

有機膜の高速酸化分解と金属膜の酸化抑制を同時に制御できる水蒸気プラズマ技術

Method for Both High-Speed Oxidative Decomposition of Organic Film and Suppression of Oxidation on Metal Film Using Water Vapor Plasma

薬液や危険なガスを用いない環境に優しい安全なプロセスで、金属膜の酸化を抑制しながら有機膜の高速除去を実現

マイクロ波励起減圧水蒸気プラズマ（以下、水蒸気プラズマと略記）は、減圧下で水蒸気を原料ガスとして供給し、マイクロ波の印加によりプラズマを生成する技術です。強力な酸化力を持つヒドロキシ（OH）ラジカルや還元力を持つ水素（H）ラジカルを高密度に生成可能なため、半導体プロセスの化学的処理を高速化できるポテンシャルがあります。

東芝は、水蒸気プラズマの生成条件を変えることで、OHラジカルとHラジカルの生成比を制御できることを確認しました。また、下地の金属膜の酸化を抑制しながら、有機物の厚膜レジストを高速に酸化分解することに成功しました。この技術により、薬液や危険なガスを使用しない、安全で環境に優しい半導体プロセスの実現が期待できます。

水蒸気プラズマの特長

近年、様々な機器のIoT（Internet of Things）化が進み、センサーなどの小型電子デバイスの需要が急増しています。これらのデバイスは、3次元の微細パターン形成や、めっきプロセスによる金属パターン形成で製造されるため、厚膜レジストを使用する必要があります。厚膜レジストの除去には、有機アルカリ液や、硫酸と過酸化水素水の混合液（以下、硫酸+過酸化水素水と略記）などの薬液による方法か、酸素プラズマによるアッシングが、一般的に使用されています。薬液は、使用後に産業廃棄物として処理する必要がありますが、また、酸素プラズマは、下地に金属があると表面が酸化されるので、使用できる工程が限られます。水素プラズマを用いる場合もありますが、エッチングレートが低い上、ガス漏れによる爆発の危険性があり、安全に配慮した運用が必須となります。

一方、水中にマイクロ波を照射し、水が気化してできた気泡内にプラズマを生成するマイクロ波励起水中気泡内プラズマは、酸化力の強い活性種のOHラジカルを高密度に生成できるため、レジストを高速に酸化分解できることが知られています⁽¹⁾。東芝は、チャンパー内のサンプルステージよりも下面に純水を入れて減圧し、チャンパー内を高濃度の水蒸気雰囲気にしてマイクロ波を照射する水蒸気プラズマを

検討しています。マイクロ波励起水中気泡内プラズマよりも安定したプラズマを生成でき、圧力制御も容易で、他種のガスの導入も可能なため、生成する活性種を制御しやすいメリットがあります。

水蒸気プラズマで生成する活性種の制御

図1に、水蒸気プラズマの生成条件を変えたときの発光分光分析のスペクトルを示します。OHラジカル（波長（λ）308 nm）、原子状水素H_α（同656 nm）、原子状酸素O（同777 nm）の発光が検出されました。OHラジカルは酸化還元電位が2.85 Vと、オゾンの2.07 Vや過酸化水素の1.77 Vよりも高く、有機物を容易に酸化分解できます。一方でH_αのピークは、金属酸化物を還元できるHラジカルの存在を示唆しています。

プラズマの生成条件として、(a)水蒸気圧1.4 kPa、(b)水蒸気圧0.8 kPa、及び(c)水蒸気とヘリウム(He)の混合ガス圧2.4 kPaの三つを設定しました。条件(a)から(b)に低圧化すると、OHラジカルに対するH_αのピーク強度の比（以下、H_α/OHピーク強度比と略記）が、0.41から0.75に増えました。条件(c)にすると、H_α/OHピーク強度比が1.13に増加しました。

条件(a)より低圧の条件(b)では、電子が水分子と衝突せずに移動できる距離が長くなるので、電子が電離に必要なエネルギーを十分に所持しています。そのためOHラジカルか

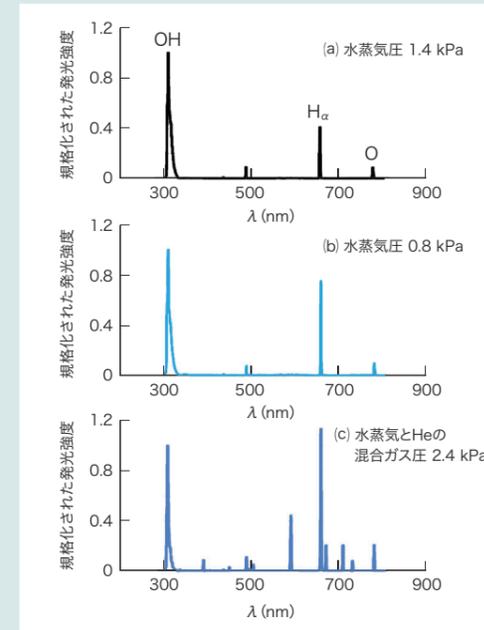


図1. 水蒸気プラズマの発光分光分析のスペクトル

水蒸気プラズマの生成条件を変えることで、H_α/OHピーク強度比を調整できます。

らH原子及びO原子への解離が進むようになり、H_αの発光が強くなったと考えられます。また、条件(c)のHeガスも、同様に電子エネルギーを高める効果があることが知られており⁽²⁾、OHラジカルの解離が促進されたと推定されます。

このように、圧力調整とHeガス添加により、H_α/OHピーク強度比を変えることが可能であり、これにより主反応を酸化反応とするか還元反応とするかを制御できることが分かりました。

金属膜上の厚膜レジスト除去への適用

ニッケル(Ni)膜のエッチング後に、残った厚膜レジスト(厚さ10 μm)を、水蒸気プラズマで除去しました。図1の条件(a)、(b)、及び(c)で、120 s間処理したNi膜表面を、X線光電子分光法(XPS)で分析した結果を図2に示します。条件(a)、(b)で処理した場合、酸化状態を示すNi-O(酸化ニッケル)、Ni₂O₃(三酸化ニッケル)結合の位置にピークが検出され、Ni表面が酸化されていることが分かりました。これはHラジカルよりもOHラジカルが多い条件で処理されたことで、OHラジカルによる酸化反応が支配的になったことが推定されます。一方、条件(c)で処理した場合、Ni-Niの金属結合の位置にピークが検出され、酸化が抑制されました。Hラジカルが多い条件で処理されたことで、還元反応が支配的になったと考えられます。

図3に、H_α/OHピーク強度比1.23の条件で水蒸気プラズ

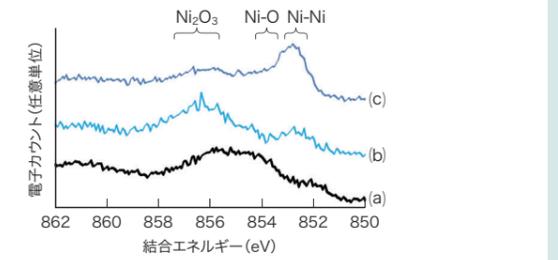


図2. XPSによるNi膜表面の分析

水蒸気プラズマの生成条件によって、厚膜レジストを除去した後のNi膜表面の酸化の進み方を制御できることが分かりました。

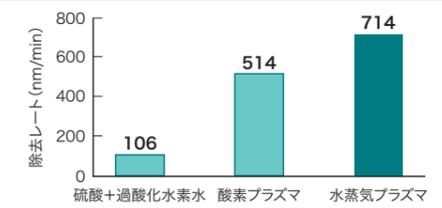


図3. カーボン膜の除去レートの比較

水蒸気プラズマ(H_α/OHピーク強度比：1.23)は、硫酸+過酸化水素水の薬液よりも約7倍、酸素プラズマよりも約1.4倍という高い除去レートが得られました。

マ処理したカーボン膜の除去レートを示します。水蒸気プラズマでは714 nm/minであり、硫酸+過酸化水素水の薬液よりも約7倍、酸素プラズマよりも約1.4倍という高い除去レートが得られました。還元反応が支配的な条件でも、ほかの方法より有機膜を高速に除去できており、安全で環境に優しい水蒸気を使って、下地の金属の酸化を抑制しつつ、有機膜を高速に除去するプロセスを実現できることが分かりました。

今後の展望

水蒸気プラズマの生成条件を調整してOHラジカルとHラジカルの比率を制御する技術は、様々なプロセスに適用できる可能性があります。例えば、Hラジカルによる還元処理は、プリントエレクトロニクスの配線形成に使用される、金属ナノ粒子膜の焼結処理などへの応用が期待でき、今後検証を進めていきます。

文献

- (1) Ishijima, T. et al. A high-speed photoresist removal process using multibubble microwave plasma under a mixture of multiphase plasma environment. Appl. Phys. Lett. 2013, 103, 14, p.142101-1-142101-5.
- (2) 久保和也, ほか. 電子サイクロトロン共鳴窒素プラズマに対する希ガス添加効果. 真空. 1997, 40, 8, p.664-667.

五十川 昌邦

研究開発本部 生産技術センター 材料・デバイスプロセス技術研究部 博士(工学) 応用物理学会会員