

プラズマ耐食性ガラスの開発

新 井 一 喜
橋 本 眞 吉
高 畑 努

Development of Plasma-Resistant Glass

Kazuyoshi ARAI
Shinkichi HASHIMOTO
Tutomu TAKAHATA

Silica-based plasma-resistant glasses containing rare-earth element (RE) and aluminum (Al) have been developed. The co-doping with RE as a network modifier and Al as a network former was found to improve remarkably the plasma durability of the glasses. The mechanism for enhancement of durability is discussed in terms of the structural changes of the glasses. The RE-Al-Si-O glass of optimized composition was superior in durability to representative plasma-resistant materials such as alumina and aluminum nitride ceramics. Since the glasses after plasma etching showed quite smooth surface, it is also expected that less particles would be generated from the glass surface during plasma etching as compared with ordinary ceramic materials.

1. はじめに

半導体デバイスや液晶パネルの製造工程において、ドライエッチングはいまや無くてはならない重要な技術である。なかでも、高速エッチングや異方性エッチングを可能とする、フッ素系ガスや塩素系ガスによるプラズマエッチングは、酸化膜やpoly-Si、金属配線のエッチング等多くのプロセスで利用されている。しかしながら、エッチング装置に使用される石英ガラス製部材のフッ素プラズマによる損耗が著しく、メンテナンスサイクルが短いことが大きな問題となっている。また、製品歩留まりの低下を引き起こすパーティクルについても、その発生を抑制することが重要な課題となっており、市場からは、高プラズマ耐食性、低発塵性材料の開発が求められている¹⁾。

フッ素プラズマによる石英ガラスの腐食は、ガラス表面で生成される揮発性ふっ化物 (SiF_4) の蒸発により進行すると言われている²⁾ (Fig. 1)。そこで、ふっ化物の安定性が高い元素、例えばアルカリ土類元素

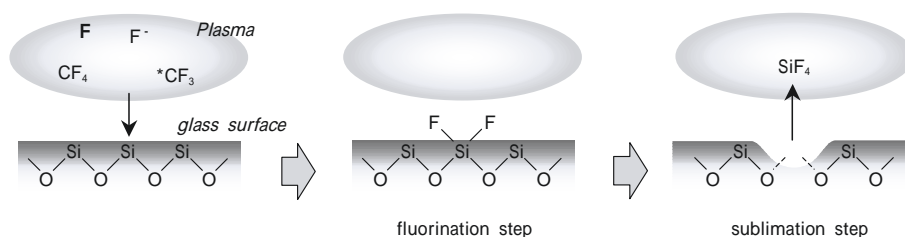
(AE)、希土類元素(RE)、Alなど(以降、これらの元素を耐食性元素と呼ぶ)を添加することにより、石英ガラスにプラズマ耐食性を付与する方法が試みられている。これは、エッチングの進行とともにガラス表面に不揮発成分を濃縮させ、安定な耐食被膜を形成するというものである。しかしながら、この方法では、工業的に十分な耐久性は得られず、さらに耐食性の高い材料が市場からは求められていた。

本報では、まず新たな耐食性向上のメカニズムについて述べたのち、ガラス構造、開発品の特徴について述べる。

2. 実験方法

[1] 試料作製

水晶粉末および各種酸化物粉末を目的の組成となるよう秤量し十分に混合した物を、電気炉にて加熱熔融しガラスインゴットとした。

Fig. 1 SiO₂ corrosion mechanism by F-plasma

[2] プラズマ耐食性の評価

得られたインゴットから小片を切りだし、ダイヤモンド砥粒により鏡面研磨を行ったのち、カプトンテープにより部分的にマスクングを施した。これをアネルバ製エッチング装置 DEM-451 に投入し、四弗化炭素、酸素、アルゴンの混合ガス中で高周波プラズマエッチングを施した。エッチング条件を表 1 に示す。

エッチング後のテストピースについて、マスクング部とエッチング部との段差を触針式表面粗さ計 DEKTAK-3030 により計測し、削れ量からエッチングレートを算出した。各エッチングレートは、石英ガラスのエッチングレートを基準にした相対値で表し、プラズマ耐食性改善の指標とした。また、エッチング前後での表面粗さ(Ra)の変化を同時に測定した。

Table 1 Etching conditions

Electrode gap	90 mm
Electrode size	280 mm (616 cm ²)
RF power	100 W, 300 W
Etching gas	CF ₄ : 25 sccm O ₂ : 6 sccm Ar : 125 sccm
Base pressure	5x10 ⁻³ Pa
Etching pressure	15 Pa

[3] ガラス構造の解析

ガラスの構造を解析するために、Varian社製高分解能NMR VXR-300Sを用い、²⁷Al-および²⁹Si-固体核磁気共鳴(NMR)測定を行なった。また化学シフト異方性や双極子-双極子相互作用によるサテライトピーク (Spinning Side Band) の出現を抑えるため、MAS(Magic Angle Spinning) 試料回転を行ないながら測定を実施した。測定条件は以下のとおりである。

(1) ²⁷Al MAS-NMR

観測周波数 = 78.2MHz、パルス幅 = 3.6 μs (1/2パルス)、測定待ち時間 = 2s、積算回数 = 1000回、試料回転周波数 = 9.0kHz、室温にて測定を行なった。標

準試料として、Al(NO₃)₃ (= 0 ppm)を用いた。

(2) ²⁹Si MAS-NMR

観測周波数 = 59.6MHz、パルス幅 = 1.6 μs (1/8パルス)、測定待ち時間 = 5s、積算回数 = 5000回、試料回転周波数 = 4.0kHz、室温にて測定を行なった。標準試料として、(CH₃)₃SiH (= 0 ppm)を用いた。

3. 結果および考察

[1] 耐食性元素の単独添加

まず、石英ガラスへの耐食性元素の単独添加について述べる。Fig. 2 は、アルカリ土類元素(AE)、希土類元素(RE)およびAlを、石英ガラスに個別に添加した試料について、高周波出力を変化させたときの相対エッチングレートをプロットしたものである。

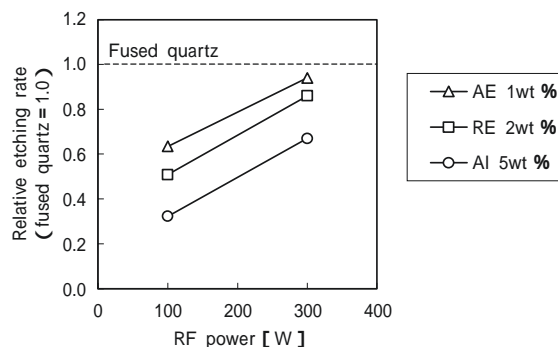


Fig. 2 Relative etching rates of singly doped silica glasses plotted against RF etching power

何れの試料についても、低出力条件下ではある程度のプラズマ耐食性改善効果が見られるものの、出力の上昇に伴い、無添加石英ガラスとのエッチングレート差が減少して行くのが確認された。このような現象は、これまで報告されておらず原因は不明であるが、著者らは原因を以下のように推定した。

すなわち、比較的出力の低いエッチング条件下では、ふっ化物の揮発が律速となる化学的プロセスが支配的であり、ガラス表面には耐食性元素の濃縮層、つまり

安定な耐食性被膜が容易に形成される。しかしながら、高出力条件下においては、プラズマからのイオン入射の影響が無視できなくなり、表面原子層のミキシングや、イオンアシストエッチングといった物理化学的作用により、耐食性元素添加の効果が薄れたものと考えられる。

したがって、耐食性元素を単独で石英ガラスに添加しただけでは、工業的に利用可能なプラズマ耐食性は付与できないとの結論に至った。

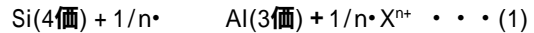
高密度プラズマに適応可能なガラスを得るためには、ふっ化物の安定性だけでなくガラス構造の安定性も重要になると考えられる。

[2] 共添加系の検討

シリケートガラスの構造は一般に、SiO₄四面体が立体的に連結した三次元網目構造と、その隙間に導入された大きな陽イオンにより構成されると言われている³⁾。網目骨格を構成する元素はNetwork former (NWF)、網目骨格には入らずその隙間に導入される元素はNetwork modifier (NWM)と呼ばれる。前出のアルカリ土類元素(AE)や希土類元素(RE)は、イオン半径が大きいためガラス中ではNWMとして存在し、Alはおかれた環境によりNWFとNWMのいずれの形態も取り得ると言われている。

上述のように耐食性元素を単独で石英ガラスに添加した場合、電気的中性を保つために非架橋酸素が生成し、四面体網目構造の分断が起こると考えられる (Fig. 3 B)。その結果、高出力プラズマ照射下では、十分に耐食性向上効果を発揮できていなかった可能性がある。

そこで、添加元素のイオン半径と電荷バランスを考慮し、2種類の耐食性元素を同時に添加することにより、分断の無い網目構造を実現できると考えた (Fig. 3 C)。これを化学式で表すと下式(1)のようになる。



式(1)中、はシリカ四面体三次元網目構造の隙間サイト、XはNWMを示す。

この仮説をもとに、実際に共添加系ガラスを作製し、エッチングレートを測定した。

Fig. 4 は、Alとアルカリ土類元素(AE)を総添加量を一定とし、AlとAEの比率を変化させたガラス試料の相対エッチングレート (300W) をプロットしたものである。AlとAEを同時に添加したガラスのエッチングレートは、AlおよびAEを各々単独で添加したガラスのエッチングレートから予想される値よりも低い値を示し、共添加によるプラズマ耐食性向上の効果が確認された。

また、希土類元素(RE)とAlとの組み合わせでも、同様の効果が得られることが判り、半導体プロセスへの適合性を考慮しRE+Al共添加系 (RE-Al-Si-O系ガラス) を選択した。

[3] ガラス構造の解析

Alと希土類元素(RE)の総添加量を一定として、AlとREの比率を変化させたRE-Al-Si-Oガラスを作製し、²⁷Al および²⁹Si MAS-NMR測定を行なった。

Fig. 5 に²⁷Al MAS-NMRスペクトルを示すが、Al/RE

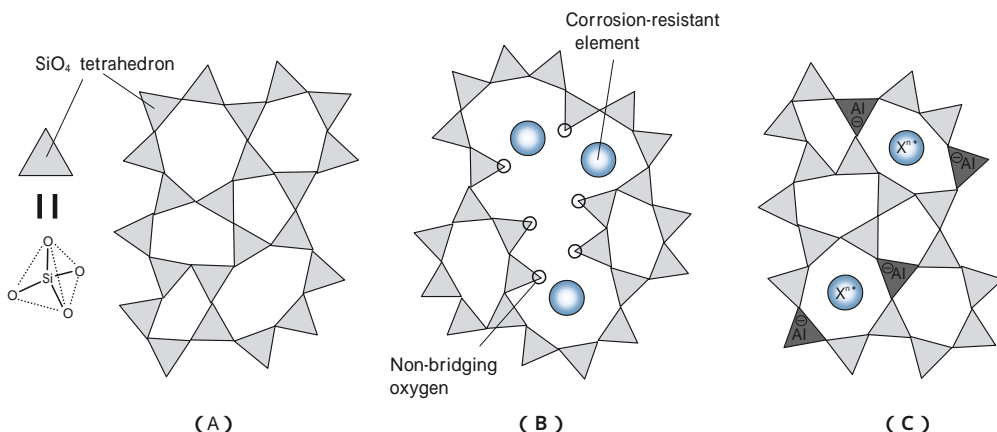


Fig. 3 Schematic drawings of glass structures (simplified in plane view)
 (A) Undoped silica glass : SiO₄ tetrahedra form a continuous network.
 (B) Singly doped with a corrosion-resistant element : non-bridging oxygens are generated.
 (C) Charge compensated structure by co-doping of X and Al : non-bridging oxygens are not generated from a glass of proper X/Al ratio.

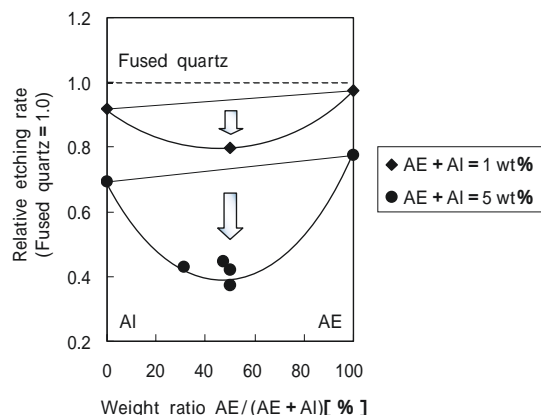


Fig. 4 Relative etching rates of doped silica glasses plotted against AE/(AE + Al)

比率が高い試料では、20～30ppm付近にショルダーピークが存在することが判る。

^{27}Al MAS-NMRピーク位置は、Alに配位しているOの数に対応することが知られており⁴⁾、文献値からケミカルシフト = 60～70ppmのピークを4配位 (Al(4))、20～30ppmのピークを5または6配位 (Al(5,6)) に帰属した。したがってFig. 5は、Al/RE比率が高い試料では、全てのAlが四面体網目構造を構成する (Al(4)) ことはできず、その一部は網目の隙間に吐き出される (Al(5,6)) ことを示していると考えられる。

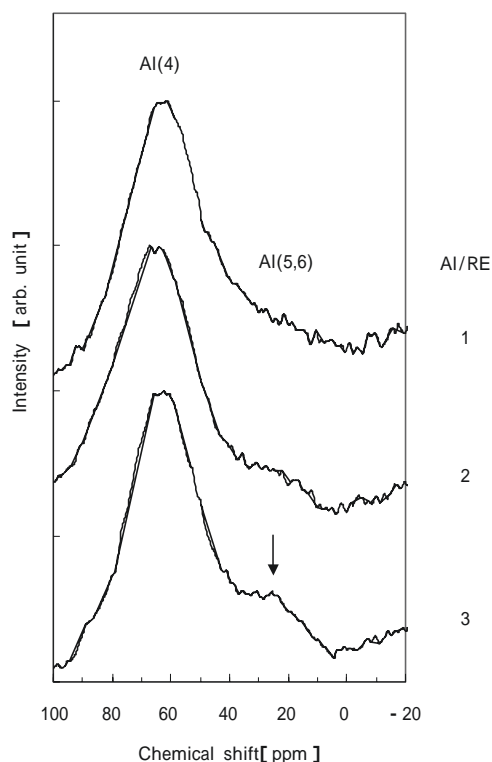


Fig. 5 ^{27}Al MAS-NMR spectra of RE-Al-Si-O glasses Total content of Al + RE = 21 at%

Fig. 6に ^{29}Si MAS-NMRスペクトルを示す。Al/RE比の減少に伴い、ピーク位置が低磁場側にシフト (-91～-85ppm) していることが判る。

^{29}Si MAS-NMRのピークは、Siに連結する架橋酸素の数 Q^n 、および SiO_4 に隣接する AlO_4 四面体の両方の影響を受けシフトすることが知られている。Dupreeら⁵⁾は、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_4$ 系ガラスにおいて非架橋酸素が増えることにより、ピークが低磁場側へシフトすることを報告している (Q^4 : ~ -110ppm、 Q^3 : ~ -90ppm、 Q^2 : ~ -75ppm)。また、Kohliら⁶⁾は、 SiO_4 に隣接する AlO_4 四面体の数 m が増加することによっても、ピークが低磁場側へシフトすることを示している (Q^4 について、 $m=0$: -103～-114ppm、 $m=1$: -97～-106ppm、 $m=2$: -93～-100ppm、 $m=3$: -88～-94ppm、 $m=4$: -83～-87ppm)。

Fig. 6のスペクトルのピーク位置は、Al量の減少と共に低磁場側にシフトしている。つまり、このシフトは m の増加に起因するのではなく、非架橋酸素の増加に起因したものであると考えられる。

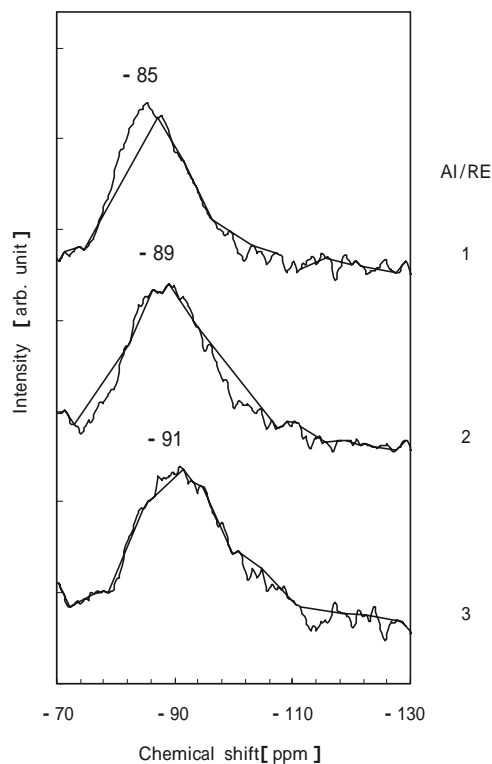


Fig. 6 ^{29}Si MAS-NMR spectra of RE-Al-Si-O glasses Total content of Al + RE = 21 at%

NMRの測定結果を以下にまとめる。

Alの比率が高いガラス中には、四面体網目骨格の構成に寄与しないAl(5,6)が存在する。

REの比率が高くなるに従い、ガラス中の非架橋酸

素の量が増加する。

つぎに、NMR測定に用いた3種類のガラスについて、エッチングレートを測定したところ、Al/RE比=2のガラスにおいて最も高い耐食性が得られた (Fig. 7)。この結果から、Al(5,6)や非架橋酸素の存在が、プラズマ耐食性に悪影響を与えていることが示唆される。

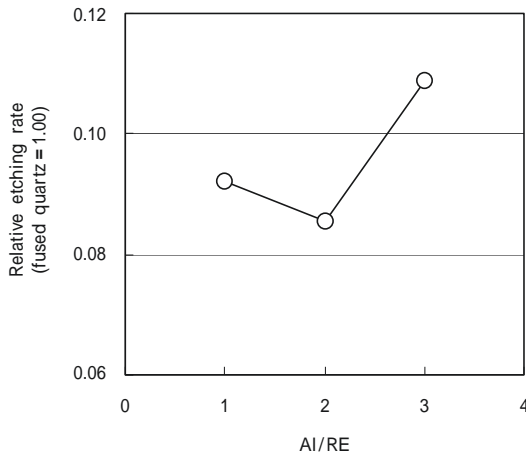


Fig. 7 Relative etching rates of RE-Al-Si-O glasses plotted against Al/RE ratio

[4] 開発品の特徴

前項の知見や、プラズマ耐食性、ガラス安定性等を考慮してガラス組成を決定し、その特性を評価した。

(1) エッチング特性

Table 2 に関係品のエッチング特性を示す。

開発品は、代表的な耐プラズマ材料であるアルミナ

焼結体や窒化アルミニウム焼結体を凌ぐプラズマ耐食性を有している。また、被エッチング面が滑らかであることから、セラミックス材料では達成できない低パーティクル性をも期待できる。

(2) その他の諸特性

開発品について、代表的な特性値をTable 3 および Fig. 8、9 に示す。開発品の機械特性は石英ガラスとほぼ同等であった (Table 3)。熱膨張係数は石英ガラスより大きいが、耐熱ガラスであるパイレックスと同等の値を示した (Fig. 8)。また、可視域に目立った吸収は見られなかった (Fig. 9)。

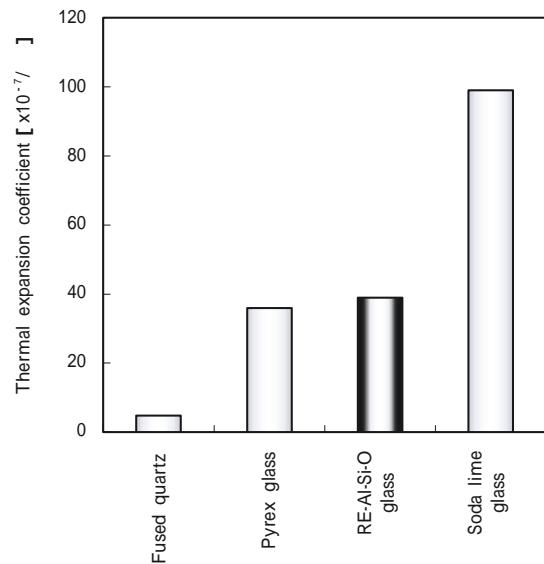


Fig. 8 Thermal expansion of RE-Al-Si-O glass

Table 2 Etching behaviors

Material	Relative etching rate (Fused quartz = 1.00)	Surface roughness(Ra) [nm]	
		before	after
Fused quartz	1.00	4	10
Al ₂ O ₃ ceramics	0.14	530	645
AlN ceramics	0.12	223	362
RE-Al-Si-O glass	0.09	9	15

(Etching conditions : CF₄+O₂+Ar-300 W-4 h)

Table 3 Mechanical and dielectric properties

Material	Density	Three points bending strength	Vicker's hardness	Dielectric const. (1 MHz)
	[g/cm ³]	[MPa]	[GPa]	[-]
Fused quartz	2.2	108	8.5	3.89
RE-Al-Si-O glass	3.5	100	6.4	9.17
Sodalime glass	2.5	44 - 79	5.4	6 - 8

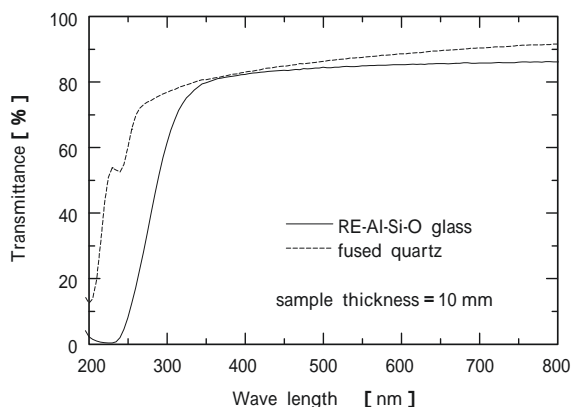


Fig. 9 UV-Vis transmittance of RE-Al-Si-O glass and fused quartz

4.まとめ

アルカリ土類元素(AE)または希土類元素(RE)とAlを同時に添加することにより、石英ガラスのプラズマ耐食性を大幅に改善できることを見出した。解析の結果、プラズマ耐食性の向上は、NWM+NWFの組み合わせにより、ガラス構造が安定化されたことによるものと推定された。

このコンセプトを基に開発したRE-Al-Si-O系ガラスは、代表的な耐プラズマ材料であるアルミナ焼結体や窒化アルミニウム焼結体を凌ぐ耐久性を有し、かつ低パーティクル性をも期待できる材料である。

本開発品の、半導体や液晶デバイスの製造装置部品等への応用展開が期待される。

参考文献

- 1) 島井駿蔵、電子材料、35(7)、64-68(1996)
- 2) 徳山巍、半導体ドライエッチング技術、44-46(1998)
- 3) 土橋正二、ガラスの化学、51-53(1980)
- 4) T.Schaller, J.F.Stebbins, *J.Phys..Chem.*, 102(52), 10690-10697(1998)
- 5) R. Dupree, D. Holland, P. W. McMillan, R.F.Pettifer, *J.Non-Cryst. Solids*, 68, 399(1984)
- 6) J.T.Kohli, J.E.Shelby, J.S.Frye, *Phys. Chem. Glasses*, 33(3), 73-78(1992)

著者
氏名 新井一喜
Kazuyoshi ARAI
入社 平成4年4月1日
所属 東京研究所
新材料・無機分野
主任研究員

著者
氏名 橋本真吉
Shinkichi HASHIMOTO
入社 昭和60年4月1日
所属 東京研究所
新材料・無機分野
主任研究員

著者
氏名 高畑 努
Tsutomu TAKAHATA
入社 昭和60年4月1日
所属 東京研究所
新材料・無機分野
主席研究員