

新規プラズマ CVD チャンバークリーニングガスとしての C₃F₆ の性能評価Evaluation of C₃F₆ as Alternative Gas for Plasma CVD Chamber Cleaning

伊崎隆一郎* 神力 学*
 ISAKI Ryuichiro SHINRIKI Manabu

プラズマ CVD チャンバークリーニングガスについて、環境負荷の大きい六フッ化エタン (C₂F₆) の代替ガスとして、六フッ化プロペン (C₃F₆) を評価した。量産型プラズマ CVD 装置 (AMAT P5000) を用いて実験したところ、C₃F₆ はクリーニング中に 99% 以上が分解し、反応生成物として四フッ化ケイ素 (SiF₄)、四フッ化メタン (CF₄)、二フッ化カルボニル (COF₂) や二酸化炭素 (CO₂) などが検出された。C₂F₆ によるクリーニングと比較すると、処理時間は同等でありながら、環境負荷の指標となる MMTCE (Million Metric Tons Carbon Equivalent) を、5% 以下に低減することができた。

Hexafluoropropene (C₃F₆) was evaluated as C₂F₆ alternative gas for plasma CVD chamber cleaning using Applied Materials P5000 plasma CVD tool. As results, C₃F₆ decomposed over 99% in cleaning process. SiF₄, CF₄, COF₂ and CO₂ were detected as products in C₃F₆ cleaning. C₃F₆ cleaning time was the same as C₂F₆ cleaning. MMTCE of C₃F₆ cleaning was reduced to under 5% of C₂F₆ cleaning.

1. はじめに

半導体製造プロセスでは、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜といった絶縁膜を形成する工程が多数存在する。これら絶縁膜を形成する方法としては、プラズマ CVD 法 (PECVD) が多く用いられている。同プロセスでは、チャンバー内に膜形成成分を主とする固体状堆積物が蓄積し、成膜状態の異常やパーティクルの発生を引き起こすため、成膜頻度に応じてチャンバー内部をクリーニングすることが必要となる。クリーニングの方法としては、活性なフッ素原子により固体状堆積物をガス状の四フッ化ケイ素 (SiF₄) へと化学変化させて排気除去するドライクリーニングが広く普及している。活性なフッ素原子を生成するためには、分子内にフッ素原子を有するガスが用いられ、一般には、六フッ化エタン (C₂F₆) や三フッ化窒素 (NF₃) をプラズマ化する方法が用いられている¹⁾。しかしながら、これらのガスは強力な地球温暖化ガスであり、1997年に京都で開催された気候変動枠組条約第三回締約国会議 (COP3) 以降、使用を制限する動きが活発化している²⁾。特に、C₂F₆ については、クリーニング工程の排出物に温暖化効果の高い四フッ化メタン (CF₄) や未分解の C₂F₆ が多く含まれるため、温暖化への寄与

が高く問題である³⁾。

削減に向けた具体策として、条件の最適化による利用効率の改善、除害装置の導入については、既に実施が進んでおり、温暖化物質の排出抑制に大きな効果を上げている^{4,5)}。今後は、クリーニングプロセスにおいて用いるガスに対しても、ガス自体の有する地球温暖化係数 (GWP) が低く、また、そのガスの製造方法についても低環境負荷であることが必要である。低環境負荷のクリーニングガスについては、世界各所において精力的な研究開発が行われている⁶⁻⁸⁾。しかしながら、クリーニングガスとしての数多くの要求事項を満足するガスが現状としては少なく、より一層の研究開発が必要と言える。

我々は、フッ素原子含有化合物の物性調査から始め、候補ガスの絞り込みを行い、実際に量産型 PECVD 装置によりクリーニング条件の最適化、ならびに性能評価までを実施した。その結果、C₂F₆ の代替ガスとして、六フッ化プロペン (C₃F₆) の可能性を見出すことができた。ここでは、物性調査、クリーニングの特性に加え、当該ガスによるクリーニング機構に関して得られた新しい知見について報告する。

2. 物性調査

クリーニングガスは、クリーニング性能や環境負荷

* 電子機材事業本部マーケティング統括部開発部

に加え、大量に使用されることから、実用化のためには様々な条件をクリアする必要がある。具体的には、(1) クリーニング性能が既存ガスの性能と同等以上であること、(2) 環境負荷をトータルシステムで減少させること、(3) 危険性の低い物性を有すること、(4) 集中供給などの大量供給が可能となる蒸気圧を有すること、(5) 市場への供給量を十分確保できる、潤沢に存在するガスであること、(6) トータルコストが既存ガスを用いる場合に比較して同等以下であること、が要求事項となる。我々は、これらの要求事項をガスの物性面から整理するため、炭素原子とフッ素原子を有する物質を中心に約20種類のガスについて調査を行った。

Fig. 1はクリーニング性能の指標を表す。クリーニング性能については、活性なフッ素原子をいかに効率良く生成出来るかが重要なポイントとなる。そこで、フッ素原子を生成する反応パスとして、プラズマ中で電子衝撃を受けて分子内の結合が解離する反応と、共存する酸素による酸化分解反応を想定し、各エネルギーをまとめた⁹⁾。結合解離エネルギーが低く、酸化分解反応の反応生成熱 (ΔH) が負に大きな値を示す、図中の左下の領域に存在するガスが、最も高効率にフッ素原子を生成するガスと言える。この領域にはフッ素ガスが該当したが、フッ素ガスは、次世代のクリーニングガスとして候補に挙げられている。また、結合解離エネルギーからは、八フッ化プロパン (C_3F_8) と八フッ化シクロブタン ($c-C_4F_8$)、酸化分解反応エネルギーからは、 C_3F_6 と $c-C_4F_8$ の有効性が確認できた。

次に、環境負荷特性と危険性の尺度を Fig. 2 にまとめた。環境負荷特性についてはガスの GWP を用いた^{10, 11)}。危険性の尺度については、National Fire Protection Association の燃焼性、反応性、毒性に関するクラス分け数値を用い、各数値の合算を示した¹²⁾。

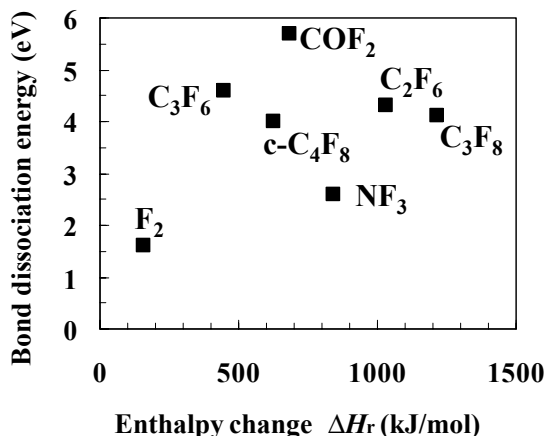


Fig. 1 A relationship between bond dissociation energy and enthalpy change for each fluoride gases.

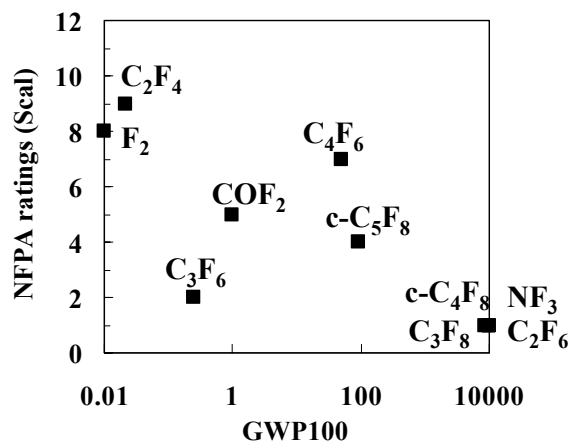


Fig.2 A relationship between GWP and NFPA ratings for each fluoride gases.

GWP は、分子の赤外線吸収特性と大気中における寿命に依存している。一方、大気中の寿命が短いという性質は、大気中における反応性や毒性が高くなることと裏表の関係にある。従って、一般には、GWP が低くなると危険性の尺度が増加する反比例傾向となる。しかしながら、 C_3F_6 は、唯一この傾向に該当せず、低 GWP と低危険性を両立するガスであることが明らかとなった。 C_3F_6 は、二つの炭素原子間に二重結合を一つ有する分子構造をもつ。この二重結合は、大気中で水酸ラジカル (OH) と速やかに反応することが知られており¹¹⁾、結果として C_3F_6 の大気中寿命は短く、GWP も極めて低い値となる。しかしながら、ラジカルが存在しない雰囲気下においては極めて安定であり、低 GWP と低危険性を相互にバランスした物性を示す。Fig. 1 で示したクリーニング性能に関し、結合解離エネルギーで有効性を確認した C_3F_8 、 $c-C_4F_8$ については、危険性の尺度は極めて低いものの、GWP は高い結果となった。

C_3F_6 は、一般にはフッ素樹脂工業における中間原料として広く普及しており、市場への安定供給、製造コストの観点からは、理想的なガスの一つであるといえる。また、液化ガスであるが、蒸気圧は常温で約 0.6MPa と比較的高く、ガス消費量の多いクリーニングプロセス用途としても十分に用いることが可能である。

以上の調査結果より、 C_3F_6 を中心とし、量産型 PECVD 装置によるクリーニング特性を既存ガスである C_2F_6 と比較して評価することとした。

3. クリーニング特性の評価

3.1 実験方法

クリーニング性能の評価は、量産型 PECVD 装置 (AMAT 社製 Precision5000) を用いた。評価の手順は、 SiO_2 を成膜した後にクリーニングを行い、その際

の SiF_4 を主とする排出成分トレンド、およびチャンパー内におけるフッ素原子の発光強度トレンドを計測した。Fig. 3 に実験装置の概略図を示す。

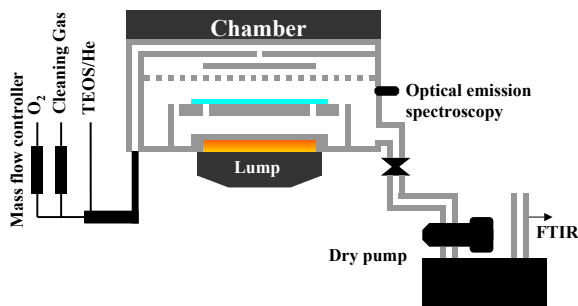


Fig. 3 Schematic flow of experimental setup.

排出ガスの分析は、ドライポンプの後段にフーリエ変換赤外分光器 (FTIR) を設置して計測した。FTIR は、堀場製作所製 FG120、および MIDAC 製 IGA2000 を用いた。分析条件は、ガスセルの光路長が 1 cm、分解能は 2 cm^{-1} とした。ガスセルの後段にはダイヤモンドポンプを配置し、ガスセルには約 2 slm の一定流量のガスを導入した。排出ガスには、多種類の成分ガスが共存すると共に、その濃度のダイナミックレンジも大幅に変化する。このような条件における定量分析には、多成分解析法 (PLS 法) を用いる他、各測定対象、濃度に応じた解析手法が開発されており、これをベースにデータを採取した¹³⁻¹⁶⁾。クリーニングによって排出されるガスについては、温暖化に寄与する物質の総量、およびその影響を MMTCE として評価することが必要である。その算出については、FTIR による測定結果と各温暖化物質の GWP により求めた。

3.2 クリーニング方法

C_2F_6 によるクリーニング条件をベースに、ガス種、流量、酸素との混合比、チャンパー内圧力、電極間距離、クリーニング時間を変化させて実験を行った。高周波の印加電力は、750 W で一定とした。

クリーニングの方法は、はじめに電極周りを効率的にクリーニングする高圧クリーニングを行い、次いで、チャンパー壁や排気系をクリーニングする低圧クリーニングを行う 2 ステップクリーニングを中心とした。以下に C_2F_6 を用いた場合の具体的な実験手順と条件を示す。

<実験手順>

成膜 (約 820 nm) → クリーニング → シーズニング

<成膜条件>

ガス：テトラエトキシシラン TEOS (700 mg/min)
+ O_2 (310 sccm) + He (310 sccm)

圧力：10 Torr

電極間距離：5 mm

Rf パワー：300 W

成膜時間：60 s

<クリーニング条件>

・高圧クリーニング

ガス： C_2F_6 (500 sccm) + O_2 (600 sccm)

圧力：3.5 Torr

電極間距離：8 mm

Rf パワー：750 W

処理時間：45 s

・低圧クリーニング

ガス： C_2F_6 (500 sccm) + O_2 (600 sccm)

圧力：1.5 Torr

電極間距離：25 mm

Rf パワー：750 W

処理時間：25 s

<シーズニング条件>

レシピ：成膜条件と同じ

処理時間：10 s

3.3 評価方法

クリーニングは、クリーニング中に排出される SiF_4 の総量、および排出濃度の時間変化により評価できる。しかしながら、微量のクリーニング残渣が残っている場合、1 工程の評価では確実な判定はできない。そのために、通常はウエハを多数枚処理するマラソンテストを行い、多角的な評価を実施することが必要となる。そこで、通常のクリーニングを行った後に、再度、標準クリーニング、すなわち、 C_2F_6 によるクリーニングを行うポストクリーニングを実施し、1 工程の評価ながら残渣量を確実に評価できる方法を採用した。ポストクリーニングの条件は、 C_2F_6 クリーニングの条件とし、処理時間は各ステップ 20s ずつとした。条件の最適化は、通常のクリーニング、およびポストクリーニングにおいて排出される SiF_4 の総量とトレンドの双方を比較して行った。Fig. 4 に測定例を示す。

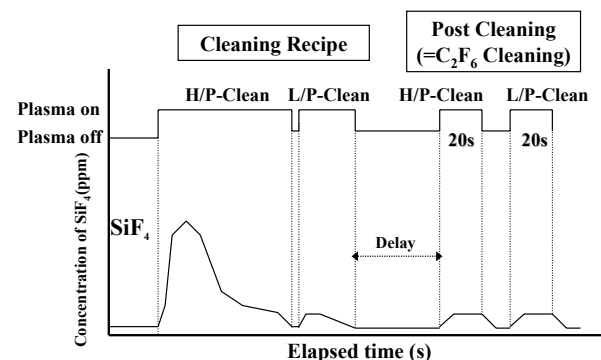


Fig. 4 Evaluation scheme of cleaning.

4. 実験結果と考察

4.1 クリーニング性能

4.1.1 C₂F₆ クリーニング

C₂F₆ 標準条件クリーニングにおける SiF₄ 濃度の時間変化を Fig. 5 に示す。

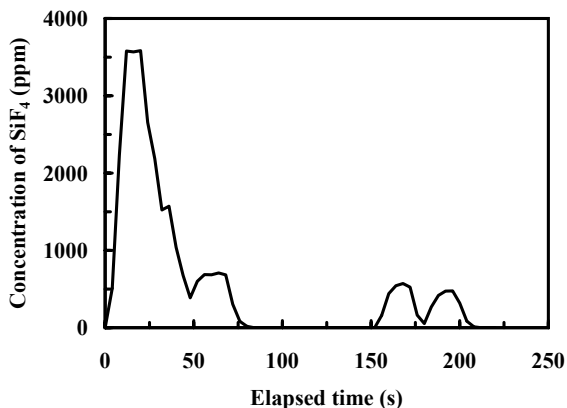


Fig. 5 SiF₄ emission data in C₂F₆ cleaning.

SiF₄ の排出トレンドは、クリーニング初期に多くの排出が見られた。高压クリーニングから低压クリーニングに移行する際、電極間距離と圧力調整に要する数秒のプラズマオフ時間があるが、その間に SiF₄ の排出は一旦停止し、その後、低压クリーニングを行うと再び排出が開始される傾向となった。ポストクリーニングを行った場合にも、若干の SiF₄ 排出が認められたが、これはチャンパー内の石英ガラスなどの材料に起因するものと考えられるため、このレベルをバックグラウンドとした。

4.1.2 C₃F₆ クリーニング

C₂F₆ 標準条件クリーニングと同じ処理時間とした条件で、C₃F₆ クリーニングを行った。SiF₄ の排出濃度と処理時間の関係について、C₂F₆ クリーニングとの比較を Fig. 6 に示す。

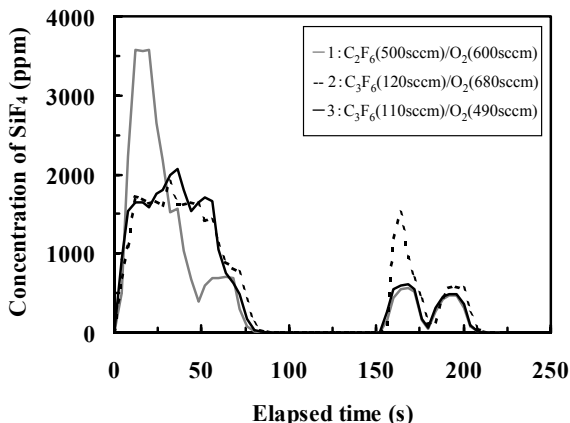


Fig. 6 A comparison of SiF₄ emission data from 3 cleaning recipes (1:C₂F₆ cleaning, 2:C₃F₆ not optimized cleaning, 3:C₃F₆ optimized cleaning).

C₃F₆ クリーニングの場合、クリーニング初期に排出される SiF₄ 濃度は、C₂F₆ クリーニングと比較して低かった。SiF₄ の排出トレンドは、安定していたが、クリーニング時間終了時には発生が収束して終点に達した。クリーニング中に排出された SiF₄ の総量は、C₂F₆ クリーニングの場合と同じになった。ポストクリーニングにおいては、条件3の場合、SiF₄ の排出総量、トレンド共、C₂F₆ クリーニングの場合と良い一致を示した。しかしながら、条件2の場合、SiF₄ の発生量がバックグラウンドレベルよりも高くなり、クリーニング残渣が認められた。

C₃F₆ によるクリーニング条件について、C₃F₆ と O₂ の混合比、高压クリーニング時のチャンパー内圧力、総ガス流量の各因子に対し、ポストクリーニングにおける SiF₄ 排出総量を指標として条件依存性をまとめた。Fig. 7 から Fig. 9 に各結果を示す。

C₃F₆ と O₂ の混合比については、C₃F₆ の濃度が約 20% のところで極小値を取った。C₂F₆ クリーニングの最適条件は、C₂F₆ の濃度が約 50% であることから、C₃F₆ クリーニングは C₂F₆ クリーニングより高酸素濃度が好条件となることが分かった。

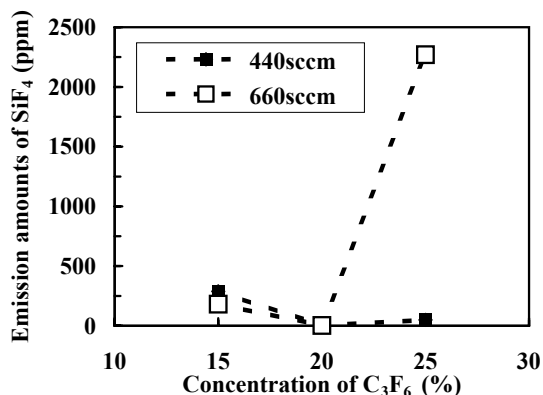


Fig.7 Concentration of C₃F₆ effect on SiF₄ emission amounts in post cleaning.

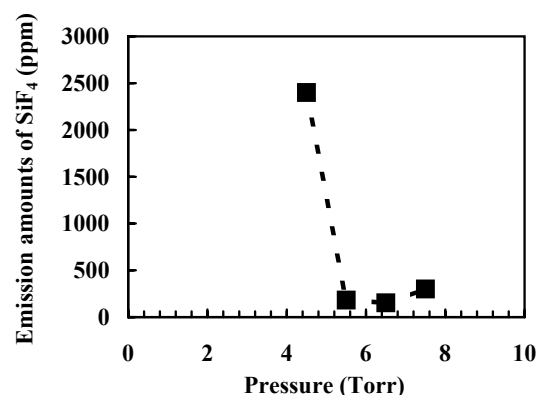


Fig. 8 Pressure effect on SiF₄ emission amounts in post cleaning. (Total flow rate:660sccm, C₃F₆ concentration: 20%)

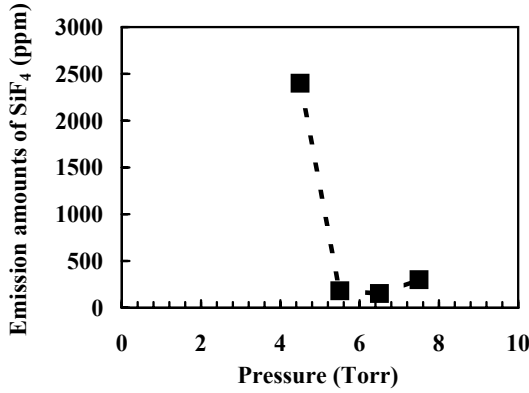


Fig. 9 Total flow rate effect on SiF₄ emission amounts in post cleaning. (C₃F₆ concentration:20%, Pressure:6.5 Torr)

高圧クリーニング時のチャンバー内圧力については、5～6 Torr 付近で極小値となった。C₂F₆ クリーニングの最適条件は4Torr 付近であり、C₃F₆ クリーニングは比較的高圧側に好条件があることが分かった。

総ガス流量依存性については、約600 sccm で極小値となった。流量を多くすることにより、チャンバー内に投入する総フッ素原子数を多くすることができるが、クリーニング効果はかえって低下することが分かった。

C₂F₆ と C₃F₆ の最適条件を比較するため、高圧クリーニング時のチャンバー内におけるガスの滞在時間を算出した。式(1)に計算式を示す。

$$\tau = P_r V_r T_s / P_s Q T_r \quad (1)$$

- P_r: チャンバー内圧力 (Torr)
- P_s: 標準圧力 (760 Torr)
- V_r: チャンバー内容積 (4700 cm³)
- Q: 総ガス流量 (sccm)
- T_r: チャンバー内温度 (333 K)
- T_s: 標準温度 (273 K)

計算した結果、C₃F₆ クリーニングの滞在時間は、C₂F₆ クリーニングに比較して約3.5倍となった。滞在時間については、クリーニングのメカニズムの項目でより深く記述する。

4.2 環境特性

クリーニングによる環境負荷については、クリーニング工程により排出される成分の分析により評価される。本実験では、FTIR により温暖化に寄与する化学成分の定量分析を行った。C₂F₆ と C₃F₆ について、各分析結果を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。

C₂F₆ クリーニングの場合、ガスの分解効率は約30%と低く、また、反応副生成物 CF₄ が多く生成していることが分かった。一方、C₃F₆ クリーニングの場合、ガスの分解効率は99%以上となり、また、CF₄ の生成量も C₂F₆ クリーニングに比較して大幅に低い結果と

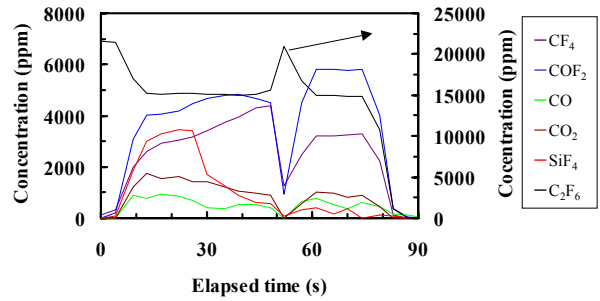


Fig. 10 Concentration of element gases in the exhaust gas with time in C₂F₆ cleaning.

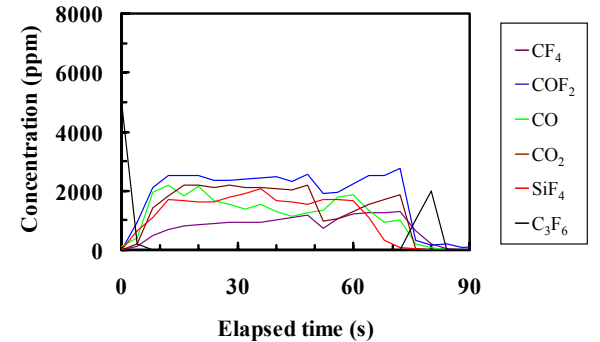


Fig. 11 Concentration of element gases in the exhaust gas with time in C₃F₆ cleaning.

なった。MMTCE については、式(2)により算出した。

$$\text{MMTCE} = \sum (Q_i \times 12/44 \times \text{GWP}_{100i}) / 10^9 \quad (2)$$

Q_i: 成分 i の排出重量 (kg)

計算の結果、C₂F₆、C₃F₆ の双方のクリーニングでは、それぞれ、8.5 × 10⁻⁹、3.0 × 10⁻¹⁰ となり、C₃F₆ クリーニングの MMTCE は劇的に低い結果となった。

5. クリーニングのメカニズム

C₃F₆ によるクリーニングは、C₂F₆ の条件に比較して、同じ処理時間で同等の SiF₄ 排出量となった。また、C₃F₆ クリーニングの MMTCE については、C₂F₆ に比較して95%以上の削減となり、環境特性も大幅に向上することが明らかとなった。C₃F₆ クリーニングと C₂F₆ クリーニングを比較した場合、チャンバー内におけるガスの滞在時間、クリーニング中のガスの分解率、および CF₄ の生成トレンドの3項目について、大きな違いが認められた。ここで、このような性能がどのようなメカニズムにより得られているのか、議論する。

まず、ガスの分解率について考察する。ガスの分解率は、C₂F₆ では約30%、C₃F₆ では99%以上となった。ガスの分解メカニズムとしては、まず、プラズマ中の電子衝撃による結合解離反応が考えられる。結合解離エネルギーについては、C₂F₆ の場合、C-C 結合が4.3 eV、C-F 結合は5.5 eV であり、C₃F₆ については、C=C 結合が4.6 eV、C-C 結合は4.8 eV となっている。従って、炭素原子間結合解離エネルギーについては

C_2F_6 と C_3F_6 に大きな差は認められず、分解率への寄与は低いものと考えられる。

次に化学反応の寄与を検討した。 C_3F_6 は二つの炭素原子間に二重結合を有するが、一般に、同結合には各種のラジカルが高速に付加反応することが知られている¹⁷⁾。クリーニング中、チャンバーに導入されたガスはプラズマ化されるが、その際、フッ素原子、酸素ラジカル、酸素原子などのラジカルが生成するため、 C_3F_6 クリーニングの気相化学反応では、これらのラジカルと C_3F_6 分子の反応が活発に生じているものと考えられる。これに対して、 C_2F_6 などの飽和型フルオロカーボン分子の場合、分子内に活性な結合を持たないため、ラジカルが存在する雰囲気においてもガスの分解は起こらない。従って、 C_3F_6 クリーニングにおける気相化学反応過程では、ラジカル付加反応による寄与が大きく、その結果、ガスの分解率が飛躍的に向上したものと推定する。

次に、 CF_4 の生成機構に関して考察する。 CF_4 の生成機構は、 CF_x ラジカルとフッ素原子の再結合反応である。 C_2F_6 クリーニングの場合、 SiF_4 の排出量が減少傾向になると CF_4 の生成量が増加する傾向となった。この傾向は、被クリーニング対象である固体状シリコン酸化物が無い、純粋な気相化学反応過程においては、 CF_x ラジカルとフッ素原子の再結合反応が優位に進行することを示す。一方、 C_3F_6 クリーニングの場合、含酸素化合物の生成率が高く、 SiF_4 の排出が減少傾向となっても、 CF_4 の生成量に変化は少なかった。この結果は、プラズマ気相反応が終始安定していることを示している。 C_3F_6 クリーニングにおいては、不完全酸化物である二フッ化カルボニル(COF_2)の生成率は高く、クリーニングの活性種となるフッ素原子の消失過程も存在すると考えられる。本実験においては、チャンバー内におけるガスの滞在時間を長くした条件について、より効率的なクリーニングを行えることが明らかとなったが、これは、 COF_2 の生成反応パスを抑制すること、あるいは、生成した COF_2 をさらに分解する効果があるためと考えられる。従って、 C_3F_6 クリーニングは、ガスの滞在時間を長くすること、さらには、プラズマ放電パワーを増加させることにより、より効果的なクリーニングが行えるものとする。

6. まとめ

PECVD チャンバークリーニングにおける C_2F_6 クリーニングガスの代替ガスとして、各種フッ素系ガスの物性調査を行った結果、 C_3F_6 の有効性を見出すこと

ができた。さらに、量産型 PECVD 装置により、 C_3F_6 によるクリーニング条件の最適化、さらには、 C_2F_6 とクリーニングの性能比較を行った結果、クリーニング性能は同等となり、MMTCE は95%以上低減できることを明らかにした。

参考文献

- 1) Mocella, M. T. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 447 (Environmental, Safety, and Health Issues in IC Production), 29 (1997).
- 2) Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change (Dec. 1997).
- 3) Hines, C. M.; Pinto, J. N.; Izor, R. C.; Tamayo, T. A.; Miller, W. J. *IEEE/SEMI Adv. Semicond. Manuf. Conf. Workshop 1998*, 203-207 (1998).
- 4) Johnson, A.; Entley, W.; Vrtis, R.; Langan, J.; Maroulis, P.; Chen, C. M.; Chen, C. T.; Chang, Y. C.; Yam, O. H. *Proc. Electrochem. Soc.* 2000-7 (Environmental Issues in the Electronics and Semiconductor Industries), 21 (2000).
- 5) 新田昭彦, 杉森由章, 真空. 46 (9), 678-681 (2003).
- 6) Pruette, L.; Karecki, S.; Reif, R.; Tousignant, L.; Reagan, W.; Kesari, S.; Zazzera, L. *J Electrochem. Soc.* 147 (3), 1149 (2000).
- 7) Allgood, C. C.; Hsu, S.; Mocella, M. *Proc. Electrochem. Soc.* 2001-6 (Environmental Issues with Materials and Processes for the Electronics and Semiconductor Industries), 9-14 (2001).
- 8) Mitsui, Y.; Ohira, Y.; Yonemura, T.; Takaichi, T.; Sekiya, A.; Beppu, T. *J. Electrochem. Soc.* 151 (5), G297-G301 (2004).
- 9) Chase, M. W. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9. (1998).
- 10) Ehhalt, D.; Prather, M. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2001: The Scientific Basis. Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases, 2001.
- 11) Acerboni, G.; Beukes, J. A.; Jensen, N. R.; Hjorth, J.; Myhre, G.; Nielsen, C. J.; Sundet, J. K. *Atmos. Environ.* 35, 4113-4123 (2001).
- 12) NFPA-MSDS. National Fire Protection Association, America
- 13) International SEMATECH. Guideline for Environmental Characterization of Semiconductor Equipment. 2001, Technology Transfer #01104197A-XFR. 43p.
- 14) 電子情報技術産業協会. PFC ガス測定に関するガイドライン, 2002.
- 15) 南百瀬勇, 杉浦利和. Equipment Environmental Characterization Guideline (通称インテルプロトコル)を補完する FT-IR を用いた PFC の簡易計測方法 Rev.0.1. セイコーエプソン, 2000.
- 16) 吉田秀俊, 新田昭彦, 増崎宏. 日本酸素技報. (22), 27-29 (2003).
- 17) Grant, E. R.; Root, J. W. *Chem. Phys. Lett.* 27 (4), 484-489 (1974).