

プラズマプロセスにおける表面反応数値シミュレーション



技術解説

浜 口 智 志*

Numerical Simulation of Surface Reactions in Plasma Processing

Key Words : plasma processing, reactive plasmas, plasma-surface interaction, TCAD, molecular dynamics simulation

はじめに

イオンと電子の混合気体であるプラズマは、それらの粒子のもつ高い運動エネルギーや、高い化学反応性のために、様々な産業分野で幅広く活用されている。例えば、コンピュータチップなどに代表される半導体製品の製造過程においては、基板表面上に極めて微細な構造を加工する上で、プラズマエッチングやプラズマ化学気相堆積(CVD)といったプラズマプロセスは必要不可欠となっている^[1,2]。本稿では、半導体製造過程に用いられるプラズマプロセスを例に取り、数値シミュレーションによるプロセス設計、特に表面反応解析について概要を紹介する。

半導体の分野では、数値シミュレーションによるシステムやプロセスの設計をTCAD(Technical Computer Aided Design)という^[1]。TCADは、システムや部品の形状ばかりでなく、それらの物理・化学的な性質まで数値シミュレーションによって評価するという点で、通常のCADと異なる。例えば、コンピュータチップ上のトランジスタは、基板に様々な加工を施して作られたある形状をもつが、そのような形状や材料の加工プロセスはもとより、トランジスタの電気的特性、更には、他のトランジスタや電子部品とつながった回路全体に関するシミュレーションを取りあつかうのがTCADである。TCADシ

ミュレーションで用いられるモデルでは、力学・電磁気学などに基づいてモデル化される物理システムばかりでなく、複雑な気相・表面反応などを含む化学システムを取り扱うことが必要な場合もある。特に、後者の効果が強く現れるシステムやプロセスでは、反応の素過程データが現在でも十分に知られていないこともあり、実用的なTCADの導入が難しい。現在の半導体製造プロセスでは、不純物拡散シミュレーションやデバイスシミュレーション・回路シミュレーションなど、いつかの特定分野でTCADはシステム・プロセス設計に欠くことのできないツールとなっている。一方、エッチングや堆積などの微細形状加工プロセスや形成した薄膜材料の特性などをTCADで高精度に再現するのは、現在でも極めて難しい。その大きな原因のひとつとして、加工に用いられるビームやプラズマと材料表面との基礎的な相互作用、特にプロセス中の表面における化学反応がまだ良く理解されていないことが挙げられる。

超微細加工と非平衡反応性プロセス

本稿では、プラズマプロセスにおける表面反応の解析手法のひとつとして期待されている数値シミュレーション技法について議論する。プロセスプラズマでは、入射イオンによる高い運動エネルギーばかりでなく、中性ガスとして多量に存在する反応活性種(ラジカル)の化学反応を最大限に利用する。その意味で、このようなプラズマは反応性プラズマとも呼ばれる。また、半導体プロセスに用いられるプラズマは、通常、中性ガスの温度が数百℃以下である一方、電子温度は数eVから数十eV(温度に換算して数万度から数十万度)の非平衡状態にある。これに対し、溶接などに用いられる熱プラズマは、中性ガスの温度もプラズマの温度も数千℃程度の熱平衡状



* Satoshi HAMAGUCHI
1959年11月生
1987年東京大学大学院理学研究科物理学専攻後期博士課程修了
現在、大阪大学・工学研究科・原子分子イオン制御理工学センター、教授、理学博士、プラズマ物理学
TEL 06-6879-7913
FAX 06-6879-7916
E-Mail hamaguch@ppl.eng.osaka-u.ac.jp

態にあり、また、熱量も大きい。本稿では、前者の非平衡反応性プラズマによるプラズマプロセスを念頭において議論する。

反応性プラズマの接する基板上では、通常の熱平衡系では得られない特殊な化学反応が起こることが知られている。典型的なプラズマプロセスはいわゆる「低温プロセス」で、熱平衡系においては極めて高温の状態では起こらないような化学反応が、比較的低い基板温度(例えば、室温程度)で実現する。これは、高い運動エネルギーのイオンがプラズマから基板に照射され、基板の極めて薄い表面層(通常数ナノメートルの厚さの物質層)のエネルギー状態が上がり、このナノスケールの領域で高温状態と似たような化学反応が進行すると考えられている。

一方、このような表面反応により、物質(基板)表面が改質されるばかりでなく、表面から脱離する各種の原子・分子・ラジカルなどがプラズマに入ることによって、プラズマそのものも大きな影響を受ける。このような脱離物は、表面近傍にあるプラズマにもっとも大きく影響するため、プロセスプラズマの制御には、加工する材料の違いによって異なる対応が求められる。このように、プラズマ表面相互作用を理解することは、プラズマの制御という観点からも極めて重要である。

プラズマ照射下における基板の表面化学反応は、原子・分子の素過程によって決定されるため、その空間スケールは数オングストロームから数nmであり、時間スケールも数フェムト秒から数ピコ秒と極めて小さい。高い運動エネルギーを持って入射したイオンは、材料表面との衝突過程でそのエネルギーの一部を、基板原子間の結合を切ったり、基板原子に運動エネルギーを与える(つまり、基板原子を弾き飛ばす)ことに使い、残りのエネルギーを熱エネルギーとして物質中に解放する。場合によっては、入射粒子は基板材料の原子との衝突により、入射粒子自体がある程度の運動エネルギーを持って材料表面から再びプラズマにむかって飛び出すこともある。この種の問題を解析する方法としては、多数の原子の運動を直接解析する分子動力学(MD)シミュレーションが有効である^[3,4]。

分子動力学(MD)シミュレーション

MD法を用いたエッチングや堆積のシミュレーション

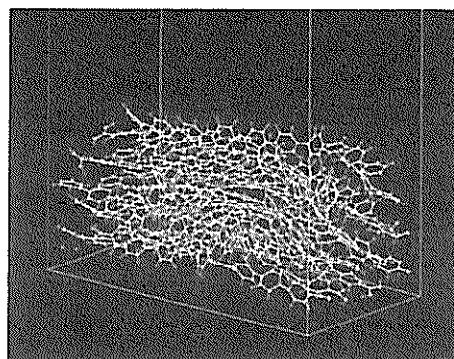


図1：300KにおけるPPP基板。

ンでは、適当な数(通常数千個程度)のシミュレーション粒子(原子)を適当な形状にならべて基板材料を構成する。図1は、フェニル環が直線状につながった有機ポリマーであるポリパラフェニレン(PPP)の結晶薄膜の例である^[5]。水平方向に周期境界条件を課すことにより、無限に広い基板表面近傍の一部をモデル化している。適当な温度(例えば室温)でこの基板を熱平衡状態に導き、そこに、ある指定した運動エネルギーを持つ原子やラジカルなどを上部から表面に向けて、ある指定した角度で入射する。入射粒子が表面と衝突する位置は乱数を用いてランダムに決める。入射原子と基板原子の衝突により、表面から飛び出す粒子の数、種類、エネルギー、角度などの情報に関して、数多くの衝突を繰り返して平均を取る。平均として、入射した粒子より多くの粒子が基板から放出されればエッチングとなり、少なければ堆積となる。

MDシミュレーションは、大きく分けて二種類ある。ひとつは第一原理MDシミュレーション、もうひとつは古典的MDシミュレーションと呼ばれる。第一原理MDシミュレーションとは、その名の通り、第一原理、つまり、量子力学に基づいて電子状態を計算することによって原子間の力を求めるシミュレーションで、計算コストが極めて高い。上述のような、数千個の原子を対象に数百から数千発の粒子入射シミュレーションを第一原理MD法で行うことは、最新のスーパーコンピュータを持ってしても、現在あるいは近い将来にかけて、不可能である。そこで、ここでは古典的MDシミュレーションを採用する。古典的MDシミュレーションでは、原子間の力は原子間の相対位置のモデル関数としてあらかじめ指定

されている。

反応性プラズマにおける表面反応を解析するためには、原子間力のモデルとして、多体相互作用を必要とする。これは、良く知られている二体相互作用と異なり、一般に複雑である。二体相互作用としてよく知られている力としては、クーロン力やレナード・ジョーンズ力などがあるが、これらの力はいずれも二つの粒子の相対位置座標のみのポテンシャル関数で与えられる。これに対して、N体の多体相互作用とは、N個の粒子が集まってはじめて現れる力であり、それらの相対位置の関数として与えられる。例えば、Si原子は通常4本の共有結合手をもつが、その二つの結合手の間の角度は、最も安定な状態で、約 109° である。Siが他の原子と共有結合を作る場合、系のエネルギーはこの共有結合間の角度にも依存するが、角度はそれを構成する三つの原子の相対位置で決まる。したがって、Siを含む系の現実的な原子間力をモデル化するためには、この角度依存する力も考慮に入れる必要があり、そのため、少なくとも三体以上の相互作用を用いる必要がある。

古典的MDシミュレーションに用いられる原子間力モデルは、与えられた原子配位に対して原子間の力を精度良く表すように構成される。しかし、あらゆる可能な原子配位に関して正しい力を表すような原子間力モデルを構成するのは、特殊な原子を除けば、一般にはほぼ不可能である。通常の原子間の相互作用エネルギーは数eVであるため、室温から数千度程度の熱平衡系における化学反応の性質は、原子間相互作用ポテンシャル関数に極めて敏感に依存すると考えられる。そのため、本質的に誤差を小さくすることが難しい古典的原子間力ポテンシャルモデルを使う限り、MDシミュレーションでは熱平衡系における化学反応を正確に表現することは極めて難しいと予想される。一方、我々が興味の対象としているプラズマ表面相互作用の非平衡表面化学反応では、数十から数百eVで入射する粒子が、基板原子と衝突することによって、基板表面で原子間の共有結合のつなぎかえがおこる。このようなつなぎかえは、低温プロセスでは、通常、衝突のインパクトの瞬間とっていいほど短い時間(数十から数百フェント秒程度)で、その大部分が決まるため、むしろ、原子間相互作用ポテンシャルの形状の詳細にあまり依存せず、原子間相互作用ポテンシャルを特徴付け

る基本的なパラメータ、例えば、結合エネルギーや結合距離などにより、化学反応の性質の大半が決まる可能性が高い。このような意味で、熱平衡系よりもむしろ非平衡系において、古典的MDシミュレーションはより有効であると考えられる。

具体的な原子間力モデルの説明は、紙面が足りないで、ここでは割愛する。古典的MDシミュレーションで用いられる原子間力モデルに関する基本的な解説は、例えば、文献6など、いくつかのMDシミュレーションの教科書にある。ただし、現状では、あまり多くの原子に関して原子間力モデルが作られていない。従って、興味のある反応を古典的MDシミュレーションで調べるためには、原子間力モデルの構築からはじめる必要がある場合が多い。

図2は、図1のようなPPPの基板に、50eVの水素原子を垂直入射した際の表面状態を表している^[5]。水素原子によりフェニル環の結合がぎれて、表面が極めて「粗く」なっている様子が分かる。水素原子は、このように化学的作用で基板物質の性質を変化させるが、質量が小さいため衝突の運動量が小さく、したがって、この入射エネルギー程度では、ポリマー鎖を切る(エッチングする)までには至らない。ちなみに水素原子Hではなく、水素分子 H_2 を入射する場合も同様で、水素分子は衝突に際してすぐに分解

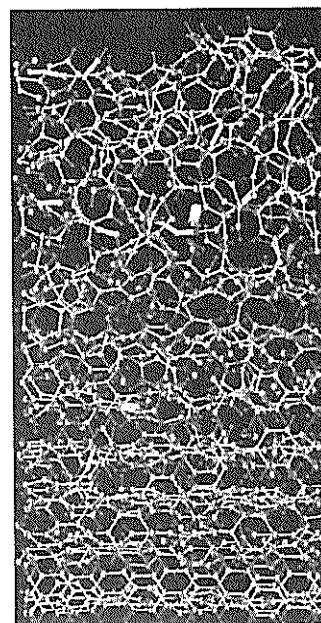


図2：300KのPPP基板に50eVの水素原子ビームを入射したときの表面の結合状態。PPPの多重結合がこわされ、表面が水素化されている。

して炭素と反応し、基板の表面状態は、水素原子を入射した場合と同様になる。実際の有機ポリマープロセスでは、水素と窒素の混合気体、あるいは、アンモニアのプラズマを用いる。このようなプロセスでは、水素原子・分子の入射のほか、窒化水素系ラジカルや、あるいは、基板からプラズマに混入して再度基板に入射される炭化水素系ラジカルが基板表面に入射する^[7]。

MDシミュレーションを用いると、エッチング率などプラズマ表面相互作用を特徴付ける物理量が、基板材料の種類により異なる理由が直感的に理解しやすくなる。図3は、MDシミュレーションで得られた50eVの垂直入射塩素原子によりエッチングされつつある(a)シリコン結晶と(b)二酸化シリコンの表面の状態を表わしている^[8]。この図から明らかなように、同じ50eVの入射であっても、シリコンの表面では、数原子層の深さで塩素が混入しており、この塩素がシリコン原子同士の共有結合を切ることによって、シリコンが脱離しやすくなっている。シリコンと酸素の共有結合エネルギーはシリコン同士の共有結合エネルギーよりはるかに強く、また、シリコンと酸素間の結合距離はシリコン同士の結合距離よりも短いため、シリコンとはほぼ同じ大きさの

塩素原子は二酸化シリコンの内部には入り込みにくい。50eVの入射エネルギーでは、塩素原子は、ほとんど表面に吸着するだけで、シリコンと酸素の共有結合をほとんど切っていない。そのために二酸化シリコンのエッチングはほとんど進行しない。これはエッチングの選択性とよばれ、塩素を用いたプラズマにより、シリコン酸化膜に対して、シリコンを選択的にエッチングすることができる。

実際のプラズマプロセスでは、上述の入射ビームのみによるプロセスと異なり、プラズマ中に多量の中性ラジカルが存在し、これらが表面反応に大きく寄与する。本稿では紹介する紙面がないが、MDシミュレーションでこのような中性ラジカルの影響も考慮にいったエッチングシミュレーションを行うことも可能である。

おわりに

本稿で紹介したような、MDシミュレーションを用いたエッチングなどの非平衡系の表面反応研究は、90年代初頭からとりわけ盛んになった。これは、80年代中ごろより古典的原子間ポテンシャルの関数形が何種類か提案されてきたこと、また、近年の計算機能力の急速な向上と低コスト化により、MDシミュレーションそのものが行いやすくなったことなどに起因していると思われる。一方、シミュレーションの精度と信頼性を高めていくためには、常にその結果を実験データと比較検討する必要がある。しかしながら、プラズマ表面相互作用MDシミュレーションの結果を直接検証できる実験データは、現在のところ極めて少ない。例えば、MDシミュレーションでは、反応の素過程を明らかにする目的で、入射原子・分子の種類とエネルギー、入射角などを選択するが、実際のプラズマプロセスでは、表面に多種多様なイオンやラジカルが同時に入射するため、入射粒子を実験的に同定や制御することが極めて難しい。そのため、MDシミュレーション結果の検証を行うためには、入射粒子の同定・制御が可能なビーム実験が必要不可欠である^[9,10]。しかし、現段階では、この種の実験はあまり多く行われていない。プラズマ表面相互作用の素過程を理解するためには、各種ビームを用いた実験研究を推進していくことも重要である。

本稿では紹介する紙面がなかったが、MDシミュ

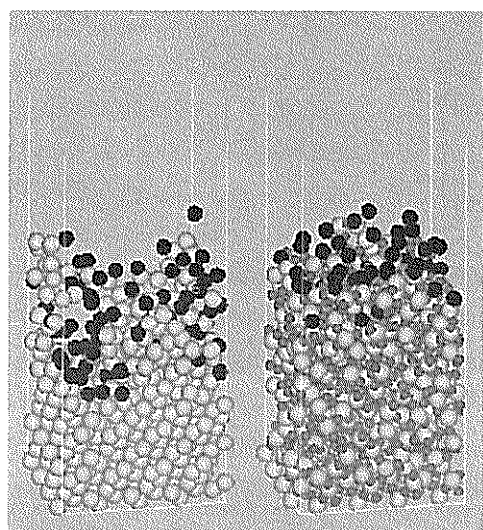


図3：結晶シリコン(左)とシリコン酸化膜(右)に50eVのClビームを入射した際の表面状態。大きな白球と黒球がシリコンと塩素、小さな灰色の球が酸素を表す。同じエネルギーの入射でも、シリコン基板表面近傍では塩素原子が良く交じり合っているのに対して、シリコン酸化膜上では、塩素原子はほぼ表面最上層に吸着されているのみである^[8]。

レーションによるプラズマプロセス表面反応解析の応用は、ドライエッチングプロセスに限らない。例えば、プラズマCVDやマグネトロンスパッタリングなどの堆積プロセスで作製される堆積膜の特性解析、プラズマやイオンビームによるイオン注入プロセス、また、プラズマの放電特性に大きな影響を与える境界条件としてのプラズマ容器壁(プラズマ閉じ込め装置の第一壁)の特性決定など、いろいろな分野での応用が期待される。特に、入射粒子の運動エネルギーが数十eVから数百eVの範囲では、通常、入射粒子の物質内部への侵入距離が数ナノメートルの範囲になるため、MDシミュレーションで実用的に取り扱うことが可能な原子数の範囲で解析が出来ること、および、この入射エネルギー範囲では、入射粒子と基板原子との多体衝突プロセスが重要となり、MDシミュレーション以外の方法ではその理論解析が事実上不可能であることなどの理由で、様々な分野で、今後、MDシミュレーションとビーム実験による非平衡反応プロセスの解析が進んでいくことが予想される。

謝 辞

本稿で一部ご紹介した筆者のグループのシミュレーション研究は多くの方々との共同研究であり、特に最近の共同研究と本稿の作成に関して、産業技術総合研究技術研究所ダイヤモンドセンターの山田英明

博士に多大のご貢献を頂いた。ここに謹んで謝意を表する。

参考文献

1. S. Hamaguchi, IBM J. Res. Develop. 43, 199 (1999).
2. 浜口智志 プラズマ核融合学会誌 第80巻110 (2004).
3. 浜口智志 応用物理 第70巻1099 (2001).
4. 浜口智志 プラズマ核融合学会誌 第77巻1221 (2001).
5. H. Yamada and S. Hamaguchi, J. Appl. Phys. 96, 6147 (2004).
6. 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる: コンピューターシミュレーションによる物質科学(共立出版, 1996).
7. H. Yamada and S. Hamaguchi, Plasma Phys. Control. Fusion (2005) (in press).
8. H. Ohta and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. & Technol. A 19, 2373 (2001).
9. K. Ishikawa, K. Karahashi, H. Tsuboi, K. Yanai, and M. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A 21 L1. (2003).
10. H. Toyoda, H. Morishima, R. Fukute, Y. Hori, I. Murakami, and H. Sugai, J. Appl. Phys. 95, 5172 (2004).

この記事をお読みにになり、著者の研究室の訪問見学をご希望の方は、当協会事務局へご連絡ください。事務局で著者と日程を調整して、おしらせいたします。

申し込み期限：本誌発行から2か月後の月末日

申し込み先：生産技術振興協会 tel 06-6395-4895 E-mail seisan@maple.ocn.ne.jp

必要事項：お名前、ご所属、希望日時(選択の幅をもたせてください)、複数人の場合はそれぞれのお名前、ご所属、代表者の連絡先

著者の都合でご希望に沿えない場合もありますので、予めご了承ください。