

プロセスプラズマにおける計測・モニタリング

Measurement and monitoring of processing plasmas

白谷 正治

Masaharu SHIRATANI

九州大学 プラズマナノ界面工学センター センター長
九州大学 大学院システム情報科学研究所 研究所長・教授
工学博士
Director, Center of Plasma Nano-interface Engineering, and
Director, Graduate School and Faculty of Information Science and Electrical Engineering,
Kyushu University
Doctor of Engineering



プラズマプロセスにおいて重要な内部パラメータであるラジカル密度とナノ粒子のサイズ・数密度計測に重点をおいて、計測・モニタリングについて記述する。ラジカル計測により主要成膜前駆体の密度やその表面反応確率など、プロセスの理解に有用な情報が得られる。ただし、用いた手法をそのまま生産現場に適用することは現状では難しい。一方、ナノ粒子のサイズと数密度に関しては、簡便な方法で空間分計測が可能である。プラズマプロセスの高精度制御のために、新しいモニタリング手法の開発と実装が強く求められる。

This article describes measurements and monitoring of density of radicals and size and density of nanoparticles, which are important internal parameters in plasma processes. The radical measurements give valuable information on density of predominant deposition precursors and their surface reaction probability. It is difficult to apply the measurement methods to production lines. On the other hand, a simple measurement method is available for the spatial profiles of size and density of nanoparticles. Development and applications of novel monitoring methods are needed to realize control of plasma processes.

はじめに

現在のSi半導体大規模集積回路(ULSI)の実現には、3つのブレークスルーが寄与した。1)1948年のバーディーン、ショックレー、ブラッテンによるトランジスタの発明、2)1958年のキルビーによる集積回路の発明、3)1974年の細川らによるフルオロカーボンプラズマを用いた反応性イオンエッチング(プラズマエッチング)の発明である^[1]。最初の2つには、それぞれ1956年と2000年にノーベル物理学賞が授与されている。細川らの発明であるプラズマエッチングによるナノ構造形成法の活躍により、トランジスタのサイズ縮小・性能向上・集積度増加を同時に果たしてきた。集積回路の高性能化を3年で4倍というスピード(ムーアの法則)で進めることができたのは、リソグラフィ技術とプラズマ技術の進展の賜物である。

最近、3D構造であるFinFETでは、14 nmノードでFin幅およそ8 nmの小さなトランジスタを40億個以上、同一チップ上に作製されている。近い将来、7 nmノードの量産が開始され、さらにトランジスタ密度が向上されるが、原子サイズの加工揺らぎがさらに顕在化し、技術的・コスト的にも

ムーアの法則を実現してきたトランジスタサイズの縮小による集積度向上は終焉を迎えつつある。このため現在は、トランジスタを縦方向に積層して集積度を上げる3次元化が進展中である。SSD (solid state drive)に使用されているフラッシュメモリでは96層ものトランジスタの積層化が行われている。これを実現する技術的・コスト的ボトルネックは、積層薄膜を形成するプラズマCVDと垂直加工を実現するプラズマエッチングである。後者では、1枚のSiウエハ上に1回のプロセスで直径100 nm、深さ4.5 μmの穴を1.7兆個同時に掘っている。今後は記憶容量を増加するため、さらに積層数を増やしていくことが要求されている。これによりSSDの容量が増加すると、GoogleなどのデータセンターでもハードディスクからSSDへの置き換えが急速に進むと期待される。

プラズマプロセスにおける内部パラメータの重要性

上述の半導体産業で用いられているプロセスプラズマは、電子温度は3 eV(3万度)程度と高く、ガス温度、イオン温度は0.03 eV(室温)程度であり、ガス温度が室温程度であるこ

とから低温プラズマとも呼ばれることもある^[2, 3]。この低温プラズマプロセスは、次の3つの特長を有している。1) 室温近傍で高温化学反応を実現出来る。2) 工具と材料が原子・分子・イオンであるため、原子サイズの加工が出来る。3) 基板近傍の電場でイオンは基板に向かって加速され入射方向が揃うため、異方性加工(垂直な穴掘り)が可能である。このように、低温プラズマは、室温で高い化学反応性を有する正・負イオン、中性ラジカルを容易に発生できるため、堆積、エッチング(削る)、表面改質等に広く使用されている。プラズマプロセスは、ULSI製造前工程の70%以上に用いられるとともに、カーボンナノチューブを初めとする各種ナノ構造の創製や低温プロセスを実現できることから有機系基板上での薄膜堆積やエッチング等にも用いられている。このような基幹デバイス産業のみならず、バイオチップ、マイクロ・ナノマシンをはじめ環境・エネルギー・生命科学など幅広い分野でも、プラズマプロセス技術(プラズマによる微細加工とその集積化)が不可欠となっており、先端科学のフロンティアを支える基盤技術としてその重要性はますます高まっている。今後は、IoTデバイスや将来的には量子コンピュータの製造などにも用いられ、ますますその重要性が高まると予想される。プラズマプロセスを使いこなすためには、以下に述べるように、プロセスを左右する内部パラメーターの把握と制御を実現することが必要である。

プラズマプロセスにおける重要な4つの素過程は、1) 中性ガスの電子衝突解離・電離である一次反応、2) 中性粒子間またはイオン中性粒子間の化学反応である二次反応、3) 一次反応・二次反応で生成された活性粒子(ラジカル)および正・負イオンの表面への輸送、4) 基板表面とラジカルおよび正・負イオンが物理・化学反応を生じる表面反応である。プロセスの結果は表面反応で決定されるため、原理的にはプロセス制御とは表面反応を決定する、表面温度、表面に入射するラジカルおよび正・負イオンの種類、フラックス、運動エネルギー等の内部パラメーターを制御することを意味する。しかしながら、人間が直接制御できるのは、放電電力、ガス供給速度、圧力などの外部パラメーターである。従って、外部パラメーターを通して表面反応を制御することになるが、その間に一次反応・二次反応・輸送が介在するため、極めて複雑な非線形系の制御となる。さらには、これら4つの反応機構が十分解明されていないことも多く、このことが制御を極めて難しくしている。この課題を解決するために、最近ではプロセスを左右する重要な内部パラメーターを計測して、これが所望の値になるように外部パラメーターを制御する方法が提案されている。

加工精度がサブナノメートル領域に突入すると1種類の先端ULSIの新規開発につき込まれる費用は1000億円以上に達すると見込まれている。これを全世界の開発および生産ラインで実施することになると、その開発費は膨大なもの

となる。また、ULSIの加工寸法は、近い将来4 nm \pm 5%の集積加工が要求されており、その加工ゆらぎは、水素原子数個のレベルである。したがって、プラズマプロセスにおける「ゆらぎ」や「寸法ばらつき」の究極的な制御が必要不可欠である。例えば、実用的な加工速度を実現するエッチングガス流量領域は、すでにピンポイントでの調整が余儀なくされており、プロセス時空間における反応活性種の密度ゆらぎは、僅か0.1%のオーダーしか許容されていない。しかもこのピンポイントの条件を何千枚ものウエハープロセスで実現するための高い再現性が要求されている。このような極めて狭いプロセスウインドウを見つけるために、ガス流量・圧力・投入電力等の外部パラメーターを変化させながら、プロセス特性(速度、選択比、加工形状など)を評価するという「試行錯誤的」開発が続けられている。また、このような外部パラメーターとプロセス特性の関係は装置が異なれば変化するために、装置毎に新たな最適条件の探索を試行錯誤に行わなくてはならない。さらに、装置内壁の状態にプロセスが依存するため、全く同じ仕様の装置でも最適条件は装置毎に異なる。このため、プロセス開発・制御に投入されるエネルギー・資源・時間は極めて膨大なものとなっている。

最近、プラズマ製造技術は、経済と技術の両面において『プロセスクライシス』を迎えつつある。この要因の一つは、Figure 1の左図に示すようにプロセス特性が、プロセス装置の外部パラメーターで表されていることに起因している^[4]。この場合、装置が変わると他の装置のデータは学術的にも工業的にも使用できず、学術的なデータがほとんど開発に活かされないため、プロセス開発効率低下の大きな要因になっている。すなわち、装置パラメーターから脱却し、科学に立脚した粒子に帰属したパラメーターを軸とした実用的な(役に立つ)プラズマナノ科学の創成と科学に基づいたパラダイム(試行錯誤的手法から科学に基づいた開発手法への質的変換)の創出による新しいナノ製造の技術革新が必要である。

著者等の研究グループでは、プラズマナノ科学の創成を実現するために、実際にプロセスを決定している反応粒子に帰属した内部パラメーター(ラジカル密度、イオン密度、イオンエネルギー・分布、ラジカル付着係数等)で全てのプロセス特性を表すことを提案している^[4]。内部パラメーターで表された特性はFigure 1の右図に示すように装置に依存しないため、汎用性のあるプラズマプロセスの学理に基づく科学データベースを構築することになる。さらに、これらのパラメーターとプロセス特性の関係を科学的モデルに基づいた関係式で示すことにより、プラズマプロセス分野においてはじめて学際的領域としての『プラズマナノ科学』を創成することができる。このようなプロセス開発の基盤となるプラズマナノ科学を構築することがナノ領域での量産製造を実現する上で必要である。

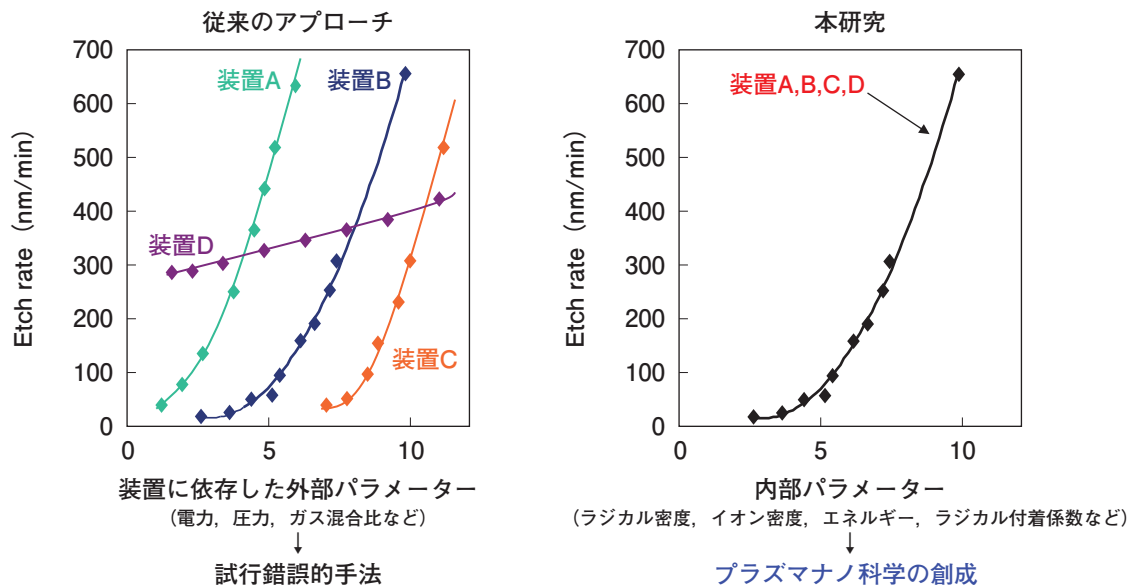


Figure 1 Data as a function of external parameter (left) and data as a function of internal parameter (right), which can be used for any plasma processing equipments.

上述の『プラズマナノ科学』を創成するためには、プロセスプラズマ中で生じている物理・化学現象を理解し制御するための内部パラメーターの計測・モニタリングが必須となる。プラズマに関係した諸現象を理解するために、電子密度、正イオン密度、空間電位、電子温度、電子エネルギー分布、イオン温度、イオンエネルギー分布等のプラズマパラメーターを測定するプラズマ診断は古くから行われている。これらのプラズマパラメーターに加えて気相中のラジカル、正・負イオンの種類の同定と密度測定、さらには、表面反応を理解するための計測・モニタリングが必要となる。以下では、筆者が使用したラジカルとナノ粒子に関する計測・モニタリング法の計測例を示し、それぞれの有用性と課題について述べる。

ラジカルのその場計測法の種類

プラズマプロセスで作用する5つの粒子種は、電子、正イオン、負イオン、中性ラジカル、光である。従って、これらの粒子種の中からプロセスに支配的な影響を及ぼすものの表面への入射フラックスを計測し制御することが出来れば、内部パラメーターを用い、装置依存性ない汎用性のあるプロセス解析が可能となる。これまでに、プラズマ中の活性化学種(ラジカル)および電子の密度・エネルギー分布の時空間分布をその場計測する技術が開発されてきている。Table 1に典型的なラジカル計測法を一覧にした。計測した内部パラメーターが所望の値になるように外部パラメーターを制御することにより、再現性の高いプロセスを装置依存性のない形で実現することが出来る^[4]。

Table 1 Radical measurement methods.

計測法		可測ラジカル例と可測密度	空間分布計測
吸収分光法	紫外可視吸収分光法	H, Si, SiH, SiH ₃ , CH ₃ , C ₂ 10 ⁸ —10 ¹¹ cm ⁻³	可能
	赤外レーザー吸収分光法 (single pass, multipass)	SiH, SiH ₂ , SiH ₃ , CH ₃ , CF ₂ , CF ₃ >10 ⁹ cm ⁻³	可能
	イントラキャビティ吸収分光法	SiH ₂ , GeH ₂ >10 ⁸ cm ⁻³	可能
	キャビティリングダウン吸収分光法	SiH, SiH ₂ , SiH ₃ , GeH ₂ >10 ⁸ cm ⁻³	可能
レーザー誘起蛍光法	多光子励起も含む	H, Si, SiH ₂ , C ₂ >10 ⁸ cm ⁻³ 絶対値校正必要	容易
出現質量分析法		H, SiH ₃ , CH ₃ , CH ₂ >10 ¹⁰ cm ⁻³ 絶対値校正必要	難しい
電子付着質量分析法		>10 ¹⁰ cm ⁻³ 絶対値校正必要	難しい

CVDプラズマにおける計測

Si系薄膜の形成に用いられるSiH₄放電プラズマ中の発光強度とラジカル密度の空間分布の時間推移を計測した結果をFigure 2に示す^[5]。Si 288 nmとSiH 414 nmの発光強度の空間分布は、RF電極側のプラズマとシースの境界領域で最大となる急峻な形状を示している。これらの発光強度は、ラジカルの生成速度の空間分布を反映している。ホローカソード光源を用いて真空紫外吸収分光法で測定したSiの基底状態の密度は、発光強度が最も強い領域で5×10⁸ cm⁻³であり、それ以外の位置では検知下限以下の密度であった。このことは、Siは気相反応消失が速く、基板へはほとんど到達しないことを示している。一方、赤外半導体レーザー吸収分光法で測定したSiH₃の密度は10¹¹-10¹² cm⁻³の範囲であ

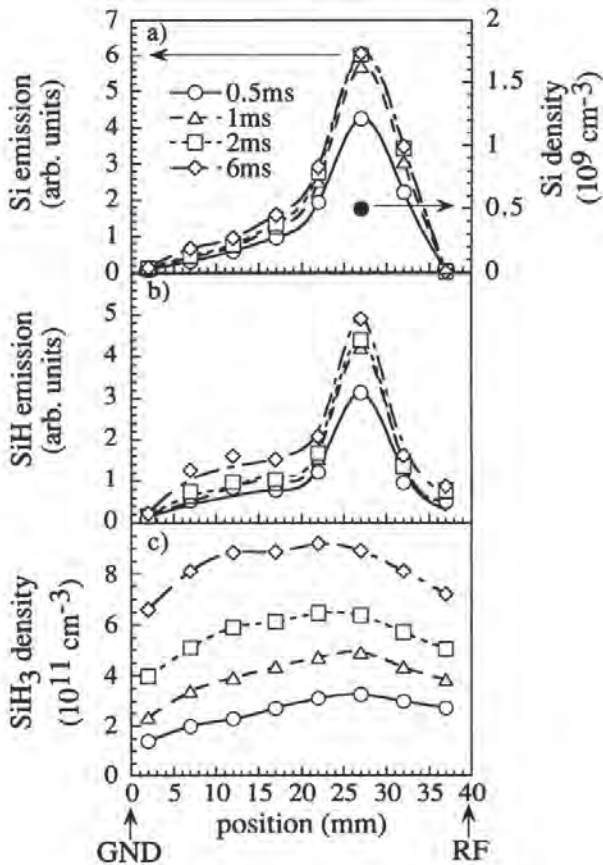


Figure 2 Time evolutions of spatial profiles of Si emission intensity and Si density (a), SiH emission intensity (b) and SiH₃ density between powered and GND electrodes.

り、緩やかな密度勾配の空間分布となっている。この結果は、SiH₃は気相反応消失が遅く基板へ到達していること、および基板表面である程度反応消失していることを示している。このような結果から表面反応確率は、0.18-0.28程度であることが導かれる。空間分布から表面反応確率を求める方法は、表面反応確率が0.1以上と大きい場合に決定精度が高い。イントラキャビティレーザー吸収分光法で計測したSiH₂の密度は、10⁹ cm⁻³程度であり、気相反応消失が速く、基板へはほとんど到達しないことも分かっている。以上のことから、Si系薄膜の主要な成膜前駆体はSiH₃であることが結論される。通常の成膜条件では、成膜速度の70-90%はSiH₃の寄与であり、残りの30-10%はSi₂H_xなどの高次ラジカルと気相生成ナノ粒子の寄与である。以上の様に、ラジカル計測を通して成膜の主要前駆体を同定し、その表面反応確率を明らかにすることが出来た。しかしながら、ラジカル密度は母ガスの密度より4-5桁以上低いため高感度検出が必須であり、上述のSiH₃の計測においてもレーザー光を計測領域に60回往復通過させている。このため、生産現場への適用は現状ではかなり難しい。

出現質量分析法もラジカル計測に用いられている。Figure 3に出現質量分析法を用いて、放電終了直後のCH₃密度の減衰を計測した結果を示す^[6]。この結果を用いて、

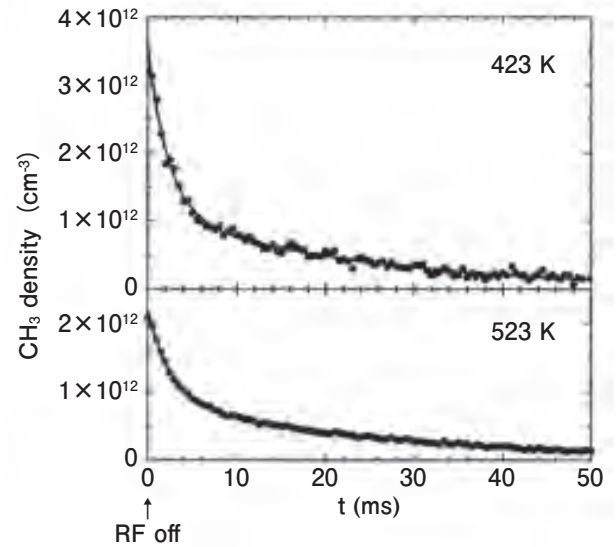


Figure 3 Time evolution of CH₃ density in the post-discharge for 423 and 523 K.

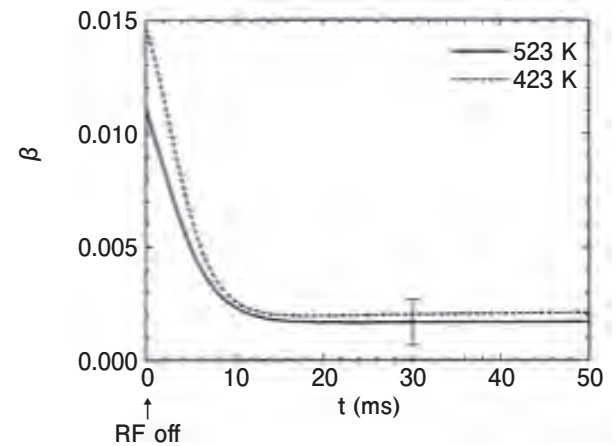


Figure 4 Time evolution of surface reaction probability β of CH₃ in the post-discharge for 423 and 523 K.

主要成膜前駆体であるCH₃の表面反応確率の時間推移を求めた結果をFigure 4に示す^[6]。0.015から0.002程度の非常に低い表面反応確率を測定することに成功している。放電終了後に表面反応確率が減少するのは、放電中に生成された表面の反応サイトが放電終了後に終端されて消失することに起因している。時間推移から表面反応確率を求める方法は、表面反応確率が0.1以下と小さい場合に決定精度が高い。出現質量分析法によるラジカル信号はイオン数で0.1-100 counts/s程度と信号が小さいため、長時間の信号積算を要する。質量分析器のオリフィス周辺や内部への膜付着、質量分析器の電子源フィラメントの経時変化など、信号のドリフトを生じる複数の要因があるため、注意深い計測と計測結果の解釈が求められる。このため、残留ガス分析とは異なり、出現質量分析法の生産現場への適用は現状ではかなり難しい。信号ドリフトが無く、ラジカル信号が大きな装置の開発が求められる。

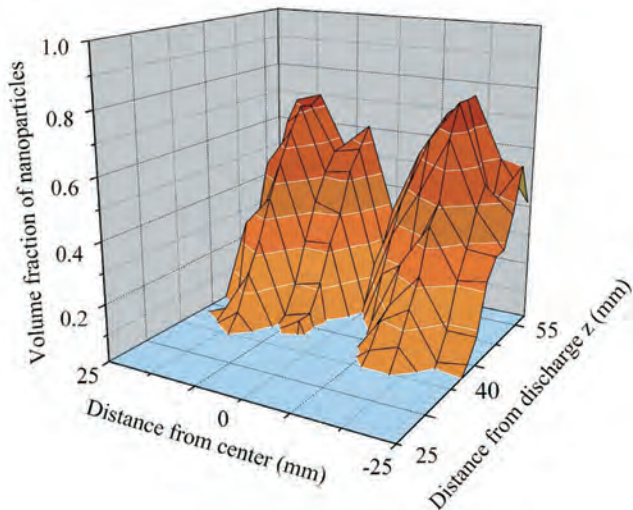


Figure 5 Spatial distribution of volume fraction of nanoparticles in thin films deposited by plasma CVD.

レーザ散乱法によるナノ粒子計測

筆者等は、反応性プラズマ中でラジカルとナノ粒子を生成し、ナノブロックとしてのナノ粒子を接着剤としてのラジカルとともに基板上に同時に堆積することにより、ナノ粒子含有膜を形成する方法を提案している^[7]。この際、基板に到達するナノ粒子とラジカルのフラックス比を変えることにより、膜中のナノ粒子の体積分率や膜中の空孔率を制御することが出来る。ULSI用の低誘電率層間絶縁膜を目指したナノ粒子含有膜では、同一の装置と材料を用いた1回のプロセスで、10 GPa以上のヤング率を有する1.7-3.5の比誘電率のポーラス薄膜を制御性良く堆積することも出来る^[7]。

ナノ粒子とラジカルは同一のプラズマで生成することが可能で、これによりナノ粒子含有膜の堆積が出来る^[8]。ナノ粒子はガス流に乗って下流に輸送されるのに対して、ラジカルは拡散で輸送される。下流で得られる膜では、プラズマから離れるほど、拡散損失と気相反応損失によりラジカルの寄与が急速に低下し、結果としてナノ粒子の体積分率が高くなる。このことを利用して、基板をガス流に沿って下流側に設置すると、膜中のナノ粒子の体積分率を連続的に変化させた膜を一度に堆積するコンビナトリアルプラズマCVDを実現できる。Figure 5に堆積したナノ粒子含有膜の体積分率2次元分布を示すが、期待されるようにナノ粒子含有膜のコンビナトリアルプラズマCVDが実現されている^[8]。このプロセスにおいて重要な内部パラメーターであるナノ粒子のサイズ・数密度と輸送をその場計測する手法として、直径2 nm以下のナノ粒子まで計測可能な2次元フォトンカウンティングレーザ散乱法が開発されている^[9]。Figure 6に計測例を示す。ナノ粒子のサイズと密度は、計測に用いたレーザ光の波長(532 nm)より十分小さい

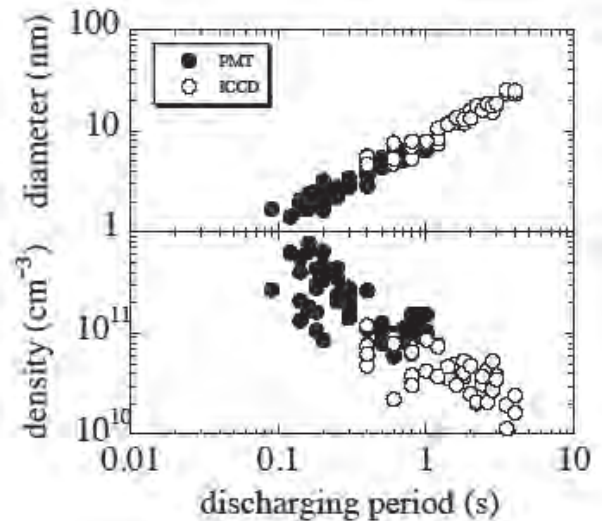


Figure 6 Time evolution of diameter and density of nanoparticles formed in SiH₄ RF discharge plasmas.

レイリー散乱領域にある。レイリー散乱領域では、ナノ粒子による散乱光強度は、サイズの6乗と密度に比例する。散乱光強度の情報のみではナノ粒子のサイズと密度を分離できない。ここでは、放電終了直後にナノ粒子が凝集成長することを用いて、ナノ粒子のサイズと密度を分離している。この方法を用いるとICCDカメラを用い、簡便にナノ粒子のサイズと密度の2次元分布を測定することが可能である。ただし、Figure 6に示すように、2次元計測が簡単なICCDカメラを用いた計測では、光電子増倍管(PMT)を用いた計測よりも感度が低いため、検出可能なナノ粒子のサイズが大きくなる。この手法と水晶振動子膜厚計を応用した手法を組み合わせることで薄膜に取り込まれるナノ粒子量のその場測定も実現されている^[10]。

おわりに

他の方法では実現が難しい物を作製できるプラズマプロセスは、「現代の打ち出の小槌」ともいえる。このプラズマプロセスの研究開発の効率を飛躍的に高めることが可能な『プラズマナノ科学』の創成について述べた。今後は、内部パラメーターで記述され装置依存性の無い形でデータが蓄積されたプラズマナノ科学の構築を推進することが重要である。一方、ラジカルやイオンなどの内部パラメーターに関する計測を高価・精密な装置を用いて製造現場で行うことは、費用と時間の観点から望ましくない。従って、内部パラメーターに関する情報を得る簡便・安価なモニタリング装置の開発が極めて重要であり、今後、AIや高度なスペクトル解析^[11]などの手法と併用してプラズマプロセスの高度化が計られると期待される。このようなモニタリング手法の実用化に産学連携が果たす役割は極めて大きい。

謝辞

本論文の内容は、大阪大学の節原裕一教授、名古屋大学の堀勝教授、関根誠教授、九州大学の古閑一憲准教授、板垣奈穂准教授、鎌滝晋礼助教など多くの方との共同研究の成果である。また、文部科学省、JSPS、JST-CREST、NEDOなどから支援を受けて研究を遂行した。関係各位に深く感謝する。

参考文献

- [1] N. Hosokawa, R. Matsuzaki, and T. Asamaki, "RF sputter-etching by fluoro-chloro-hydrocarbon gases", *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1*, pp. 435-438, 1974.
- [2] 菅井秀郎, "プラズマエレクトロニクス". オーム社, 2000.
- [3] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", Wiley, 2005.
- [4] 白谷正治, 節原裕一, 関根誠, 堀勝, "研究開発の効率を飛躍的に高めるコンビトリアルプラズマ解析装置", *化学工業*, vol. 61, no. 5, pp. 371-375, 2010.
- [5] H. Kawasaki, H. Ohkura, T. Fukuzawa, M. Shiratani, Y. Watanabe, Y. Yamamoto, S. Sugauma, M. Hori, and T. Goto, "Roles of SiH₃ and SiH₂ radicals in particle growth in rf silane plasmas", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 7B, pp. 4985-4988, 1997.
- [6] M. Shiratani, J. Jolly, H. Videlot, and J. Perrin, "Surface Reaction Kinetics of CH₃ in CH₄ rf discharge studied by time-resolved threshold ionization mass spectrometry", *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 7B, pp. 4752-4755, 1997.
- [7] S. Iwashita, M. Morita, H. Matsuzaki, K. Koga, and M. Shiratani, "Temperature dependence of dielectric constant of nanoparticle composite porous low-k films fabricated by pulse radio frequency discharge with amplitude modulation", *Jpn. J. App. Phys. Vol. 47, No. 8*, pp. 6875-6878, 2008.
- [8] W. M. Nakamura, H. Miyahara, H. Sato, H. Matsuzaki, K. Koga, and M. Shiratani, "Two-dimensional spatial profile of volume fraction of nanoparticles incorporated into a-Si:H films deposited by plasma CVD", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 36, No. 4, pp. 888-889, 2008.
- [9] S. Nunomura, M. Kita, K. Koga, M. Shiratani, and Y. Watanabe, "In situ simple method for measuring size and density of nanoparticles in reactive plasmas", *J. Appl. Phys.*, Vol. 99, 083302, 2006.
- [10] S. Toko, Y. Torigoe, K. Keya, T. Kojima, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, and M. Shiratani, "Hysteresis in volume fraction of clusters incorporated into a-Si: H films deposited by SiH₄ plasma chemical vapor deposition", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 326, pp. 388-394, 2017.
- [11] M. Shiratani, M. Soejima, H. Seo, N. Itagaki, and K. Koga, "Fluctuation of position and energy of a fine particle in plasma nanofabrication", *Mater. Sci. Forum*, Vol. 879, pp. 1772-1777, 2017.