

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」  
平成 19 年度採択研究代表者

堀 勝

名古屋大学大学院工学研究科・教授

プラズマナノ科学創成によるプロセスナビゲーション構築とソフト材料加工

## 1. 研究実施の概要

本研究においては、ラジカル・イオンの時空間モニタリング装置を備えるデスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置を開発し、本装置を活用することでプラズマナノ科学の基盤を構築するとともに、プロセスナビゲーション技術を創成する。さらに有機材料超高精度プラズマナノ加工プロセス技術、自己組織化微細パターン形成技術、有機・無機ハイブリッド製膜技術へ適応することで有機材料の革新的プラズマナノ加工基盤技術を確立する。以上の目的のもとに下記の 1)~3)の各項目において研究を実施した。

## 2. 研究実施内容

本研究においては、ラジカル・イオンの時空間モニタリング装置を備えるデスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置を開発し、本装置を活用することでプラズマナノ科学の基盤を構築するとともに、プロセスナビゲーション技術を創成する。さらに有機材料超高精度プラズマナノ加工プロセス技術、自己組織化微細パターン形成技術、有機・無機ハイブリッド製膜技術へ適応することで有機材料の革新的プラズマナノ加工基盤技術を確立する。以上の目的のもとに下記の 1)~3)の各項目において研究を実施した。

### 1) コンビナトリアルプラズマ解析装置用時空間ラジカル・イオンモニタリング計測系の構築

**【研究目的】** コンビナトリアルプラズマ解析装置及びプラズマナノ科学の構築を実現するために必要不可欠な時空間ラジカル・イオンモニタリング技術を開発することを目的とする。とくに今回は堀（名大）の下で開発されたコンパクトラジカルモニタリング装置を用

いて、空間的に分布を有する傾斜プラズマ内のラジカル空間分布計測を行い、その性能を検証し、さらに計測されたラジカル密度分布など内部パラメータとエッチングプロセスとの相関を評価することで、コンビナトリアルプラズマ解析技術の有用性を実験的に確認する。

【研究方法】図 1-1 にコンパクトラジカルモニタリング装置の検証に用いた実験装置を示す。本装置は、ペットボトルサイズのコンビナトリアルプラズマエッチング装置の創成を目指し、微小電極を用いて傾斜プラズマの生成を試みている。図 1-1 に示すように直径が 10mm という小型

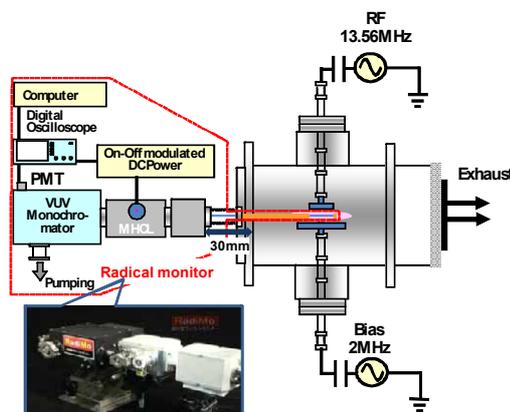


図 1-1 実験装置図

の上部電極を用いており、そこに RF(13.56MHz)パワーを印加することで直径 40mm の下部電極上に傾斜プラズマを形成することに成功した。そして、ラジカルモニタリング装置をサイドからチャンバー内に導入し、電極の径方向のラジカル密度分布を計測することで、本ラジカルモニタリング装置をコンビナトリアルプラズマ解析装置に対応させるための検討をおこなった。今回は有機 Low-k 材料のエッチングプロセスを対象とし、 $H_2/N_2$  プラズマ内の水素、窒素ラジカルの計測を試みた。

【研究成果】本コンパクトラジカルモニタリング装置を用いることにより、電子密度の分布をもつ傾斜プラズマにおいても、水素、窒素ラジカルの絶対密度空間分布を正確に計測することに成功した。さらに、下部電極上に設置された有機 Low-k 膜のエッチングプロセスを行い、計測によって得られた内部パラメータをもとに横軸をラジカル密度比とイオン密度の積とし、そのエッチング特性を評価した。その結果、傾斜プラズマを用いたコンビナトリアルプラズマ解析技術を用いることで、内部パラメータの異なる条件下でのプロセスの評価を一回のプロセスで行うことができ、プロセス技術開発において極めて有効であることが実験的に証明された。また、エッチング速度がイオンと  $H/(H+N)$  の積で表わされることが明らかにした。

【結論】コンビナトリアルプラズマ解析装置を用いて、本研究において得られた物理化学的な洞察を加えた結果を集積していくことにより、プラズマナノ科学創成のための第一歩を歩みだすことができる。今後、高密度領域を有する傾斜プラズマ内部でのラジカル計測や、堆積系プラズマへの対応等を推し進め、コンビナトリアルプラズマ解析装置用ラジカルモニタリング系として完成させる。

## 2) デスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置の開発

【研究目的】本研究プロジェクトの遂行に必要なデスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置を開発する。本年度は、当該装置に求められる傾斜プラズマの生成と制御に関わる設計指針について、数値シミュレーションと予備実験による妥当性検証に基づ

いて確立し、コンビナトリアルプラズマ解析装置の第1号機を試作する。

**【研究方法】**独自の誘導結合型低インダクタンス内部アンテナによる低電位（低イオンダメージ）かつ高密度のプラズマ発生技術と、マルチアンテナ方式でのプラズマ分布の高精度制御技術をもとに、図2-1に概念図を示す方式により、本研究課題に求められる傾斜プラズマの生成と分布制御について検討を行った。当該方式による傾斜プラズマの設計においては、プラズマ流体コードによる数値シミュレーションを援用し、本研究課題に求められるコンビナトリアルプラズマ解析装置の詳細（プラズマ発生容器のサイズと形状、アンテナサイズ・位置・数、計測用ポート）を勘案して検討を行った。特に、デスクトップ型の小型容器（目標：A4サイズ）での傾斜プラズマ生成と制御を可能にする方式を目指して、アンテナ配置とプラズマ容器の構造について検討を行った。

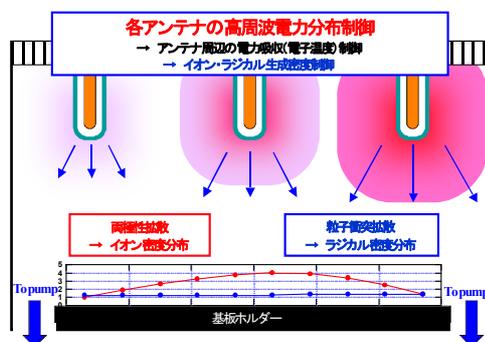


図2-1 低インダクタンス内部アンテナを用いた傾斜プラズマ生成と分布制御の概念図

**【研究結果】**A4サイズの小型容器の長手方向の端部にプラズマ励起源（本研究では誘導結合型低インダクタンス内部アンテナ）を配置した最も簡易な構造でも、励起源からの拡散により、イオン密度ならびにラジカル密度を長手方向に傾斜させることは可能であることが分かり、予備実験を行って数値予測（分布）の妥当性についても確かめた。しかしながら、基板に入射するイオンとラジカルの供給フラックス比がプロセス結果を左右する応用を念頭に置いた場合、イオンとラジカルの供給フラックス比の傾斜がファクター程度に限定されることから、さらなる改良が必要であることが分かった。

このため、拡散フラックスの差異（イオン：両極性拡散、ラジカル：密度勾配による自由拡散）と損失過程（イオンの中性化、ラジカルの脱励起、吸着、分子生成）を積極的に利用することを着想し、装置構造の改良について検討を行った。その結果、A4サイズの小型容器でも、イオン供給束ならびにラジカル供給束と共に、これらの供給フラックス比についても、容器長手方向に大幅に傾斜化させることが可能であることを明らかにした。また、マルチアンテナ方式による高周波電力分布制御を付与することにより、基板上でのプラズマパラメータの傾斜分布形状を高精度に制御する方式についても考案し、分布制御性を数値シミュレーションにより確かめた。

さらに、本研究で得られた知見と予備実験

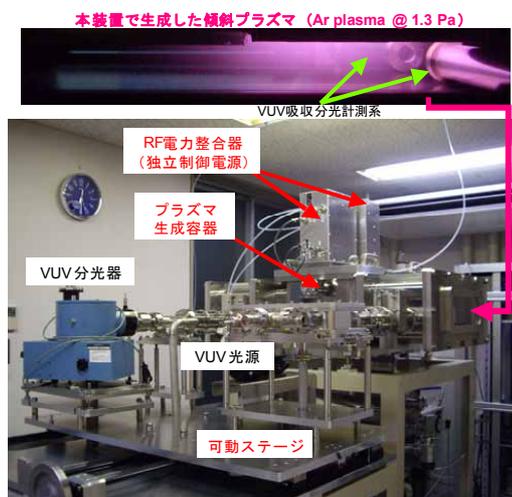


図2-2 本年度に試作したコンビナトリアルプラズマ解析装置初号機の外観

の結果をもとに、本研究課題に求められる傾斜プラズマの生成と制御に関する設計指針を確立し、デスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置の初号機を年度の後半に試作した。

**【結論】** プラズマナノ科学基盤の創成に必要不可欠であるデスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置を開発するため、数値シミュレーションに基づいた設計、プラズマパラメータの傾斜分布形状を高精度に制御する方式の考案とその制御性の確認を行い、A4サイズのデスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置の実現が可能であることを明らかにした。

今回、試作したデスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置の初号機には、基板付近での分布を精密に診断するための計測用ポート（ラングミュアプローブ、エネルギー分解型イオン質量分析器、発光分光）に加えて、基板上をスキャン可能な可動式の分光ポート（真空紫外吸収分光）を具備しており、次年度の上期には試作した装置の基本性能を明らかにすると共に、初号機での問題点を抽出することにより、デスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置の実用機を次年度の中期に完成し、本プロジェクトにおけるデータ取得の主要実験設備として稼働させる。

### 3) 自己組織化成長技術による極限ナノ加工プロセスの確立

**【研究目的】** 本提案課題における重要な応用研究である次々世代ナノ加工を実現するための自己組織化パターン形成の実現を目的とする。具体的には、カーボン自己組織化マスクを用いたナノ加工技術の開発のため、有機膜上へのカーボン膜選択成長技術を確立する。本技術の確立には、九大グループが提唱している異方性プラズマCVDの製膜機構の理解が必要不可欠である。そこで、今年度は異方性CVDプラズマ中の $H_{\alpha}$ 発光強度の電子密度依存性を調べるとともに、トレンチ基板へのカーボン薄膜堆積を実施する。

**【研究方法】** 実験で使用した異方性プラズマCVD装置を図3-1に示す。 $H_{\alpha}$ 発光強度、電子密度は基板上20mmの主放電領域で計測した。

**【研究成果】** 従来、異方性CVDの製膜機構を理解するためには、プラズマの内部パラメータ明らかにする必要がある。そこで、異方性CVDプラズマ中の $H_{\alpha}$ 発光強度と電子密度の主放電電力依存性を計測し、2つの依存性を合わせて $H_{\alpha}$ 発光強度の電子密度依存性を調べた。このとき、水素・アルゴン混合ガスの水素濃度をパラメータとした。水素濃度 $R=3.3\%$ 以外では、発光強度の電子密度依存性の傾向が一致し、ガス混合比が変化してもプラズマのエネルギー分布は変わらないことを明らかにした。さらに異方性プラズマCVDを用いて、トレンチ基板へのカーボン膜堆積形状制御を試みた結果、sub-conformal、

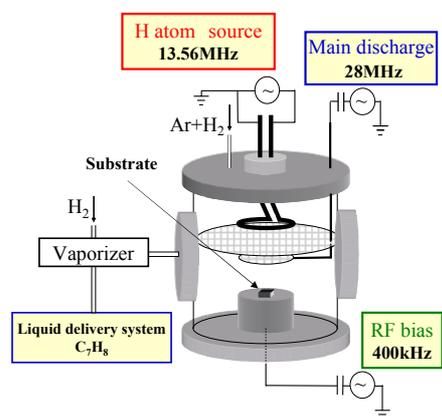


図 3-1 異方性プラズマ CVD 装置

conformal、anisotropic 堆積に成功した。それぞれの堆積形状のSEM写真を図3-2に示す。

【結論】有機基板上への選択的カーボン膜形成の基礎検討のため、異方性CVDプラズマの電子エネルギー分布について

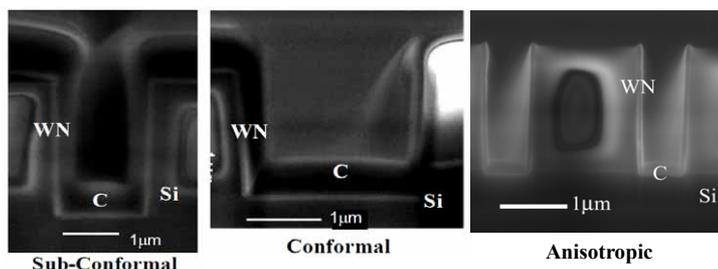


図3-2 カーボン膜の製膜形状

新しい知見を得るとともに、本方式を用いて、カーボン膜でもトレンチ堆積形状を制御できることを示した。過去の実験より、基板に流入するイオンエネルギーが製膜形状を決める重要なファクターであることがわかっており、今後は、トレンチ表面や側面にのみ製膜されるイオンエネルギー条件を明らかにする。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「名大」グループ

①研究分担グループ長:堀 勝(名古屋大学、教授)

#### ②研究項目

- (1) ラジカル・イオン粒子時空間分布計測系の構築
- (2) 有機膜の超高選択比・超精密10nm±5%ナノ加工プロセス技術の構築
- (3) デスクトップ型コンビナトリアルプラズマ解析装置用粒子計測技術の構築
- (4) プラズマプロセスデータベースおよびプラズマ科学ネットの構築

#### (2)「阪大」グループ

①研究分担グループ長:節原 裕一(大阪大学、教授)

#### ②研究項目

- (1) コンビナトリアルプラズマナノ加工解析装置の開発
- (2) ポリマーと無機材料との界面制御技術の開発
- (3) ポリマー上での機能性薄膜形成技術の開発

#### (3)「九大」グループ

①研究分担グループ長:白谷 正治(九州大学、教授)

#### ②研究項目

- (1) レジスト上への選択成長技術と自己組織化パターン形成装置の開発
- (2) カーボン自己組織化マスクを用いたナノ加工技術の開発
- (3) ポリマー上への高品質Si結晶薄膜の成長

#### 4. 研究成果の発表等

##### (1) 論文発表(原著論文)

1. M. Iwasaki, Y. Matsudaira, K. Takeda, M. Ito, E. Miyamoto, T. Yara, T. Uehara, M. Hori, "Roles of oxidizing species in a nonequilibrium atmospheric-pressure pulsed remote O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> plasma glass cleaning process", J. Appl. Phys., Vol. 103, pp. 023303-1-023303-7 (2008).
2. Y. Hara, S. Takashima, K. Yamakawa, S. Den, H. Toyoda, M. Sekine, and M. Hori, "Characteristics of low energy atom and molecule beams generated by the charge exchange reaction", Journal of Applied Physics, Vol. 103, pp. 053301-1 - 53301-5 (2008).
3. S. Uchida, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, T. Tatsumi, and M. Hori, "Plasma damage mechanisms for low-k porous SiOCH films due to radiation, radicals, and ions in the plasma etching process", Journal of Applied Physics, Vol. 103, 073303-1 – 073303-5 (2008).
4. S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, "Evaluation of Plasma Damage due to Radiation, Radicals, and Ions on Organic Low-k Films in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Plasma Etching", Jpn. J. Appl. Phys., accepted.
5. Y. Setsuhara, D. Tsukiyama, K. Takenaka and K. Ono, "Simulation-Aided Designing of Meter-Scale Large-Area Plasma Source with Multiple Low-Inductance Antenna Modules", Jpn. J. Appl. Phys., (Accepted for publication).
6. K. Takenaka, Y. Setsuhara, K. Nishisaka and A. Ebe, "Characterization of Ion Energy Distributions in Inductively-Coupled Argon Plasmas Sustained with Multiple Internal Antenna Units", Jpn. J. Appl. Phys. (Accepted for publication).
7. K. Takenaka, Y. Setsuhara, K. Nishisaka, A. Ebe, Yong-Mo Kim and Jeon G Han, "Properties of Argon/Oxygen Mixture Plasmas Driven by Multiple Internal-Antenna Units", Surf. Coat. Technol., (Accepted for publication).
8. Y. Setsuhara, T. Sera, and K. Takenaka, "Discharge Profiles of Internal-Antenna-Driven Inductively-Coupled Plasmas", Surf. Coat. Technol., (Accepted for publication).
9. K. Takenaka, H. Nakayama, Y. Setsuhara, H. Abe, and K. Nogi, "Modification of Yttrium-Iron-Oxide Nanoparticle Films Using Inductively-Coupled Plasma Annealing", Surf. Coat. Technol., (Accepted for publication).
10. K. Takenaka, D. Tsukiyama, Y. Setsuhara, K. Nishisaka, and A. Ebe, "Uniformity of 500-mm Cylindrical Plasma Source Sustained with Multiple Low-Inductance Antenna Units", Surf. Coat. Technol., (Accepted for publication).
11. Y. Setsuhara, K. Takenaka, and A. Ebe, "Large-Area Low-Damage Plasma Sources Driven by Multiple Low-Inductance-Antenna Modules for Next-Generation Flat-Panel Display Processes", Surf. Coat. Technol., (Accepted for publication).
12. J. Umetsu, K. Inoue, K. Koga, and M. Shiratani, "Optical emission spectroscopic study on

H-assisted plasma for anisotropic deposition of Cu films”, Proceedings of 17th International Vacuum Congress (2007) in press.

(2) 特許出願

平成 19 年度国内特許出願件数： 1 件 (CREST 研究期間累積件数： 1 件)