

熔融石英ガラス中の欠陥による プラズマエッチング時の発塵への影響

原 田 美 徳
山 田 修 輔
高 畑 努

Defects in Fused Silica Glass and their Influence on Particle Formation during Plasma Etching

Yoshinori HARADA
Nobusuke YAMADA
Tsutomu TAKAHATA

Silica glassware is indispensable for the semiconductor manufacturing process e.g. plasma etcher parts. The mechanism of particle formation from silica glassware during plasma etching has been systematically investigated.

It was revealed that there exist many defects containing refractory oxides ZrO_2 , Al_2O_3 in ordinary fused silica, which are traced back to raw material natural quartz ore. Also, the defects tend to stand out in relief and to release particles during plasma etching, because Zr and Al are obstinate elements against plasma corrosion. In order to produce particle-less silica glass, it is important to select high quality raw materials and also to adopt homogenizing technology to attenuate local impurity concentration in glass. Tosoh's flame fused silica glass is the best candidate for particle-less plasma etcher parts.

1. 緒 言

天然珪石を原料とする熔融石英ガラスは高純度かつ耐熱性に優れ、また比較的安価であることから、様々な半導体製造工程で用いられている。その中でもプラズマエッチング工程用治具は石英ガラスの最も重要な用途のひとつであり、プラズマ・エッチング装置の電

極カバーやウェハーステージとして用いられている (Fig.1)。

近年の半導体素子の微細化に伴い、プラズマエッチング工程での発塵低減が課題となっているが、従来はプラズマエッチング工程での発塵は装置内部に付着した反応生成物が脱離して生じるものと考えられてきた¹⁾。

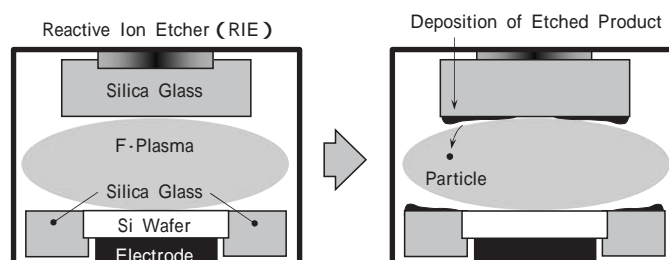


Fig. 1 Particle problem of plasma etcher

これに対し、我々は石英ガラス自体からの発塵の可能性に注目し、そのメカニズムを検証することで低発塵性石英ガラス素材の開発指針の提示を目指した。

2. 実験方法

[1] 評価試料

解析に用いた4種類の石英ガラス試料をTable 1に示す。Sample1は市販の電気熔融石英ガラス、Sample 2~4は当社の酸水素火炎熔融法で作製した石英ガラスである。酸水素火炎熔融に用いた原料は、Sample2,3は異なる天然珪石A, B、Sample4は高純度の合成シリカ粉末である。各石英ガラスの不純物分析結果をTable 2に示す。

[2] 石英ガラス中の異物欠陥の解析

これら4種のガラスを90mm×90mm×10mmの平板試料に加工し、その両面に光学研磨を施した。Sample2~4はインゴット中央部を底面に垂直方向に

切り出した。

ガラス試料中の異物欠陥の形状は、透明媒質の僅かな屈折率差を検出できるシュリーレン法²⁾を用いて観察した。

また、局所的な化学組成は、波長分散型のEPMA (Electron Probe Micro Analyzer: 島津製作所 EPMA1610) を用い、1次電子線の加速電圧15kV、電流量150nA、プローブ径 10 μ mの条件で分析を行った。

[3] プラズマエッチング

プラズマ・エッチング装置内の石英ガラス治具に生じる現象を再現するため、ANELVA製のプラズマ・エッチング装置DEM-451を用いてTable 3に示す条件でエッチング試験を行った。半導体製造工程では通常1~2W/cm²もの高出力が処理ウェハに印加されるが、本研究ではプラズマ密度が低い領域にある治具を想定し、出力を50W (0.081W/cm²) と低く設定した。

評価に用いる石英ガラス表面は、加工時の傷や応力の影響を排除するため光学研磨を施した。試料のエッチング量は、試料面の一部をポリイミドテープでマスクし、エッチングで生じた段差を触針式表面粗さ計DEKTAK-3030で計測して求めた。また、試料表面の形態変化は、走査型レーザー顕微鏡(キーエンスVK-9500/VK-9510)とEPMAで確認した。

Table 1 Silica glass samples

Sample No.	Process	Raw Material
Sample 1	Electrically Fused	-
Sample 2	Flame Fused	Natural A
Sample 3	Flame Fused	Natural B
Sample 4	Flame Fused	Synthetic

Sample 1 is on the market

Table 2 Typical chemical impurities in silica glass [ppb]

Sample No.	Al	Li	Na	K	Mg	Ca	Ti	Zr	Fe
Sample 1	13,000	430	740	300	<10	580	1,100	1,100	100
Sample 2	7,900	70	70	50	40	640	1,300	460	110
Sample 3	32,000	1,500	2,700	230	<10	140	520	<10	<10
Sample 4	180	<10	50	<10	<10	<10	<10	<10	30

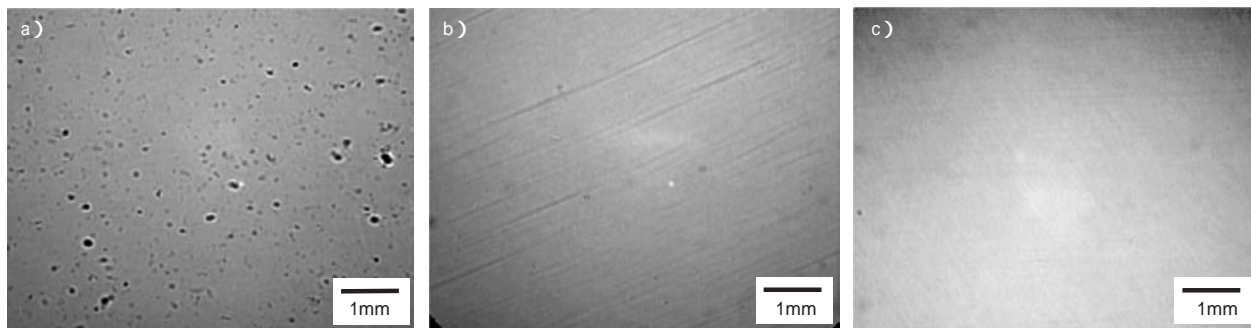


Fig. 2 Defects in the silica glass observed by schlieren method

- a) Sample 1 : electrical fusing
- b) Sample 2 : flame fusing/natural raw material A
- c) Sample 4 : flame fusing/high purity synthetic raw material

Table 3 Etching conditions

Electrode diameter	280mm (616cm ²)
Electrode gap	90mm
Etching gas	CF ₄ : 25sccm O ₂ : 6sccm Ar : 125sccm
Base pressure	5x10 ⁻³ Pa
Etching pressure	14Pa
Power	50W (0.081W/cm ²)

3. 結果および考察

[1] 異物欠陥の解析

シュリーレン法による観察結果をFig. 2 に示す。電気熔融法で作製されたガラスには、強いコントラストを呈する100 μ m前後の粒子状欠陥が多数観察される

(Fig. 2(a))。また、酸水素火炎熔融法で作製したガラス中には極めて微弱なコントラストを呈する線状(実際には面状)の欠陥が観察される(Fig. 2(b))。一方、高純度合成シリカ粉末を原料に用いた場合は欠陥構造が認められず(Fig. 2(c))、前記の欠陥が天然原料に由来することが明らかである。

EPMAによる分析において、Sample1とSample2の欠陥部からはZrが検出され、その局所濃度はSample1で0.5wt%、Sample2では定量下限以下(0.1 wt%)であった(Table 4)。また、原料の異なるSample3の欠陥部からはAlが検出され、その濃度は約0.1wt%であった。これら欠陥部から検出されているZrやAl等の酸化物は融点が高く、シリカの熔湯に溶け込みにくい化学成分であることが知られている³⁾。

次に、原料Aを例にとり、天然原料中の欠陥原因の

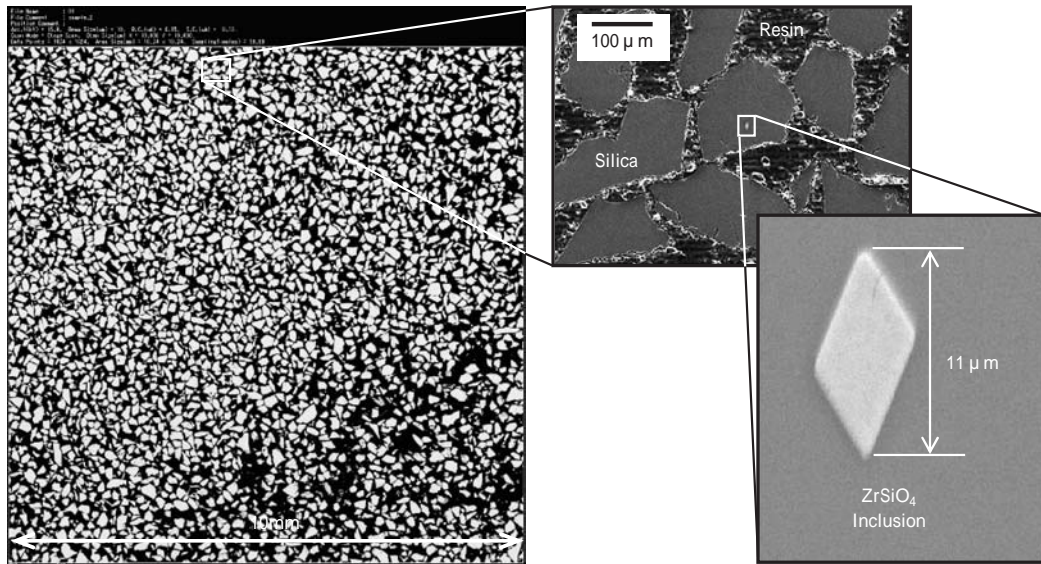


Fig. 3 Backscattered electron images of cross section of quartz sands. Zircon inclusion is indicated. (natural raw material A)

Table 4 Composition of the defects in silica glass [wt%]

Sample	Process	Si	O	C	Zr	Al
Sample 1	Electrically Fused	51.4	46.2	1.9	0.5	-
Sample 2	Flame Fused	52.9	45.2	2.0	-	-
Sample 3	Flame Fused	53.7	44.6	1.5	-	0.1

These compositions were measured from 10 μm in diameter.

Table 5 Compositions of inclusions in natural raw material A [wt%]

Analyzed point	Zr	Si	O	C	Hf	U	Th	Cl
Inclusion No. 1	50.4	21.3	21.9	2.1	3.4	0.9	-	-
Inclusion No. 2	44.6	20.0	11.8	20.5	2.6	-	-	0.4
Inclusion No. 3	49.5	19.9	18.1	8.8	2.7	-	0.6	0.4
Theoretical composition of zircon	49.8	15.3	34.9	-	-	-	-	-

特定を試みた。珪石粉末を樹脂に包埋、研磨し、EPMAによる面分析を行った結果、珪石粒子に閉じ込められた極めて微細な異物粒子の存在が明らかになった (Fig. 3)。10×10mmの視野内に確認された3個の異物粒子の分析結果をTable 5に示す。化学組成比が $ZrSiO_4$ (鉱物名: ジルコン) 組成に近く、特徴的な菱形の結晶形状や含有するUやTh等の不純物⁴⁾から、この異物結晶をジルコンと同定した。なお、今回の観察で確認されたジルコン内包物の個数(3個)は、ガラス中の欠陥密度を十分説明可能な存在確率である。

以上の結果から、天然珪石を原料粉末とする石英ガラス中には原料粉末に由来する異物欠陥が存在し、欠陥部の組成は原料粉末に依存することが明らかになった。

また、シュリーレン観察や、EPMA分析において認められた、電気熔融法より酸水素火炎熔融法で作製した石英ガラスの方が異物部位の局所的な不純物濃度が遙かに低いという現象に関しては、熔融方法の影響が考えられる (Fig. 4)。

すなわち、通常の電気熔融法では熔湯が殆ど流動しないため、原料中の異物は広く拡散せず、石英ガラス中に粒子状の欠陥を形成する。一方、酸水素火炎熔融法では原料粉末が連続的に供給され、容器中央から順次周辺部に流動していくため、原料中の異物は熔湯の

流れに沿って薄く引き延ばされ、広範囲に拡散するためと考えられる。

[2] プラズマエッチング挙動の解析

Sample1~3に対しプラズマエッチングを行い、試料表面に露出した欠陥部のエッチング前後での形状変化を観察した。48時間エッチング後の各試料表面の二次電子像をFig. 5に示す。Sample1では直径30 μ m、高さ10 μ mにも及ぶ巨大な突起が発生していた。一方、Sample3では塚のような形状の突起が生じた。これらは何れもエッチング前に見られた粒子状、あるいは線状の欠陥がプラズマエッチングにより掘れ残ったものと思われ、これらの掘れ残りが発塵原因となることは容易に想像できる。これに対し、Sample2は試料表面形状に殆ど変化が生じておらず、発塵に至る兆候は認められない。

これらの掘れ残り挙動を経時的に追跡した結果をFig. 6に示す。Sample1とSample3ではエッチングが進むにつれ掘れ残りが成長し、15 μ mエッチング時に10 μ m前後の大きな掘れ残りが発生するのに対し、Sample2では掘れ残りは殆ど発生しない。また、Sample3は欠陥部に含まれる不純物 (Al) の濃度は高くないにもかかわらず、Sample1と同等の大きな掘れ残りが発生していることは注目値する。

また、Fig. 5の掘れ残り部の表面をEPMAで分析したところ、Sample1では28.8wt%、Sample2では0.4wt%のZr、またSample3では1.5wt%のAlが検出された。いずれもエッチング前の値より大幅に増加しており、ZrやAlの表面濃縮が認められる。

この掘れ残りの原理について、以下に考察する。

シリカ膜のプラズマエッチングにおいては多様な化学反応が生じることが報告されているが⁵⁾、基本反応は(1)式に示す単純な式で表される。生成物の SiF_4 は

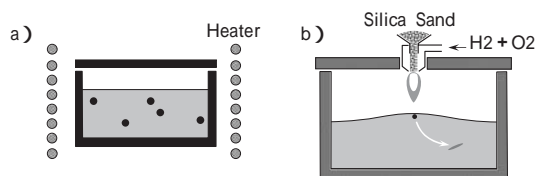


Fig. 4 Schematic image of fusing methods

- a) electrical fusing method
b) flame fusing method

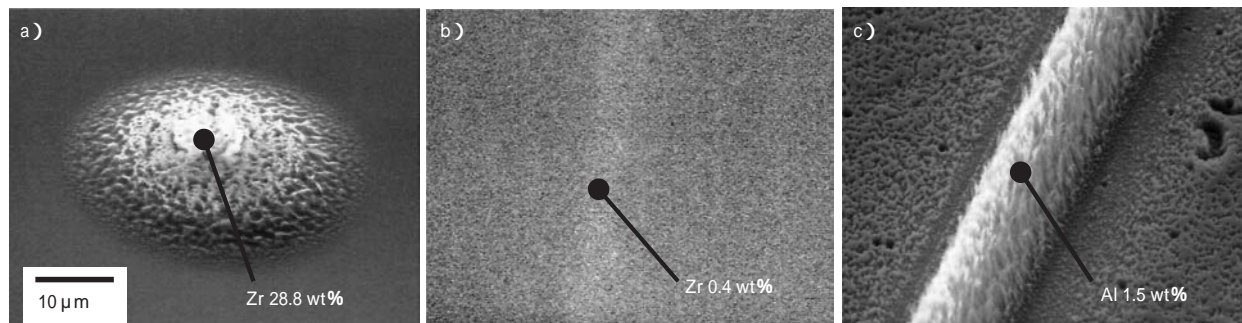


Fig. 5 Residue on plasma etched surface of silica glass and its impurities

- a) Sample 1 : electrical fusing
b) Sample 2 : flame fusing / natural raw material A
c) Sample 3 : flame fusing / natural raw material B

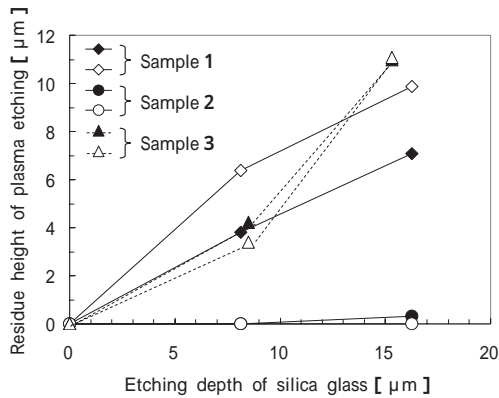


Fig. 6 Residue heights of plasma etching
 a) Sample 1 : electrical fusing
 b) Sample 2 : flame fusing / natural raw material A
 c) Sample 3 : flame fusing / natural raw material B

Table 6 Boiling point of the fluoride

Fluoride	SiF ₄	ZrF ₄	AlF ₃
Boiling point[]	- 86	932	1276

常温で気体（沸点： - 86 ）のため容易に揮発し、エッチング反応が速やかに進行する。



一方、石英ガラス中にAlやZrが存在する場合、これらの元素がフッ素プラズマと反応して生じるフッ化物は沸点が極めて高く揮発しにくい（Table 6）。すなわち生成したフッ化物が石英ガラス表面を被覆し、エッチング速度を低下させているものと考えられる。なお、この現象を利用し、石英ガラスにAlや希土類元素等を添加することでフッ素プラズマに対する耐久性を向上させる試みも報告されている⁶⁾。

4.まとめ

熔融石英ガラスの原料である天然珪石中の異物は熔融石英ガラス中に欠陥を生じさせ、これらの欠陥中に含まれるAl、Zr等がプラズマエッチングで掘れ残りの原因となり、発塵に至る可能性がある。

掘れ残りの程度は欠陥部に含まれる局所的な不純物濃度に依存し、熔融時の熔湯流動が盛んで異物を希薄化できる酸水素火炎熔融法による石英ガラスの方が電気熔融法による石英ガラスよりも掘れ残りを生じにくい。

低発塵性石英素材の製造には、良質な原料の選定と、原料をより均一に熔かし込む技術が鍵となり、その両者を満たす当社の火炎熔融石英ガラスはプラズマエッチャー部品として良好な特性が期待できる。

References

- 1) 社団法人 日本半導体製造装置協会、2005年度半導体製造装置技術ロードマップ報告書、205 (2006)
- 2) H. H. Allen, Nature, 180, 50 (1957)
- 3) 酒井千尋、NEW GLASS、15 (4)、25 (2000)
- 4) 森本信男、砂川一郎、都城秋穂、鉱物学、508 (1975)
- 5) 徳山巖、半導体ドライエッチング技術、39 (1998)
- 6) K. Arai, S. Hashimoto, T. Takahata, 2004 Dry Process International Symposium, 211 (2004)

著者
 氏名 原田 美徳
 Yoshinori HARADA
 入社 平成3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 山田 修輔
 Nobusuke YAMADA
 入社 昭和62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
 企画管理グループ
 主席研究員