大気圧プラズマを用いたシリコン酸化膜の高速加工

高 島 成 剛^a, 堀 勝^b

^a(財)名古屋都市産業振興公社 プラズマ技術産業応用センター(〒463-0003 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268-1)

^b名古屋大学 大学院工学研究科(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Ultrahigh Speed Etching of Silicon Dioxide Using Microwave Excited Non-equilibrium Atmospheric Pressure Plasma

Seigo TAKASHIMA^a and Masaru HORI^b

^aPlasma Center for Industrial Applications(PLACIA), Nagoya Urban Industries Promotion Corporation(2268-1, Anagahora, Shimo-shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi, Aichi 463-0003)

^bGraduate School of Engineering, Nagoya University(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi Aichi 464-8603)

Keywords : Non-equilibrium Atmospheric Pressure Plasma, Microwave, Silicon Dioxide, Etching, Plasma Diagnostics

1. はじめに

エレクトロニクスの分野をはじめ、プラズマを用いた表面処理技術は、さまざまな産業に広く浸透し、用いられている。しかし、大規模半導体集積回路(ULSI)、薄膜トランジスタ(TFT)、太陽電池、微小電気機械システム(MEMS: Micro Electro Mechanical System)などのプラズマを用いた製造プロセスにおいては、その50%以上は真空または反応性ガス雰囲気中で処理を行っている。そのために、設備が複雑化するとともに、設備投資に莫大な費用を要する。また、真空排気・大気開放などの工程は、処理内容によっては、プラズマ処理の時間よりも長い場合があり、製造コストを引き上げる深刻な問題となっている。

また、これら半導体デバイス製造においては、超高速で材料を加工するプロセス技術が必要になってきている。特に、MEMSやバイオナノテクノロジーなどの分野において、厚さ数 μm 以上のシリコン酸化膜の高速エッチングが必要になっている。このようなエッチングは、現在、ULSI製造と同様に低圧高密度プラズマを用いて行われているが、フルオロカーボンガスなどを用いた場合エッチング速度は最大で $1\mu\text{m}/\text{min}$ 程度であり、さらなる高速のエッチングプロセスが強く望まれている。高速エッチングを実現するためには、従来のプラズマをブレイクスルーする新しいプロセスの創成が必要である。

上記のような問題を解決する手段として、近年、大気圧プラズマプロセスが注目され、研究・開発が盛んに行われ、一部は実用化(製造プロセスへの導入)がなされている。大気圧プラズマは真空容器や排気装置などの高額な真空装置を必要としない、もしくは簡素化することが可能であり、設備投資が少なく、また、真空排気・大気開放工程が省けることからプロセス時間の短縮ができ、低コスト化などに非常に有利である。また、低圧プロセスと比較し、原料ガス分子の量が多

いため、非常に高密度のプラズマの生成が可能であり、高速処理プロセスが期待される。ここでいう高密度化とは電子密度のみならず、プロセスを決定付けるラジカル密度も含まれる。さらに、溶液の導入が可能であり、低圧プロセスとは異なるドライとウェット反応の融合による新しいプラズマプロセスの創成が期待できる。

しかしながら、大気圧プラズマはガス温度が高くなり、熱平衡状態となり、アーク放電に移行してしまう。このような熱平衡プラズマでは、ガス温度と電子温度が平衡状態になるため、ガス温度は数千度以上となり、処理対象物の変質や熔融を引き起こし、任意の材料への表面処理ができない。そこで、低圧プラズマで用いられるような熱非平衡プラズマを大気圧下で生成する必要がある。非平衡プラズマはガス温度が電子温度よりも十分低いプラズマであるため、熱化学的手法では不可能な化学反応制御(ラジカルの反応制御)が実現できる特徴を持つ。非平衡大気圧プラズマを生成する方法は大きく2つある。

①放電がアーク放電に移行するのを防ぐために、供給電力をパルス状にして間欠的に放電を生成したり、電極に誘電体を使用したりすることで短時間に広い圧力範囲で非平衡大気圧プラズマを生成する^{1),2)}。

②プラズマの放電領域を微小な空間(マイクロギャップやマイクロホロー構造)にすることにより、ガス温度は中性粒子が放電中の電子と多数回衝突することにより上昇するが、プラズマの放電領域を微小な空間にすることによって、中性粒子が温度上昇する前に粒子のエネルギーが冷却された壁などへ拡散し、ガス温度上昇を防ぐことによって非平衡プラズマを生成する^{3),4)}。

上記を鑑み、我々は、シリコン酸化膜の超高速加工を実現するため、従来の非平衡大気圧プラズマのプラズマ密度を凌ぐプラズマ生成手法としてマイクロギャップ構造の連続放電マイクロ波励起非平衡大気圧高密度プラズマを開発した。ま

た、本プラズマ源を用い、ドライとウェットの特性を融合させた新しい物理化学を活用した新規プロセス技術の創成することで、シリコン酸化膜の数 $\mu\text{m}/\text{min}$ のエッチングプロセスを実現した^{5)~7)}。He, NF_3 , H_2O のガス系で、シリコン酸化膜のエッチング速度 14 $\mu\text{m}/\text{min}$ の超高速エッチングに成功した。さらに、シリコンはほとんどエッチングされず、選択比 200 以上の結果を得た。

他方、ULSI 製造等で用いられている低圧プラズマプロセスにおいては、次世代のプラズマプロセスの開発のため、『プラズマナノ科学』の構築が進められている。これは、これまでプラズマをブラックボックスとして扱い、圧力やガス組成、電力などの“プラズマ外部パラメータ”を変えることで試行錯誤的に行われてきたプロセス開発を、プロセスを決定付けるラジカルやイオン(組成や量、それらのエネルギー)などの“プラズマ内部パラメータ”でプロセス特性をまとめるという新しい学術分野である^{8)~10)}。当然、非平衡大気圧プラズマにおいても同様の科学の構築が必要不可欠である。特に、大気圧プロセスは、低圧プロセスと比較し、プロセス雰囲気での粒子の相互作用が増えるため、その科学の構築は、非常に難しいものと推察される。このような観点から本研究では、シリコン酸化膜の高速プロセスの開発のみならず、その科学の解明のため、発光分光分析やフーリエ変換赤外吸収分光法(FT-IR)計測による気相診断も行った。

2. 連続放電マイクロ波励起非平衡大気圧プラズマ源

高密度プラズマを生成し、高速表面加工を実現するため考案した連続放電マイクロ波励起非平衡大気圧プラズマ源の概略図を図 1 (a) に示す。先端部がナイフエッジの形状をした

図 1 連続放電マイクロ波励起非平衡大気圧プラズマ源の(a)概略図と(b)写真

2つの電極をギャップ幅 0.2mm で配置したスリット電極に、周波数 2.45GHz のマイクロ波を導入し、ギャップ間に電界を集中させ、高密度のスリット状非平衡大気圧プラズマを生成する。スリットの幅は、60mm である。また、ガスはスリット上部から下部の方向に流した。スリット状非平衡大気圧プラズマの様子を図 1 (b) に示す。放電条件は、圧力 1 気圧、マイクロ波電力は 500W である。また、He ガスにより生成した非平衡大気圧プラズマの波長 300nm から 800nm までの発光分光スペクトルを図 2 に示す。放電条件は圧力 1 気圧、マイクロ波電力 500W, He 流量 16L/min である。He 原子に起因する波長 388.9, 447.1, 501.5, 587.6, 667.8, 706.6nm のスペクトルが確認された。また、OH ラジカルと H 原子のスペクトルも観測され、これは反応容器内の残留水分に起因するものと考えられる。

また、プラズマ源の電子密度を水素のバルマーβ線(Balmer Beta: H_β , 波長 486.13nm)のシュタルク拡がりから見積もった¹¹⁾。計測に用いた分光器は、焦点距離 75cm, 回折格子 2400 本/mm, 分解能 0.01nm である。図 3 に、 H_β 線の発光プロファイルを示す。マイクロ波電力は 500W, 圧力は 1 気圧,

図 2 He ガスにより生成した非平衡大気圧プラズマの発光分光スペクトル

図 3 連続マイクロ波励起非平衡大気圧プラズマにおける H_β 線の発光プロファイル

He ガス流量 16L/min である。図 3 のシュタルク幅(半値全幅)より、電子密度を算出したところ、約 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ であった。この電子密度は、通常用いられている低圧非平衡高密度プラズマと比較して 4 桁程度、従来の非平衡大気圧プラズマである誘電体バリア放電と比較して 2 桁程度ほど高い。

3. 実験装置

図 4 に連続マイクロ波励起非平衡大気圧プラズマ源をシリコン酸化膜エッチングに適用した反応装置の概略図を示す。反応装置は、①マイクロ波電源およびマイクロ波導波管、②2項で示した連続マイクロ波励起非平衡大気圧プラズマ源、③回転機構と冷却機構を備えているサンプルホルダー、④H₂O をバブリングするシステムを備えたガス導入ライン、⑤排気ポンプとしてダイヤフラム型真空ポンプから構成されている。

2.45GHz の連続マイクロ波はチャンバー上部より石英窓を介してチャンバー内へ導入し、ナイフエッジ形状のスリット電極に導入される。電極の下流部にシリコン酸化膜(BPSG)基板を設置してエッチングを行った。チャンバー内圧力 1 気圧、マイクロ波パワー 500 W、ガスは He と NF₃ を用いた。He をキャリアガスとして用いて、H₂O をバブリングによってチャンバー内に導入した。また、H₂O の流量は、露点計を用いて見積もった。これらのガスは、マスフローコントローラを通して導入され、同量を下部から排気ポンプで引くことで、チャンバー内部を大気圧(1 気圧)に保った。

また、エッチングメカニズムの解明のため、チャンバー側面のビューポートに KBr 窓を対向に設置して、スリット電極とサンプルホルダー間のフーリエ変換赤外吸収分光計測を (FT-IR) 行った。また、石英ビューポートより、He、NF₃、H₂O プラズマ中の発光分光測定を行った。

4. 結 果

図 5 にシリコン酸化膜(BPSG)エッチング速度の NF₃ ガス流量依存性を示す。H₂O は、He をキャリアガスとしてバブ

リングにより供給した。H₂O の流量は、露点計測から見積もり、He 流量が 8L/min、16L/min のとき、それぞれ 196sccm、392sccm であった。また、電極とサンプルの距離は 5mm、マイクロ波電力は 500W とした。H₂O 流量が 392sccm の場合、シリコン酸化膜のエッチング速度は、NF₃ ガス流量の増加とともに増加した。NF₃ ガス流量 250sccm において、エッチング速度 14 $\mu\text{m}/\text{min}$ という超高速エッチングが実現された。従来の低圧高密度プラズマにおけるシリコン酸化膜エッチング速度は、1 $\mu\text{m}/\text{min}$ であり、従来技術を 1 桁以上上回るプロセス特性である。他方、H₂O 流量が 196sccm の場合のシリコン酸化膜エッチング速度特性は、NF₃ ガス流量の増加とともに増加し、NF₃ ガス流量 100sccm で飽和する結果となった。この結果は、シリコン酸化膜のエッチング速度が NF₃ 分子と H₂O 分子の量のバランスで決まることを示している。

図 6 に、シリコン酸化膜エッチング速度の電極・基板間距離 d 依存性を示す。マイクロ波電力は 500W、圧力は 1 気圧である。また、NF₃ ガス流量は 30sccm、H₂O 流量は 196sccm

図 5 シリコン酸化膜エッチング速度の NF₃ ガス流量依存性

図 4 連続マイクロ波励起非平衡大気圧プラズマ反応装置の概略図

であった。距離 d が 5mm よりも大きい場合、シリコン酸化膜のエッチング速度は距離 d の増加にともない、徐々に減少した。しかし、距離 d が 5mm より小さい場合、エッチング速度は距離 d の減少にともない、急激に増加した。距離 d が 2.5mm と 5mm 以上でエッチング機構に違いがあることが考えられる。このエッチング機構の違いをプラズマの分析とエッチング特性(エッチング速度とシリコン酸化膜/シリコン選択比)の比較から解明することを試みた。

プラズマ分析として、ICCD カメラと波長バンドパスフィルタを用いた発光の二次元空間分布計測と、He, H ラジカル, OH ラジカル, F ラジカルおよび O ラジカルの発光分光計測を行った。エッチング機構を示す F ラジカル(波長 704nm)の結果を示す。二次元分布計測や他の粒子の発光分光計測の結果については、参考文献 6) を参考にされたい。図 7 に、F ラジカルの発光強度の電極からの距離依存性を示す。プロセスガスは、 NF_3 と He および H_2O がある場合とない場合である。 H_2O がなく、F ラジカルの発光領域は電極からの距離 4mm まで拡大している。しかしながら、 H_2O がある場合、F ラジカルは距離 2.5mm で消失する。この結果は、F ラジカルの再結合反応による失活が、 H_2O 添加により増進すること

図 6 シリコン酸化膜エッチング速度の電極・基板間距離 d 依存性

図 7 F ラジカル発光強度の電極からの距離依存性

を示している。

さらに、 HF_3 , He, H_2O プラズマ中の解離、再結合を詳細に調査するため、スリット電極とサンプルホルダー間の空間 (5mm) における FT-IR を用いたガス種および密度の計測を行った。907 cm^{-1} 付近に下向きのピーク¹²⁾が確認され、これは NF_3 が解離していることを示唆しており、その解離率は約 60% と見積もられた。また、3800 cm^{-1} ~ 4200 cm^{-1} 付近に HF のピークが確認された¹³⁾。これは、 H_2O と NF_3 プラズマ中での化学反応により HF が生成したと考えられる。HF 密度を、ガス温度を 300 K、吸収プロファイルをフォークトプロファイルと仮定し、4142.8 cm^{-1} (振動回転準位 ($v = 1 \leftarrow 0$)) の HF の吸収率から見積った。シリコン酸化膜エッチング速度と HF 密度の関係を図 8 に示す。計測位置は基板直上、電極から 5mm 下方である。エッチング速度と HF の密度は、線形関係であることが分かる。したがって、電極下方 5mm の距離においては、HF 分子がシリコン酸化膜の高速エッチングに寄与していることが考えられる。

図 9 に、 H_2O ある場合とない場合における電極・基板間距離 d (2.5mm と 5mm) の違いによるシリコンとシリコン酸化膜のエッチング速度を示す。 NF_3 ガス流量は 30sccm, H_2O 流量は 196sccm である。また、マイクロ波電力と圧力は、それぞれ 500W と 1 気圧である。 H_2O がなく、距離が 2.5mm の場合、シリコン酸化膜およびシリコンのエッチング速度はもっとも高いが、シリコン酸化膜/シリコン選択比はもっとも低かった。 H_2O がなく、距離が 5mm の場合は、シリコン酸化膜のエッチング速度がもっとも低く、シリコンのエッチング速度と選択比は、低かった。したがって、 H_2O 無添加の NF_3 プラズマにおいては、主要なエッチャントは F ラジカルであると考えられる。また、 H_2O 添加で距離 2.5mm の場合のシリコン酸化膜とシリコンのエッチング速度は、距離 5mm の場合よりも高かった。しかし、 H_2O がなく、距離 2.5mm におけるシリコン酸化膜とシリコンのエッチング速度は、低かった。さらに、 H_2O 添加、距離 2.5mm における選択比は、 H_2O 添加、距離 5mm における選択比よりも低かった。これらの結果から、 H_2O を添加した場合、距離 5mm においては HF 分子が主要な粒子であるが、距離 2.5mm では F ラジカルも存在していることが分かる。なお、 H_2O 添

図 8 シリコン酸化膜エッチング速度の HF 密度依存性

図9 H₂O がある場合とない場合における電極・基板間距離 d (2.5mm と 5mm) の違いによるシリコンとシリコン酸化膜のエッチング速度

加、距離 5mm におけるシリコン酸化膜／シリコンの選択比は 200 以上という超高選択比が実現できている。

上記の結果から、高速エッチングと高選択比を実現するためには、F ラジカルと HF 分子の密度制御が重要である。具体的には、NF₃ ガス流量、H₂O 流量、そして電極と基板間の距離を制御することで、F ラジカルと HF 分子の密度を制御することができると考えられる。特に、大気圧プラズマでは、平均自由行程が 1μm 以下と非常に小さいためプラズマで生成された粒子が気相における再結合などで反応し、消失する。したがって、高精度なエッチングプロセスを実現するためには、プラズマ生成部と基板との距離を精密に制御することが必要である。

5. まとめ

高密度の非平衡大気圧プラズマを実現するために、特殊なマイクロギャップ構造のスリット電極からなる連続マイクロ

波励起非平衡大気圧プラズマを開発し、本プラズマ源をシリコン酸化膜の超高速エッチングプロセスに適用した。He, NF₃, H₂O のガス系で、シリコン酸化膜のエッチング速度 14 μm/min の超高速エッチングに成功した。さらに、シリコンはほとんどエッチングされず、選択比 200 以上の結果を得た。また、エッチングメカニズムの解明のために、発光分光計測および FT-IR 計測による気相診断を行った。NF₃ プラズマに H₂O を添加することにより F ラジカルの発光が電極近傍に集中したことから、F ラジカルが H₂O からの粒子と再結合したと考えられる。FT-IR の計測より HF の生成が確認され、NF₃ からの F ラジカルと H₂O からの H ラジカルが再結合反応を起こし、HF 分子を生成したことが分かった。また、この HF 密度とエッチング速度の関係から HF 分子がシリコン酸化膜の超高速エッチングに寄与していることが分かった。

(Received March 30, 2009)

文 献

- 1) S.Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara and Y. Kimura ; *J. Phys. D.*, **26**, 889 (1993).
- 2) F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Segur and C. Mayoux ; *J. Appl. Phys.*, **83**, 2950 (1998).
- 3) K. H. Schoenbach, A. El-Habachi, W. Shi and M. Ciocca ; *Plasma Sources Sci., Technol.*, **6**, 468 (1997).
- 4) A. Kono, T. Sugiyama, T. Goto, H. Furuhashi and Y. Uchida ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 238 (2001).
- 5) K. Yamakawa, M. Hori, T. Goto, S. Den, T. Katagiri and H. Kano ; *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 549 (2004).
- 6) K. Yamakawa, M. Hori, T. Goto, S. Den, T. Katagiri and H. Kano ; *J. Appl. Phys.*, **98**, 013301 (2005).
- 7) 山川晃司, 堀 勝 ; 表面技術, **55**, 38 (2004).
- 8) 堀 勝 ; 応用物理, **74**, 1328 (2005).
- 9) M. Hori and T. Goto ; *Plasma Sources Sci. Technol.*, **15**, S74 (2006).
- 10) M. Hori and T. Goto ; *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6657 (2007).
- 11) H. R. Grim ; *Plasma Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York 1964).
- 12) H. Ogawa, T. Arai, M. Yanagisawa, T. Ichiki and Y. Horiike ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5349 (2002).
- 13) M. Saito, Y. Kataoka, T. Homma and T. Nagatomo ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4630 (2000).