

低温プラズマの大面積・高密度化生成と制御、 及びその工業化への応用

Generation and Control of Large Area High Density Low Temperature Plasma and its Industrial Applications

(研究プロジェクト番号: JSPS-RFTF 96P00406)

プロジェクトリーダー

堀池 靖浩 東京大学大学院工学系研究科・客員教授

コアメンバー

菅野 卓雄 東洋大学工学部・教授

岡本 幸雄 東洋大学工学部・教授

吉田 泰彦 東洋大学工学部・教授

進藤 春雄 東海大学工学部・教授



1. 研究目的

本プロジェクトでは、低温プラズマの大面積・高密度化を電子エネルギーを制御して生成し、ビーム誘起表面反応の解明を通して、ULSI プロセスの高度化のみならず、有機やバイオデバイス等への新応用を切り開く。

2. 研究成果概要

2.1 平板型大口径 NLD(中性磁気線放電)の生成

永久磁石を使用した平板型 NLD を開発(図 1)し、5mTorr 以下では ICP(誘導結合型プラズマ)より低電子温度が得られ、1cm から 6cm の幅広アンテナの開発により、大口径化と共に、1~100mTorr の広範囲な圧力に対して高密度化が図られ、これらの成果は ASET(超先端電子技術開発機構)の研究用装置に採用された。

2.2 リングスロットアンテナ型大口径マイクロ波励起 SWP(表面波プラズマ)の生成

当初、同軸マイクロ波導入により SWP が形成されたが、均一性に難があり、リングスロットアンテナ(図 2)を開発し、更に 50 μ 秒 on、50 μ 秒 off のパルス変調により 30cm 径で \pm 5% の高均一性が得られた。

2.3 高誘電率膜使用高密度 SWP のレジスト高速灰化

マイクロ波 SWP の生成において、誘電率が高いほど高密度プラズマが窓付近に生成されるが、下流方向に減衰も大きい。これを利点として、高誘電率のアルミナ基板を採用し、SWP により多量の酸素原子を生成し、プラズマ密度の低い下流で 4 μ m/分以上のレジストの高速灰化に利用され、2002 年より商品化された。

2.4 超高アスペクト比 SiO₂ 孔形成

まず、C₄F₈/Ar ICP を用い、90%Ar の時 SiO₂ エッチング速度が最大になることを見出した。その理由を探るため、イオンとラジカル密度、重合膜堆積速度の滞在時間依存性を調べ、CF ラジカルは堆積を示し、Ar⁺イオンが堆積膜を除去する機構を提案した。また、平板型大口径 NLD を用いた高アスペクト比 SiO₂ 孔形成の際、C₄F₈/Ar 系では、高アスペクト孔形成を可能にする条件は、全流量の適正な値で決まることを発見した。更に、代替フロロカーボンガスの HFE227 を用

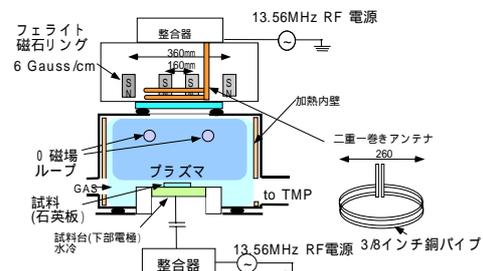


図 1 平板型 NLD 装置

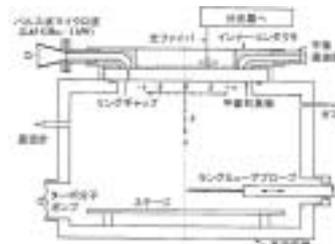


図 2 リングスロットアンテナ型大口径マイクロ波励起表面波プラズマ装置

い、レジスト側壁とレジスト保護のためテトラメチルシランを導入し、150nm の孔径でアスペクト比 15 のコンタクト孔を形成した(図 3)。また、この系を用い、ナノ寸法までマイクロローディングの無い微細・高アスペクト比 SiO₂ 孔の形成(図 4)し、その機構を解明した。プロセス再現性の確立には、フロロカーボンプラズマと壁との相互作用の解明が必須であり、リアクタ内壁の温度変化による CF_x(x=1~3)のラジカル種密度の測定結果より、「エッチ・ストップ」の原因の一つに高次種の高温度壁を介して低次種への変換にあると結論した。

2.5 高選択比 Cr レチクルマスキエッチング

光縮小露光の解像度が進み、レチクルマスクの Cr 膜

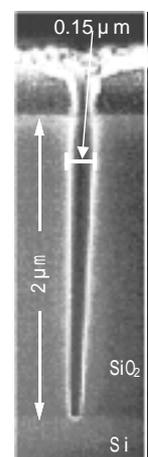


図 3 コンタクト孔エッチング

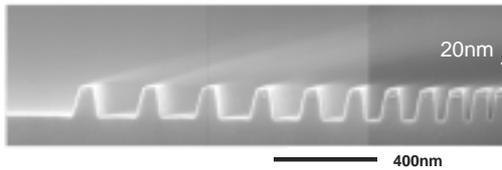


図4 HFE227 + TMS によるエッチング形状

の異方性エッチングが要求されている。Cr エッチング用マスク材には電子ビームレジストであり、これは耐プラズマ性が低く、塩素を用いた ICP のアンテナから下流へのエッチング特性を調べ、レジストはイオン衝撃、Cr は塩素原子でエッチングされることが判明し、20cm の下流域で高選択比・異方性形状が達成され、現在商品化に向かって開発が進んでいる。

2.6 Si/F 表面反応研究

Si の原子層デジタルエッチングを開発するには、Si のフッ化層の自己停止形成が重要である。その実現のために、フッ素/Si 表面反応の解明が必要であり、XPS(X 線光電子分光)と FTIR-ATR(フーリエ変換赤外 減衰全反射分光)の結合システムを開発し、水素終端 Si(111) 表面にフッ素を暴露して、その表面状態を調べた。その結果、5%F₂/He を 10⁵L 暴露したとき、Si(111)面の終端水素の全てがフッ素原子に置き換わり、単 SiF 層が初めて形成された。

2.7 マイクロプラズマの生成とキャピラリ内壁改質

マイクロキャピラリ内壁のゼータ電位を制御するため、をプラズマ処理をするため、13.56MHz 励起容量結合型で生成し、1~3W の電力で He 大気圧プラズマが生成した(図5)。また、本マイクロプラズマを PET チップ内壁処理に応用し、酸素ラジカルを含むプラズマ処理により未処理の場合の約 3 倍の V_{EOF} 値を得た。



図5 He 大気圧マイクロプラズマ

2.8 ヘルスケアデバイスの創製

前述の SiO₂ のナノ寸法溝形成は、マイクロキャピラリ製作の発想に結合し、バイオチップ創製応用へ展開された。本研究の背景には、わが国の昨今の少子高齢者社会化の到来において、高齢者が元気で生活できるために、在宅で健康や病状が診断できる安価、使い捨て可能なバイオチップの創製を目指している。「ヘルスケアチップ」(図6)では、極微量の血液から血漿や血球を取り出し、PET 板に作製した流路の内壁を生体適合化し、下流に設けた電気浸透流ポンプにより無痛針から数十 nl の血液を流路に注入し、チップ内で遠心分離して得た血漿を集積化バイオセンサーに送り込み、グルコースや尿素窒素、クレアチニンなどの健康マーカーの変化を計測する。また、全血を無駄なく使うため、リンパ球から T と B 細胞を分離するチップや誘電泳動法と IC 微細加工技術を駆使した

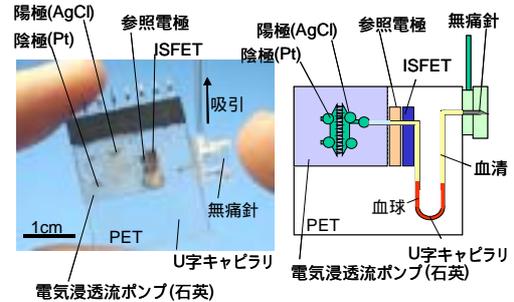


図6 プロトタイプヘルスケアチップ

埋め込み電極を用いた構造を開発し、血球細胞の捕捉し、その血球を分集するセルソーティングを創製した。

2.9 有機プラズマ重合膜のバイオセンサー応用

金属ポルフィリン錯体のプラズマ高機能重合膜を ITO 基板上に生成し、MeTPP 薄膜が p 型半導体を示すことが分かり、更に Co ポルフィリン錯体重合膜をグルコースセンサーとして適用した結果、良好な特性を示し、有機半導体がプラズマで生成できることを実証した。

3. 結論

低温プラズマの大面積・高密度化を平板型 NLD、リングスロットアンテナや高誘電率窓使用 SWP、の適用により実現した。更に、その ULSI プロセス応用として、ナノ寸法までマイクロローディングの無い微細・高アスペクト比 SiO₂ 孔の形成とその機構解明、フロロカーボンプラズマと壁との相互作用の研究を基に再現性の確立し、その応用として石英基板にマイクロキャピラリを形成し、バイオチップへの展開を図った。更に、有機重合膜の半導体特性と新バイオセンサー応用などを切り開いた。

主な発表論文

- (1) A. Oki, et al.: "Electroosmosis injection of blood serum into biocompatible microcapillary chip fabricated on quartz plate," *Electrophoresis*, 22 (2001) 341-347.
- (2) T. Ohgushi, T. Okamoto, S. Watanabe, Y. Okamoto: "Characteristics of time modulated surface wave argon plasma," *Applied Surface Sci.* 169-170 (2001) 593-598.
- (3) T. Ujiiie, T. Kikuchi, T. Ichiki, Y. Horiike: "Fabrication of quartz microcapillary electrophoresis chips using plasma etching", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 3677-3682.
- (4) T. Ichiki, S. Takayanagi, Y. Horiike: "Precise chrome etching in downstream chlorine plasmas with electron depletion through negative ion production", *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 4289-4293.
- (5) K. Nakamura, et al., "Plasma polymerization of cobalt tetraphenylporphyrin and the functionalities of the thin films produced", *Thin Solid Films* 345 (1999) 99-103.
- (6) Y. Chinzei et al. "Residence time effects on SiO₂/Si selective etching employing high density fluorocarbon plasma", *J. Vac. Soc. Technol. B* 16 (1998) 1043-1050.
- (7) Y. Morikawa, et al. "Reaction of the fluorine atom and molecule with the hydrogen-terminated Si(111) surface", *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 345-355.