平均密度である。このプラズマを構成するおもなイオンは CF_3^+ , F^- , CF_3^- , であることがわかる。電子密度はこの場合も負イオン密度より 1 けた小さい。

3・4 エッチングの DSMC 解析⁽⁶⁾ 3・1 節のプラズマ解析のデータをもとにシリコンウェハのエッチング速度を求めてみる。図 9 のエッチング装置について考えよう。ウェハ口径は 12 in とする。上部電極に高周波電力が投入されている。塩素ガスは、ウェハ真上のウェハと同口径のシャワーヘッドから一様に供給さ

Fig. 7 Electron density at four phases of one rf period

Fig. 8 Time-averaged densities of CF_3^+ , F^- , CF_3^- , and electron

Fig. 6 Electron attachment rate R_a ($h=0.74 \mu\text{s}$)

Fig. 9 Parallel plate rf etcher ($r_w=152.4$ mm, $r_s=203.2$ mm, $r_c=254.0$ mm, $d=h_1=h_2=25.4$ mm)

れるものとする。排気は基板(直径 16 in)と真空容器(内径 20 in)の間の環状領域の出口に真空ポンプを接続して行う。流れもプラズマも軸対称構造をもつが、ここでは 3・1 節の結果を用いるためプラズマは z 方向に一次元とする。ウェハ面では

によって Si のエッチングが進むと考える。ウェハ上に飛来する Cl と Cl_2 はエッチングの担い手であるのでエッチャントと呼ばれる。エッチング速度を求めるには、Cl と Cl_2 の数流束が必要である。 Cl_2 の数流束はプラズマ解析から得られている。Cl の数流束は、装

Fig. 10 Etch rate distribution on the wafer

Fig. 11 Number density of Cl

Fig. 12 Number density of SiCl_2

置内での Cl の流れを DSMC 法で解析して求める。そのためには、まず Cl が空間の各部で発生する頻度(個/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}$)がいる。このためには、プラズマ解析で衝突[式(3・d), (3・f), (4・d)]の頻度を求めておけばよい。発生した Cl は、Cl-Cl, Cl- Cl_2 , Cl-Si Cl_2 間で衝突を繰返しながら流れに乗ってウェハにやってくる。すなわち Cl のほか、 Cl_2 と Si Cl_2 の流れも同時に DSMC 法で解析することになる。図 10 はウェハ面内でのエッチング速度の分布を示す。図 10 の sccm は広く用いられている流量の単位で、1 sccm は、標準状態(0°C , 1 atm)換算で $1\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量を表す。 Cl_2 の圧力を 50 mTorr に固定して考えると、 Cl_2 の流量が大のときエッチング速度の分布の一様性はよくなる。ウェハの外周付近でエッチング速度が急上昇するのは、ウェハで覆われていない電極の環状の領域(半径 $r=6\sim 8$ in)から Cl が半径方向内向きに拡散してくるからである。図 11 は Cl の数密度の空間分布を示しており、 $r=6\sim 8$ in の領域に大きな密度こう配があることを示している。図 11 は Cl_2 の流量が 600 sccm の場合である。図 12 は表面反応による生成物 Si Cl_2 の数密度分布を示している。ウェハ面で Si Cl_2 がどんどん発生するので、ここで Si Cl_2 の数密度は最大となる。

4. 誘導結合プラズマ

これまで述べてきた平行平板電極の間に発生した高周波プラズマは、電気回路として見ると静電容量(と抵抗)の性質をもつので、容量結合プラズマと呼ばれる。このようなプラズマでは、ウェハに入射してくる正イオンの運動エネルギーを制御できないので、エッチング速度の制御が困難である。これに比し、図 13 に示す誘導結合プラズマ装置は、プラズマの発生部が基板から離れており、また基板電位を独立に制御できることから、ウェハに入射してくるイオンのエネルギーを制御することができる。この装置は強い磁場を必

Fig. 13 Model of inductively coupled plasma reactor

(a)

(b)

(c)

Fig. 14 Partial pressures at 1 000 sccm

要とする ECR 装置に比べて安価なため、今後ますます普及することになる。図 13 は装置模型であるが、これによって誘導結合プラズマ装置の原理を理解できよう。図 13 で上部の小円筒は石英ガラスでできており、ここがプラズマ発生部である。小円筒の外周にコイルを巻き 13.56 MHz の高周波電流を流すと、アンペアの法則により軸方向に交番磁場が発生する。今度はファラデーの電磁誘導法則により、交番磁場による円周方向の交变电場がプラズマ中に発生する。この電場により電子は円周方向に加速され運動エネルギーが増加するので電離が促進される。これが誘導結合プラズマ装置の放電維持機構である。ここでは塩素プラズマを考える。ガス Cl_2 は小円筒上部端面の小孔群からシャワー状に供給されるものとする。小円筒の内部で

Fig. 15 Etch rate distribution on the wafer

Fig. 16 Flow patterns at 1 000 sccm

は式 (3), (4) の各反応が起こり, e , Cl_2 , Cl^- , Cl などが発生する。これらは下部の大円筒の空間(拡散室)へ拡散していき、ウェハ台上の、例えばシリコンをエッチングする。反応生成物 SiCl_2 や反応に使われなかったガス種はウェハ台と拡散室内壁の間の環状領域を通り、真空ポンプによって排気される。プラズマの発生を PIC/MC 法で解析し、中性種 Cl_2 , Cl , SiCl_2 の流れを DSMC 法で解析した例を示す⁽⁷⁾。コイル電流 7 A, コイル巻数 15 回/m, 小円筒内での平均電子密度 $10^{16}/\text{m}^3$ の場合である。大円筒の上部端におけるガスの全圧を 0.478 Pa に固定し、シャワーヘッドから流入する Cl_2 の流量が Si のエッチング速度に及ぼす影響を調べた。図 14(a)~(c) は流量が 1 000 sccm のときの Cl_2 , Cl , SiCl_2 の分圧を示す。Cl を消費するウェハ ($z=0.05$ m, $r=0\sim0.15$ m) 近傍で Cl の分圧は急激に低下し、プラズマ発生室 ($z=0.35\sim0.55$ m) では分圧が高いことがわかる。図 15 はエッチング速度を示す。全圧一定の条件下では、 Cl_2 の供給量を増すとエッチング速度は上昇する。これは Cl のウェハ面への数流束が増すからである。図 16(a)~(c) は 1 000 sccm での Cl_2 , Cl , SiCl_2 の流れを示す。拡散室に渦が形成されている。また成分ごとに流れは異なってい

る。これは通常の流体力学からは得られない結果である。なお渦の中心付近の流体要素は無限時間拡散室に滞在することになる。これは例えば、 SiCl_2 のクラスターがどんどん成長する機会を与えることであり、微粒子の発生につながり危険である。

5. 結 言

電子機械産業がわが国のトップ産業の座を占めるに至った昨今、高性能の半導体製造装置を短期間に低コストで開発することは、わが国にとってきわめて重要である。このためには、かつて原子力の開発研究でシミュレーションが大きな役割を果たしたように、プラズマ装置の設計・開発をシミュレーションによって行えるようにしなければならない。ここでは著者の研究室で行ってきた粒子モデルを用いた研究の現状について述べたが、闇夜のかなたに見えるゴールの光はまだ小さい。米国ではイリノイ大学、カリフォルニア大学、ヒューストン大学、NASA エームズのグループなどが、流体モデルを用いたプラズマ装置内のプラズマと流れのシミュレーション研究に精力的に取り組み、これらの研究成果が、高性能プラズマ装置の開発におけ

る米国優位の現状の一因になっている。わが国では東北大学、慶応大学、北海道大学、岩手大学、岡山大学などでシミュレーション研究が行われているものの、まだまだ研究者が不足している。流れ、熱、材料の分野におけるシミュレーション研究では、世界的な水準の研究者を擁している機械学会の出番ではないだろうか。

文 献

- (1) Birdsall, C. K., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19** 2 (1991), 65-85.
- (2) Serikov, V. V. and Nanbu, K., *J. Appl. Phys.*, **82**-12 (1997), 5948-5957.
- (3) 日本機械学会編, 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, (1996), 76-127.
- (4) Nanbu, K. and Nakagome, T., *Proc. 15th Symp. Plasma Process.*, (1998), 366-369.
- (5) Denpoh, K. and Nanbu, K., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**-3 (1998), 1201-1206.
- (6) Nanbu, K., Suetani, M. and Kondo, S., *Proc. 15th Symp. Plasma Process.*, (1998), 554-557.
- (7) Nanbu, K., Morimoto, T. and Suetani, M., *Proc. 15th Symp. Plasma Process.*, (1998), 494-497.