半導体工業におけるガスプラズマの応用

Application of Gasplasma to Semiconductor Industry

松 沢 昭 生*

Akio Matsuzawa

ガスプラズマ中の化学反応を利用した薄膜の形成法と、パターニングのためのエッチング法が、新しい、公害のないプロセスとして登場した。各種方法の原理と特徴、装置および応用について解説する。

1. はじめに

ガスプラズマを利用して、化合物を生成または分解する技術がある。この中で起こっている現象は、最近プラズマ化学¹⁾と呼ばれ、研究が盛んに行なわれている。まだそのメカニズムは十分にわかっていない。

この技術は、IC製造プロセスの中で、金属または絶縁膜をウエハー上に形成することと、パターニングのためそれらをエッチングすることに使われる。それらについて概説する。

2. プラズマを応用した成膜方法

半導体デバイスにおける誘電体膜は重要な構成要素である。その性質は素子の電気的特性を左右する。膜の形成法には種々あるが、それぞれ特徴を持つので、方式の選択は使用目的によって異なってくる。

プラズマを応用した代表的な薄膜形成法に、プラズマCVD^{注1)}とプラズマ酸化^{注2)}の二種ある。

2-1 PCVD

高周波で励起された気体の反応により、酸化物や窒化物を基板上に析出させる方法である。

(1) 原理と特徴

10⁻⁸～数 Torr の気体の放電で作られるプラズマ中には、原子、分子、原子と分子のイオンおよび電子などが含まれている。全体として電気的中性が保たれている。電場中の自由電子は、エネルギーを電場から受けて高エネルギーとなり、中性の原子、分子と衝突して、そのエネルギーをそれらに与える。これにより、不安定種、ラジカルおよびイオンを含む多くの新しい種が形成される。これらの

注1) Plasma (enhanced) chemical vapor deposition と呼ばれる。本文では PCVD と略す。

注2) Plasma oxidation または Plasma anodization と呼ばれる。

* 日本真空技術(株)・超材料研究所、第三事業部
〒289-12 千葉県山武郡山武町横田523
☎04758(9) 0131

* Ulvac Corporation Institute for Super Material
523, Yokota, Yamatake-cho Yamatake-gun,
Chiba 289-12

表1 プラズマCVD法と従来法の比較

従 来 法		新しい方法
GaAs 酸化膜	陽極酸化 酒石酸, プロピレングリコール 室温	プラズマ酸化 O_2 <150°C
	高温酸化 O_2 ~500°C	
SiO ₂	高温熱酸化 O_2 , $O_2 + H_2O$ 1000~1200°C	プラズマ酸化 O_2 ~500°C
		プラズマCVD $SiH_4 + O_2$ ~250°C
Si ₃ N ₄	CVD(大気圧) $SiH_4 + NH_4Cl$ $SiH_4 + NH_3$ ~500°C	プラズマCVD $SiH_4 + N_2$ $SiH_4 + NH_3$ ~350°C
	CVD(減圧) $SiH_4 + NH_3$ 600~1000°C	

生成物は、化学的にすべて活性であるため、通常起こり得ない低い濃度で反応が進行する。表1にPCVD法と従来法との比較を示す。

PCVD法のもつ最も大きな特徴は、低温で膜が形成できることである。通常のCVDは反応を起こすために、1,000°Cの高温を必要とするのに対し、この方法では摂氏数百度でよい。また、ピンホールの少ない緻密で良質な膜が得られる。ICの最終パッシベーション注3)工程は熱的に損傷を起こしやすいので、低温で膜形成できるPCVDが使われる理由である。

(2) 装置

反応性気体の励起は、一般に高周波で行なわれる。高周波電力の供給と、電極配置の仕

注3) Passivation; パターンの形成が終わり、最終的な保護膜(湿気、ナトリウムイオンなどに対して)をつけること。第二次パッシベーションとも呼ぶ。

注4) 普通2枚の平板(円または矩形)を平行に対向したものが多い。(二極)平行平板式またはパラレルプレート式とも呼ばれる。

図1 平行平板型プラズマCVD (AM社)

方から誘導結合と容量結合型注4) (図5参照)の二種ある。

(i) 容量結合式

図1に容量結合型²⁾の装置の一例を示す。真空容器の中に高周波電極と基板を乗せた基板電極が対向し配置されている。反応性ガスは基板電極の中心から噴出し、電極間を周辺に向かって流れる注5)。50kHzの高周波電力が加えられ、ガスが励起される。基板は~350°Cに加熱される。電極は分布を良くするため回転される。反応系圧力は、0.2Torr程度である。

この装置で、シラン(SiH_4)とアンモニアの混合ガスを用いて、シリコンウエハー上に200~400Å/minの速さで窒化シリコン($SiHx$)注6)が析出できる。分布は±5%以内、屈折率は2.1付近および処理能力は3"ウエハー28枚/バッチである。

(ii) 誘導結合方式

コイル方式は膜の分布がよくない欠点を持つが、構造が簡単であることから、プラズマエッチングによく使われる。5個の反応管を持ったプラズマ $SiNx$ 膜の生成装置³⁾を図2に示す。

注5) このような流し方をラジアル・フローと呼んでいる。

注6) 一般に化学量論的に Si_3N_4 が得られないので $SiNx$ と表わす。PCVDではSiの多いものが得られる。

①カセット(送り), ②ロードロックバルブ, ③ N_2 吹付け, ④コイルランプ(ウェハーのプリヒート)
⑤真空チャック, ⑥RFコイル, ⑦反応ガス, ⑧石英製反応管, ⑨ヒーター, ⑩ペロース, ⑪チャン
バ, ⑫アンロードロックバルブ, ⑬カセット(受け), ⑭ウェハガイド, ⑮メインチャンパポンプ

図2 誘導型プラズマCVD装置

この装置はウェハーからウェハーへと自動的に処理できる自動制御、インライン式のものである。ウェハーはカセットから1枚宛ロードロック室を通り、反応室に送られる。各反応管の頂点から反応性ガスが流され、13.56 MHzの高周波で励起される。移動台上のウェハーは、振動により各反応管の直下まで間欠的に送られる。全ての堆積が終わった後は、逆の方法で外に取り出され、カセットに収納される。

2 ~ 3 1/4"φのウェハーに30枚/時(6,000Åの厚さ)の速さで $SiNx$ 膜が形成できる。堆積速度は150~700Å/minで、膜の均一性は±5~7%である。

(3) 応用

PCVDで作られた $SiNx$ 膜は、最終パッシベーション用としてPSG^{注7)}のかわりに一部使用されている。この方法による $SiOx$, $AlOx$ などの他酸化物や、また、PSGそのものを作ることも研究されている。層間絶縁膜、拡散マスク^{注8)}などへの使用も検討されている。

2-2 プラズマ酸化

注7) リンガラス (phosphosilicate glass), パッシベーションにもっともよく使われている材料。

注8) これらのプロセスを第一次パッシベーションとも呼ぶ。

図3 プラズマ酸化装置原理図

プラズマを応用して絶縁物を作るもう一つの代表的な方法にプラズマ酸化法がある。この方法はPCVDと異なり、直接基板の表面層を酸化するやり方である。

(1) 原理と特徴

放電により作られた酸素ガスプラズマ中の活性種の中で、酸素の負イオン(O^-)が酸化に大きく寄与することが知られている⁴⁾。プラズマ近傍に基板を乗せた電極を設け、プラズマに対して正にバイアスすれば、プラズマから O^- が引き出され、基板面に衝突する。この酸素が基板と結合して酸化物を作る。

この方法は、非常に低い温度で基板を酸化できるので、特に高温で分解しやすい化合物

半導体（たとえばGeAs）などの酸化に適する。

(2) 装置

図3にプラズマ酸化法の一例を示す⁵⁾⁶⁾。

高周波コイルの巻かれた石英容器の中に試料

電極が置かれている。0.1~0.4Torrの酸素ガスが流され、420kHz, 15kWの高周波パワーがコイルに加えられ、誘導的にプラズマが作られる。試料は、プラズマの中心部より離れたところに置かれる。基板に+100V程度の電圧が印加される。

この方法で、基板温度<100℃で200~500Å/minの速さで酸化層を形成できる。同様に、シリコン上に直接酸化膜を作ることでもできる⁷⁾。

3. ドライエッチング

微細パターンの加工形成技術は、半導体製造プロセスにおいて重要である。ICがより微細化し、高密度化するにしたがって、パターン加工により高い技術と精度が要求される。

プラズマを応用して、アンダーカットやサイドエッチの少ない精度の高い新しいエッチング方法が開発され、ここ数年、急速に発展した。

3-1 原理と特徴

エッチングは、プラズマ中の活性種と基板材料との間の化学的または物理的な作用によって行なわれる。その機構は、装置構造やガスの種類などによって異なる。

活性種のできる過程は明確でないが、表2のような反応によるものと説明されている⁸⁾。反応によりできた生成物がガス状か、あるいは固体でも蒸気圧が高ければガスとなり除去できる。一般に、蒸発しやすい化合物はハロゲン化合物が多いので、反応性ガスにハロゲ

表2 ラジカルによるエッチング・メカニズム

レジスト	$O_2 \rightarrow O^*$ $C_xH_y + O^* \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$
Si, SiO _x	$CF_4 \rightarrow CF_n + F^*$ Si $SiO_x \} + F^* \rightarrow SiF_4 \uparrow + \left\{ \begin{array}{l} O_2 \uparrow \\ SiN_y \end{array} \right.$ または $CF_4 + O \rightarrow O_2 + F^*$ Si $SiO_x \} + O/F^* \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} SiF_4 \\ SiOF_4 \uparrow + \\ SiOF_6 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ F_2 \uparrow \\ N_2 \\ CO_2^* \\ H_2O^* \end{array} \right.$
Al, Crなど	$CCl_4 \rightarrow CCl_n + Cl^*$ $Al + Cl^* \rightarrow AlCl_3 \uparrow$ $Cr + Cl^* \rightarrow CrCl_3 \uparrow$

表3 プラズマエッチングにおける材料とガスの組合せ

被エッチ材料	ガスプラズマの種類	註
Si*	CF ₄ , CF ₄ +O ₂ CCl ₂ F ₂	ドーピング有あるいは無 高温プラズマ法で堆積したもの
Poly-Si*	CF ₄ , CF ₄ +O ₂ , CF ₄ +N ₂	
SbN ₄ *	CF ₄ , CF ₄ +O ₂	
SiO ₂ *	CF ₄ , CF ₄ +O ₂ CCl ₂ F ₂ , C ₃ F ₈ ** [†] , CHF ₃ ** [†] , C ₂ F ₅ ** [†]	
Mo	CF ₄ , CF ₄ +O ₂	蒸着あるいはスパッタリング法で成膜したもの
W	CF ₄ , CF ₄ +O ₂	
Au	C ₂ Cl ₂ F ₄	
Pt	CF ₄ +O ₂ , C ₂ Cl ₂ F ₄ +O ₂ , C ₂ Cl ₃ F ₃ +O ₂	
Ti	CF ₄	
Ta	CF ₄	
Cr	Cl ₂ , CCl ₄ , CCl ₄ +Air	
Cr ₂ O ₃	Cl ₂ +Ar, CCl ₄ +Ar	
Al	CCl ₄ , CCl ₄ +Ar, BCl ₃	
Al ₂ O ₃	CCl ₄ +Ar, BCl ₃	
GaAs	CCl ₂ F ₂	

* AM社装置のデーター

** 選択性ガス（シリコンより大きい速度で酸化物を選択的にエッチする）

図4 ウエット方式とドライ方式のエッチング工程の比較

ン元素が主に用いられる。

表3に一般に使われている反応性ガスと、エッチングが可能な材料との組み合わせを示す⁹⁾。また、図4にウエットとドライの代表的な工程の比較を示す。ドライ方式は、ウエット方式に比べ、①劇薬を使わないので作業の安全性が高い、②公害がない、③加工精度が高く、④アンダーカット量も少ない、⑤工程の簡略化ができ自動化と省力化ができる、など多くの優れた特長をもつ。

3-2 装置の種類

プラズマの発生方法、電極構造およびエッチング種の種類により3つに分類できる。

(1) プラズマエッチング

プラズマ中の活性ラジカルと、基板との間

の化学反応を主体にした方法である注9)。

図5にプラズマエッチング装置の概念図を示す。

(i) 円筒型

石英管の外側に高周波コイルを巻いた誘導結合と、2枚の電極で挟んだ容量結合の二方式がある。ウエハーは石英ポート上に一定間隔で並べられる。ガスは円筒上部から下方にむかって流され、13.56MHzの高周波で励起される。

(ii) 平行平板型

平行平板型のPCVDと類似している。基

注9) 一般にプラズマの中に基板がさらされる形のもので、円筒型(バレル型ともいう)形式のものを指すようだ。平行平板式でも基板側が接地電位におかれるものをいう。

1. 円筒型

2. 平行平板型

図5 プラズマエッチング装置概念図

板は通常、下方の電極上におかれる。両電極に高周波が印加され、ガスが励起される。

上記二方法では、いずれもプラズマ中に基板がさらされているので、荷電粒子や紫外線の照射による損傷を受けやすい。また、反応性ラジカルは基板に対してあらゆる方向からやってくる注10) ので、縦と横の両方向も同じようにエッチングを受ける。したがって、この方法は微細加工に適しない。方向性をもたせるため、試料とプラズマの間に補助電極を挿入する方法もある。

(2) スパッタエッチング

図6にスパッタエッチング装置の概念図を示す。原理、構造共にスパッタリング装置に似ている。高周波電極上におかれた基板に負の高バイアスが生じ、それにより作られる電

注10) 等方的 (anisotropic) な方法といわれる。

図6 スパッタエッチング装置概念図

図7 イオンエッチング装置概念図

界に沿ってプラズマ中のイオンが基板に対して直角に飛来する。

すなわち、方向性をもったエッチングができるので、アンダーカットや、サイドエッチングのないより微細な加工ができる(図4)。反応性ガスを使用した場合、イオンの他に寿命の短い反応性ラジカルも使用でき、両者の相乗効果が期待でき、エッチング速度、選択比が大きくとれる。

(3) イオンエッチング

図7にイオンエッチング装置の概念図を示す。発生室で作られたイオンは、電氣的に引出され、加速されてビーム状にし、基板に衝突させる方法である。イオンによる基板の損傷を防ぐため、途中熱電子でイオンを中和する方法がとられる。ビームが一杯で、基板に対し垂直に入射するのでサイドエッチがまったくない。必要に応じ、入射角が変えられる。

図8 CF_2 ガスによる Si 系化合物のプラズマエッチング

3-3 応用

エッチング種は非常に活性であるので、複合膜の選択エッチングではウエット法より困難である注11)。選択比を出来るだけ大きくとれる方式とガスを選ぶことが大切になる。エッチングの終了点を精度よく検出し、制御するモニターがなく、まだ時間に頼っている現状ではこのことは大きな課題となる。

(1) P-Si および Si_3N_4 のエッチング

P-Si および Si_3N_4 は CF_4 , $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ のプラズマで、フォトリソマスクを使い容易にエッチングできる。既に円筒型で量産化されている。 SiNx のエッチングではウエット方式と異なり、レジストで直接エッチできるので工程が省ける(図4)。図8に P-Si, Si_3N_4 のエッチング速度を示す¹⁰⁾。

(2) 酸化シリコンのエッチング

SiO_2 は CF_4 , $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ のプラズマでエッチングできる。IC製造においては、Si 上の

注11) A上にB膜のある複合膜にエッチングでパターンを切るとき、Bのみ反応(除去され)し、Aは全く反応しないガスが好ましい。実際にはエッチング種はBが除去されてAが露出するとAとも反応し、エッチングを起こす。この両者のエッチング速度比を選択エッチング比という。

SiO_2 の膜のエッチングが重要である。 CF_4 のプラズマ中の活性種のうち、 F^* は Si の、また CF_3^* は SiO_2 のエッチングに貢献しているといわれる¹¹⁾。円筒型装置では F^* ができやすく、Si の方が SiO_2 よりエッチング速度が大きいので選択エッチングが困難である。平行平板型で反応性プラズマエッチング装置を用い、 F^* の発生を抑え、 CF_3^* の生成を促すような手段(例えば電極材質やガスを変える)をとれば、 SiO_2 のエッチング速度を Si より大きくできる。この方法で SiO_2 : Si のエッチ比を $\sim 10 : 1$ にすることができる。

(3) アルミニウムのエッチング

アルミニウムは、半導体ウエハー上に伝導性パターンを作るために重要な材料である。アルミニウムのエッチングでは、表面に存在する酸化膜の除去ポイントである。 CCl_4 , BCl_3 などのガスが使用される。

円筒型の装置では、アルミニウム表面の酸化膜がとれにくく、また生じた AlCl_3 の蒸気圧が高く、エッチング反応の促進に必要な十分に高いエネルギーが得られにくい。一方、平行平板式装置は、電極の近くで生ずる寿命の短いラジカルが有効に使えることとイオン衝撃によるスパッタリングの両方の相乗効果が期待できるので、アルミニウムのエッチングに適している。

CCl_4 のガスを使用し、 $1,000 \sim 2,000 \text{ Å/min}$ の速さで、Al : SiO_2 の選択比 1 : 10 を得ている¹²⁾。

3-4 問題点

ドライエッチング装置においては、エッチングの機構および特性に差異があるので、装置の選択は大切な問題である。ドライエッチングには、選択性が化学エッチに比べ不十分、分解、反応生成物による基板、治具などの汚れ、温度上昇によるレジストの変形、焼着による精度の劣化、腐食ガスによる構造材料の腐食とポンプ油の劣化、および精度の高

い終点検出用モニターのないことなど数多くの問題を含んでいる。これらの問題をまず解決することが重要である。また安定した条件で、再現性よく大量処理するためには、イン・ライン方式の連続生産機の開発も重要な課題となる。

4. おわりに

半導体工業におけるプロセスの手段として、ドライ方式である PCVD とドライエッチングについてふれた。この技術は生まれてまだ間もないが、優れた特長を持つために急速に、確実に伸びている。

しかしながら、プラズマ反応のメカニズムがまだ十分解明されていないので、装置も、経験的に作られている場合が多い。プラズマ機器に一般的にいえる不安定さを除き、信頼性の高い生産装置を作るためにも、プラズマ化学の発展が望まれる。

文 献

- 1) 松本修; プラズマ化学とその応用 (裳華房, 1971)
- 2) AMT社カタログ
- 3) L F E社カタログ
- 4) J. R. Ligenza; J. Appl. Phys., **38**, 2703 (1965)
- 5) T. Sugano et al; J. Electrochem. Soc., **121**, 113 (1974)
- 6) K. Yamasaki, T. Sugano; Proc. 9th. Conf. Solid State Devices, Tokyo (1977)
- 7) ホーコック・ヴー, 菅野; 第39回応用物理学会予稿, 5ax-9 (1978)
- 8) R. Heinecke; Solid State Electronics., **18**, 1146 (1975)
- 9) AMT社カタログ
- 10) H. Abe; Japan J. appl. Phys., **12**, 154 (1973)
- 11) S. Matsuo; Japan J. appl. Phys., **16**, 175 (1977)
- 12) 飯田; 第38回応用物理学会予稿, 28aH9 (1978)

M表紙解説

ますます好評生産台数13,000本

小川電熱®スーパーヒーター

前処理には細く場所のとらない

ステンレス・スチールパイプヒーター
ニッケルめっき液・ピロ磷酸銅液には
石英ガラスと同じに使えるチタンパイプヒーター

本ヒーターは直径僅か27mmですが電気用品取締法の技準検査に合格し型式承認が与えられ安全が保障されています。パイプ材質はチタン, ステンレス, SUS304, 316, 42, スチールがあり用途に応じて選択ができます。

■特 長

- 硝酸洗浄ができる。●ニッケルめっき, ピロ磷酸銅めっきの加温は石英ガラスと同様に使える。●われない, きれない。●合理化システムで値段は一番安い。●場所をとらない
- 修理が可能。

■用 途

チタンパイプ…ニッケルめっき液, ピロ磷酸銅液, 青化銅液, 金めっき液, 塩化鉄液, 硬質クロム、(普通液)
ステンレスパイプ } …アルカリ液, アルカ
スチールパイプ }
リ脱脂, 電解脱脂
カタログ御希望の方はお送りいたします。

小川電熱株式会社

(旧社名 双葉電熱産業株式会社)

〒115 東京都北区赤羽西2-9-5

TEL (03) 909-2361