

「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

本研究は、「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」の研究課題のもと、平成 20 年度において各大学グループに分かれ以下の研究を実施した。

名大グループは、前年度に実験的に検証した傾斜プラズマを用いたコンビナトリアルプラズマ解析装置と原子状ラジカルモニタリングの同装置への応用に関する知見をもとに、小型コンビナトリアルプラズマ解析装置を試作し、有機 low-k 膜エッチングの解析を行った。その結果、単一条件を複数回行う従来式とコンビナトリアル式で得られた結果が、ラジカル・イオンなど粒子密度を関数としたグラフ上で同一直線状に乗ることを見出し、本研究の開発目的であるコンビナトリアルプラズマ解析技術の確立とプラズマナノ科学の創成に成功した。また、プロセスで極めて重要である表面反応の計測装置を構築し、SUS、SiO<sub>2</sub>、SiOCH など各種材料表面における H、N ラジカルの付着確率を評価することに成功した。これは現在までブラックボックス的な状態であった上記反応に対する科学的な解明の大きな第一歩である。今後、現在までに得られている知見をもとに本年度の納入を進めているコンビナトリアルプラズマ解析装置を用い、上記の付着係数などの科学基盤をもとにプラズマエッチングに関するナノプロセスマップの構築を進める。

阪大グループでは、本研究課題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の開発を目指し、初年度に数値シミュレーションと予備試験に基づいて設計・試作したコンビナトリアルプラズマ解析装置の初号機について、傾斜プラズマの特性を実験により検証し、プラズマの傾斜分布特性(荷電粒子密度の勾配)ならびに制御性の両面において、本研究課題の目的に沿った基本性能が達成されていることを明らかにした。また、デスクトップ型解析装置の実現に向けて、プラズマ生成系ならびに粒子密度分布診断系のコンパクト化ならびに利便性の向上を念頭に置いた装置構成上の問題点も洗い出し、今年度における名大グループならびに九大グループでのコンビナトリアルプラズマ解析装置の設計に反映させた。さらに、今年度の後半では、有機・無機ハイブリッド製膜技術の基盤確立を目指して、上述のコンビナトリアルプラズマ解析装置の初号機を用いて、Ar/O<sub>2</sub> 混合プラズマ照射がポリマー基材ナノ表面領域の化学結合状態に及ぼす影響について、データ蓄積を開始した。当該データは、阪大グループで目指している有機・無機ハイブリッド製膜技術の開発のみならず、ナノ精度のソフト材料加工プロセスの確立を目

指している本研究課題の全体にわたる共通の基盤でもある。このため、今後の更なるデータ蓄積ならびに表面分析を駆使した解析とモデル構築により、プラズマ中のイオン・ラジカル・光子と有機材料との相互作用を定量的に明らかにし、次世代のソフト材料ナノ加工プロセスの開発に不可欠なプラズマ科学の基盤構築に向けた研究活動をさらに推進する。

九大グループでは、選択的カーボン膜形成の基礎的検討を行い、今年度は以下の成果を得た。(1)基板温度 250°Cにおいて、トレンチ基板にカーボン膜を堆積することに成功した。(2)基板温度による製膜形状制御を試みて、側壁に膜堆積のない、異方性製膜を実現した。(3)基板に流入するイオンエネルギー・フラックスを制御して、トレンチ基板へのカーボン膜堆積形状制御を試み、製膜形状制御に対してイオンエネルギー・フラックスが重要なパラメータであることを明らかにした。圧力、水素希釈率の最適化、水素原子源の利用などにより、100°C以下の基板温度における有機膜上へのカーボン膜選択成長技術を確認する。当該技術の構築を自己組織化コンビナトリアル解析装置にて遂行し、自己組織化プロセスマップの構築、革新的自己組織化パターン形成基盤技術を確認する。

## 2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

(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」(名大グループ)

### (1)－1 エッチングプロセス用小型コンビナトリアルプラズマ解析装置の開発

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の開発を目的としている。平成 20 年度においては、昨年度に確認した傾斜プラズマとその計測技術を基盤とし、図 1-1 に示す装置を開発した。本装置は約 20mm の上部電極に 13.56MHz の RF パワーを印加することで下部の電極上に長手方向に対し傾斜プラズマを形成することのできる装置となっている。本装置を用いて有機 low-k 膜のエッチング特性を評価すると共に、図 1-1 に示すように各ポイントにおいてラジカル絶対密度や電子密度を計測し、内部パラメータを関数としてエッチング特性を評価した。

この結果から H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> プラズマにおけるエッチング特性は内部パラメータに対し、線形的な関係であり、従来法とコンビナトリアル法の結果は同一直線状に乗っており、H<sub>2</sub> または N<sub>2</sub> 単ガスにおけるプラズマエッチングでの反応メカニズムとは異なることが示唆された。本実験では従来法は計 6 回のプロセス実験を行ったのに対し、コンビナトリアル法でプロットされる 6 点は一回のプロセスで得られた結果であり、コンビナトリアル法の有用性が明確である。

平成 20 年度においては、現在までの知見をもとにコンビナトリアルプラズマ解析装置開発の基礎研究をさらに推し進めると共に、プラズマナノ科学の早期創成のためには欠かすことのできない技術であることを示した。また、試作した本装置を用いて有機 low-k 膜のエッチング特性をプラズマナノ科学を基盤として解明することに成功した。

### (1)－2 プラズマナノ科学の創成を目指したラジカル表面反応機構の解明:

プラズマプロセスにおいて、極めて重要であるラジカル表面反応を明らかにし、プラズマナノ科学の基盤を構築することを目的としている。図 1-2 にラジカル表面反応(表面損失確率)を計測するための装置を示す。本装置では、内部アンテナへパルス化された RF(13.56MHz)パワーを印

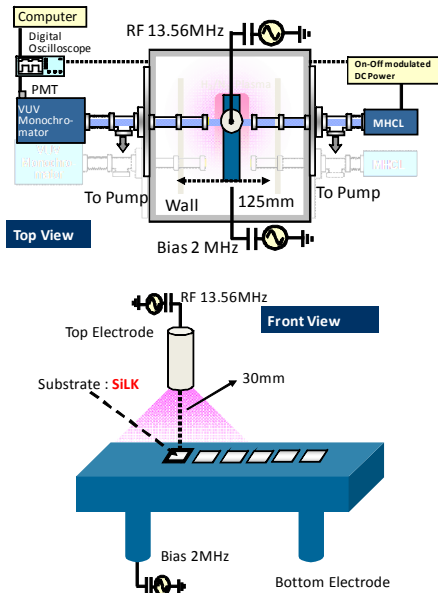


図 1-1 小型コンビナトリアルプラズマ解析装置(試作機)。

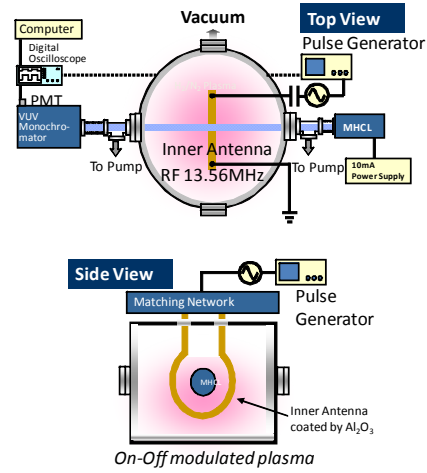


図 1-2 ラジカル表面反応計測装置

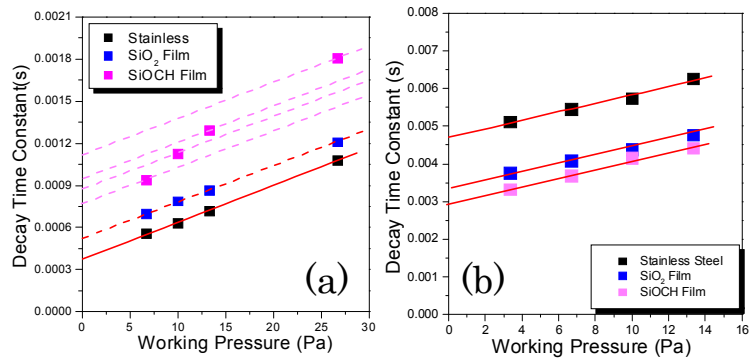


図 1-3 各材料におけるラジカルの失活 (a) H<sub>2</sub>プラズマ OFF 後の H ラジカルの寿命、(b) N<sub>2</sub>プラズマ OFF 後の N ラジカルの寿命。

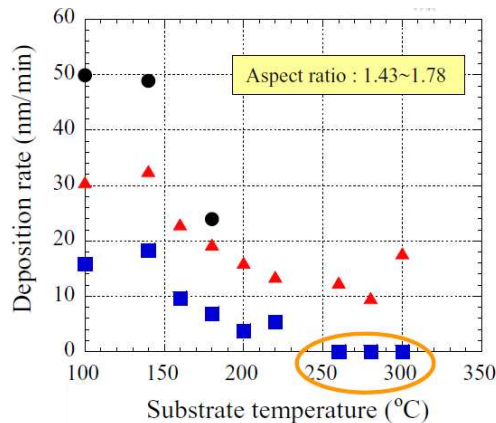


図 2-1 トレンチ上面(●)、底面(▲)、側面(■)の製膜速度の基板温度依存性。基板温度 250°C 以上で側壁に製膜されず、異方性製膜が実現。

加することで生成される誘導結合型パルスプラズマにおいて、プラズマ OFF 後のラジカル密度の減衰を評価するシステムとなっている。今回の計測においてはラジカルの気相中での反応は無視することができ、チャンバ表面での失活が主であることを理論的な計算から判明している。そこで本装置のチャンバ内壁の材質を変えることで、様々な材料におけるラジカル表面反応を計測することが可能である。

図 1-3(a), (b)に H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> プラズマにおける H, N ラジカルの SUS, SiO<sub>2</sub>, SiOCH 表面でのそれぞれの寿命(プラズマ OFF から 1/e に減衰するまでの時間)を示す。図 1-3(a), (b)からわかるように H, N ラジカルともに各材料における寿命が異なることからそれぞれの表面での付着確率が異なることがわかる。また、図 1-3(a)に示す H ラジカルは、SiOCH において圧力を関数とした場合にひとつの直線でフィテッングすることはできない結果となった。これは SiOCH 上では H ラジカルの表面反応が起因して付着確率が変化していることを示している。SiOCH 膜は短時間の H<sub>2</sub> プラズマ処理においても、その膜質が大きく変化することが同研究室の結果からわかっており、表面的な化学的な反応が付着確率を大きく変化させたものと考えられる。

本研究では、現在まで重要視されてはいたがその簡便な計測手法がないばかりにブラックボックス的な存在であったラジカルの表面反応を評価する装置を構築し、その定量的な分析に成功した。ラジカル表面反応を表す付着確率は材質によって大きく変化するとともに、化学的な反応が発生するエッチングなどプロセスにおいては、その条件によって強く影響を受けることを初めて明確にした。この結果はプラズマナノ科学を構築するうえで極めて重要な知見であり、本研究をさらに推し進めることは上記目的の達成に大きく寄与するものである。

## (2)「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」

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、九大グループが提案した異方性プラズマ CVD の製膜機構の理解が必要不可欠である。そこで、今年度はトレンチ基板へのカーボン薄膜堆積形状の基板温度依存性、及びトライオード法を用いてカーボン膜堆積に対するイオン照射の効果を調べた。

実験では異方性プラズマ CVD 装置を使用した。

## 実験結果

### 1. トレンチ基板へのカーボン薄膜堆積の基板温度依存性:

まず、基板温度を制御して異方性製膜を実現した。図 2-1 は、トレンチ上面、底面、側面の製膜速度の基板温度依存性を示す。図中丸で囲んだ基板温度 250°C 以上において、側面には堆積せず、上面と底面に堆積する異方性製膜を実現した。(16)

## 結論

有機基板上への選択的カーボン膜形成の基礎的検討を行い、異方性 CVD プラズマでは、基板温度、イオンフラックス、イオンエネルギーが重要なパラメータであることを明らかにした。また、トライオード基板上への選択製膜を実現した。今後は今年度製作した自己組織化コンビナ

トリアル解析装置を用いて、自己組織化プロセスマップの構築、革新的自己組織化パターン形成基盤技術を確立する。

### 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プロセス解析装置の開発
- (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) トレンチ基板へのカーボン薄膜堆積の基板温度依存性
- (2) トライオード法を用いた、カーボン膜堆積に対するイオン照射の効果

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表 (原著論文)

1. S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, Plasma Damage Mechanisms for Low-k Porous SiOCH Films due to Radiation, Radicals, and Ions in the Plasma Etching Process, J. Appl. Phys., Vol. 103, Issue 7, pp. 073303-1-073303-5 (2008).
2. S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi, Evaluation of Property Changes 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. Vol. 47, No. 5, pp. 3621-3624 (2008).
3. K. Takeda, S. Takashima, M. Ito, and M. Hori, Absolute Density and Temperature of O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) in Highly Ar or Kr Diluted O<sub>2</sub> Plasma, Appl. Phys. Lett., Vol. 93, No. 2, pp.

- 021501-1-021501-3 (2008).
4. M. Fukasawa, T. Tatsumi, K. Oshima, K. Nagahata, S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, and Y. Kamide, Surface Reactions during Low-k Etching using N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Plasma, *J. Vac. Sci. Technol. A* 26, pp.870-874 (2008).
  5. H. Ito, H. Kano, and M. Hori, New Compact Continuous Spectrum Light Source Using Atmospheric Pressure Microplasma with High-Velocity Ar Gas Flow, *Appl. Phys. Express*, Vol. 1, No. 10, pp. 106001-1-106001-3 (2008).
  6. 小方誠司、池田 圭、小林 司、関根 誠、高島成剛、田中正明、田中雅人、豊田一行、堀勝、渡辺元之、シミュレーションと計測によるプロセスプラズマの解析:N<sub>2</sub> プラズマと H<sub>2</sub> プラズマについて, *Journal of the Vacuum Society of Japan (JVAJ)*, Vol.51, No.12, pp.807-813 (2008).
  7. T. Ohta, C. Koshimizu, K. Kawasaki, K. Takeda, and M. Ito, Simultaneous Measurement of Substrate Temperature and Thin-Film Thickness on SiO<sub>2</sub> /Si Wafer using Optical-Fiber-Type Low-Coherence Interferometry, *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, pp.013110-1-013110-7 (2009).
  8. Y. Setsuhara, K. Takenaka, A. Ebe and J. G. Han, "Properties of Argon/Oxygen Mixture Plasmas Driven by Multiple Internal-Antenna Units", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 202, 5230-5233 (2008).
  9. Y. Setsuhara, T. Sera, and K. Takenaka, "Discharge Profiles of Internal-Antenna-Driven Inductively-Coupled Plasmas", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 202, 5234-5237 (2008).
  10. Y. Setsuhara, D. Tsukiyama, K. Takenaka "Uniformity of 500-mm Cylindrical Plasma Source Sustained with Multiple Low-Inductance Antenna Units", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 202, 5238-5241 (2008).
  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.*, Vol. 202, 5225-5229 (2008).
  12. K. Takenaka, Y. Setsuhara, K. Nishisaka and A. Ebe, "Characterization of Ion Energy Distribution in Inductively-Coupled Argon Plasmas Sustained with Multiple Internal Antenna Units", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 47 6900-6902 (2008).
  13. 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.* Vol. 47 6903-6906 (2008).
  14. 堀 勝, 先進プラズマナノプロセス技術~プラズマナノ科学創成による製造技術の革新~, 真空ジャーナル, Vol. 120, pp. 18-25, 2008 年 9 月.
  15. 関根 誠, プラズマ・プロセス研究のアカデミックロードマップ, *Semiconductor FPD World*, 2008 年 7 月号, 47 ページ, 2008 年 6 月
  16. 15 J. Umetsu, K. Inoue, T. Nomura, H. Matsuzaki, K. Koga, M. Shiratani, Y. Setsuhara, M. Sekine, and M. Hori, "Substrate temperature dependence of deposition profile of plasma CVD carbon films in trenches", *Journal of Plasma and Fusion Research Series* (accepted).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：1 件）