

ゴム材料のプラズマ耐性に関する研究

東北大学 未来科学技術共同研究センター 教授 後藤 哲也
ニチアス株式会社 研究開発本部 浜松研究所 尾原 翔伍

ニチアスでは、半導体製造プロセス向けのさまざまな製品を上市している。これらの研究開発において、未来科学技術共同研究センター殿にはこれまで長くご指導いただいていた。
本稿は国立大学法人東北大学と当社との共同研究の成果であり、2020年に Journal of Vacuum Science & Technology A に掲載された “Study on CF_4/O_2 plasma resistance of O-ring elastomer materials”¹⁾ の内容を整理したものである。

1. はじめに

半導体製造プロセスでは、半導体の微細な回路を形成する上で、プラズマが使用されている。プラズマは基本的には減圧下で生成するため、プラズマ装置内には真空シールのためのゴムOリングなどのシール材が多用されている。ゴムOリングは活性なプラズマにさらされるため、耐プラズマ性が強く求められる。消耗が激しいとゴムOリングの交換頻度が増えることでゴムOリングのランニングコストの増大を引き起こし、ひいては装置の生産性が落ちてしまうからである。

半導体製造分野では、ゴムOリングの材質として、一般的にテトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) の共重合体であるパーフルオロエラストマー (以下、FFKM) または、ビニリデンフルオライド (VDF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) とテトラフルオロエチレン (TFE) の共重合体であるフルオロエラストマー (以下、FKM) が広く使用されている。一般的にFFKMはFKMに比べ、高い化学的耐性を有するが、コストが高いことがデメリットである。
ゴムOリングがプラズマにさらされると、プラ

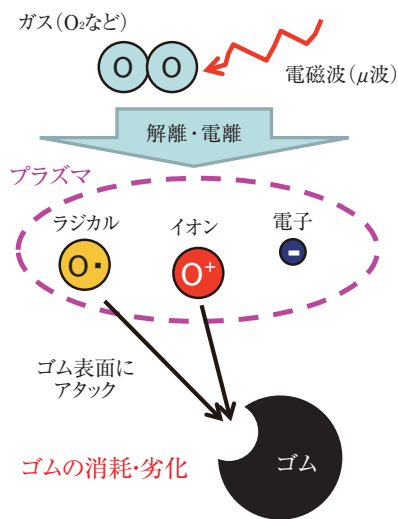


図1 プラズマによるゴム劣化のイメージ

ズマで発生したイオン、および電氣的に中性で活性なラジカルがゴムOリング表面に照射され、これらがゴムOリングの消耗・劣化を引き起こす(図1)。イオンやラジカルの照射量、およびイオンの照射エネルギー(イオンはプラズマ電位で加速されてゴムOリング表面に照射されるため、高い運動エネルギーを持つ)がゴムOリングの消耗に大きく関連しており、その影響度合いはゴム材質

によって異なることが経験的に知られている。また、プラズマ装置内の場所によってもイオンの照射量、エネルギー、およびラジカルの照射量はさまざまに異なっている。よって、Oリング用の各種ゴム材料のイオンとラジカルに対する耐性の振る舞いを十分に理解することが、今後のゴムOリング材料の開発や、プラズマ装置の各所に使うゴムOリングの材料の選定をする上で必須である。しかしながら、このような観点からゴムの耐プラズマ性を論じた報告は今までほとんど無かった。本稿では、半導体製造分野で良く用いられるO₂/CF₄プラズマを用い、ラングミュアプローブ測定から得られたプラズマ特性とFFKMとFKMのプラズマ耐性の関連について研究した結果を紹介する。

2. 実験方法

2.1 プラズマ特性評価方法

本研究では、ラングミュアプローブ測定により電子密度、イオン密度、電子の平均エネルギーの指標となる電子温度を計測することで、プラズマを評価した。ラングミュアプローブ測定とは、探針をプラズマ中に挿入し、探針に電圧を印加して流れる電流を測定することで上記の主要なプラズマ特性を取得する基本的な測定法である²⁾。

本研究でプラズマ照射試験に使用したプラズマ装置を図2に示す。本装置は200mm径ウェーハ

用の装置であり、ラジアルラインスロットアンテナ(RLSA)を用いて2.45GHzのマイクロ波をチャンバーに導入し、マイクロ波励起表面波プラズマを発生させる³⁾。また、ウェーハステージに13.56MHzのRF電力の印加機構(基板RFバイアス)もあり、ウェーハ上のイオン照射エネルギーを増加させる機能も有している。ラングミュアプローブはチャンバー側面のビューポートから挿入し、ステージ中央から60mm上の位置に挿入した(図2には図示せず)。

2.2 ゴム劣化評価方法

プラズマ計測後、同条件でゴムへの照射実験を行った。評価サンプルの材質はFFKMとFKMであり、形状はΦ13×2mm厚のシートとした。サンプルは両面ポリイミドテープでウェーハに貼り付け、そのウェーハを装置に搬入してプラズマ照射を行った。照射時間は5分/回として12回(計60分)実施し、照射前後のゴム重量から重量減少率を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 プラズマ特性評価結果

図3に、ラングミュアプローブで得られた(a)イオン飽和電流密度(J_{i+})および電子飽和電流密度(J_e)、(b)両電流密度の比(J_e/J_{i+})、および(c)電子温度(T_e)、の圧力依存性を示す。ガス条件はO₂/CF₄ = 90/10sccm、マイクロ波パワー2kWで固定した。 J_e は電子密度を、 J_{i+} はイオン密度の指標と考えることができる。図3(a)より、 J_e 、 J_{i+} ともに圧力が60Pa以下では、圧力の上昇とともに減少し、60Pa以上ではほぼ一定となっていることが分かる。電子はイオンより圧倒的に軽いため、通常は電子電流がイオン電流より100倍程度大きい。図3(b)より、圧力が30Pa程度以上から、 J_e/J_{i+} が急激に減少していることが分かる。これは、本実験では電子親和力の高いO₂やF系ガスを用いているため、圧力が高くなるにつれ、F⁻やO⁻等の負イオンが発生していることを示唆している。また電子温度 T_e の圧力依存性を図3(c)に示し

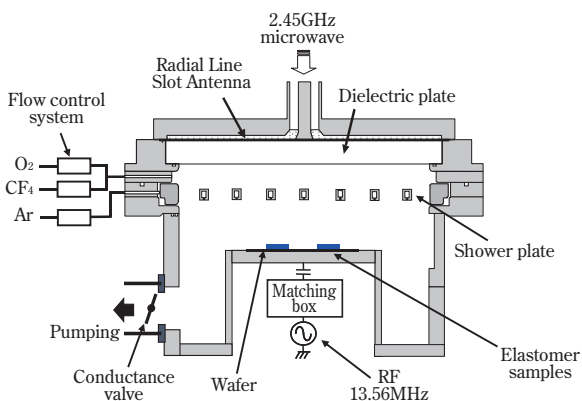


図2 プラズマ装置概略図

(Reproduced from¹⁾, with the permission of AIP Publishing.)

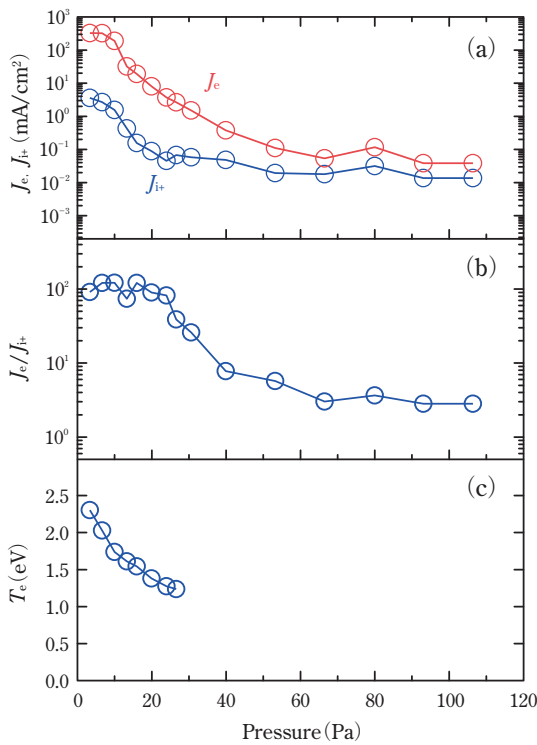


図3 (a)イオン飽和電流密度 J_{i+} および電子飽和電流密度 J_e , (b) J_e/J_{i+} , (c) 電子温度 T_e の圧力依存性 (Reproduced from⁹⁾, with the permission of AIP Publishing.)

ているが、25Pa以上の比較的高い圧力では負イオンが発生しているために電子電流が減少し、電子温度の算出が困難であった。よって、電子温度は25Pa未満の圧力領域で算出した。イオン密度はラングミュアプローブに流入するイオン電流密度 J_{i+} にほぼ比例し、RF電力が基板ステージに印加されない場合のイオンエネルギーは電子温度 T_e にほぼ比例することが知られている ($\cong 5T_e$)²⁾。電子温度は圧力が上がると電子と中性ガスの衝突確率が増加することにより低下する傾向があるため、25Pa以上で電子温度は1.2eV以下であると予測される。これより、例えば圧力が7Pa以上であれば、イオン照射エネルギーは10eV以下と非常に低いことが示唆される。なお、後述するように、基板RFバイアスを印加することで、イオン照射エネルギーを増大させることも本検討で行っている。

3.2 ゴム劣化評価結果

図4に、FFKMおよびFKMの重量減少率の圧力依存性を示す。重量減少率の挙動は、FFKMとFKMで大きく異なっていることが分かる。圧力が10Paの時にはFFKMとFKMの重量減少率がほぼ等しいのに対し、圧力が増加していくとFFKMの重量減少率は減少し、FKMの重量減少率は増加した。

図4と図3(a)を比較すると、FFKMの重量減少率と J_{i+} は、両者とも圧力に対し減少しており、定性的に振る舞いが類似していることが分かる。つまりFFKMはイオン照射量が重量減少に対して大きく影響する因子であることが示唆される。一方、FKMは、 J_{i+} が減少しているにもかかわらず、重量減少率は増加しており、FKMの劣化はイオン密度以外の因子があると予想される。図3(a)より、60Pa以上では J_e は圧力に対して下げ止まり、ほぼ一定となっている。一方、圧力が高くなることで電子と中性ガスとの衝突が増え、中性ラジカルが増加している可能性が考えられる。よって、圧力が高い領域ではFKMはラジカル照射により重量減少が促進された可能性が高いと考えられる。

次に、イオン照射エネルギーの効果を検証するために、基板RFバイアスを印加した結果を示す。図5は圧力30Pa時のFFKMおよびFKMの重量減少率の V_{pp} 依存性である。 V_{pp} とは、基板RF電極のRF電圧振幅(ピークtoピーク電圧)であり、プラズマ電位(数10V)に比べて V_{pp} が十分大きい

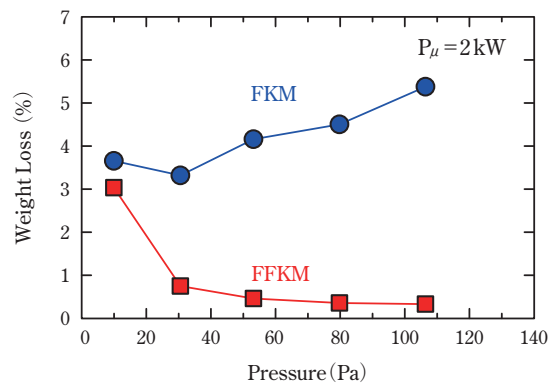


図4 FFKM およびFKM の重量減少率の圧力依存性 (Reproduced from⁹⁾, with the permission of AIP Publishing.)

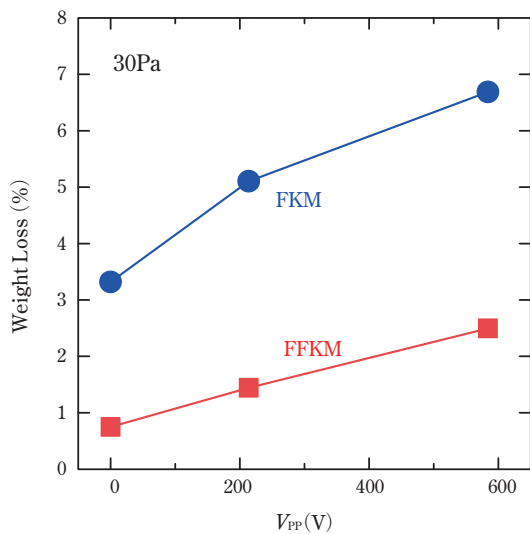


図5 圧力30Pa時のFFKMおよびFKMの重量減少率の V_{pp} 依存性
(Reproduced from¹⁾, with the permission of AIP Publishing.)

場合は、イオン照射エネルギーはおよそ $eV_{pp}/2$ で与えられる。 e は素電荷である。なお、基板RFバイアスを印加した際のラングミュアプローブ測定は行っていないが、本RLSA装置では、基板RF電力は、基板へ照射されるイオンエネルギーの増大に効率良く使われ、他のプラズマ特性には大きく影響を与えないことが確かめられている³⁾。

図5から分かるように、FFKM, FKMともに V_{pp} の増加にともない重量減少が増加し、イオン照射エネルギーが重量減少を決定する重要な因子であることが分かる。

最後に、プラズマ照射前後の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)で評価した結果を示す。図6は、FFKM, FKMの表面状態のSEM画像である。ここで、(a)-(d)はFFKM, (e)-(h)はFKMであり、かつ(a), (e)はプラズマ照射前、(b), (f)は10Pa, (c), (g)は30Pa, (d), (h)は106Paでプラズマを照射した後の表面である。

図6より、FFKM, FKMともにプラズマ照射によって表面が荒れることが分かる。特に、圧力が低いほどその荒れの程度が大きくなっている。前述したように、イオン照射量は圧力が低い領域で多くなっていることから、イオン照射が表面荒れを誘起することが示唆された。一方、図4よりFKMは

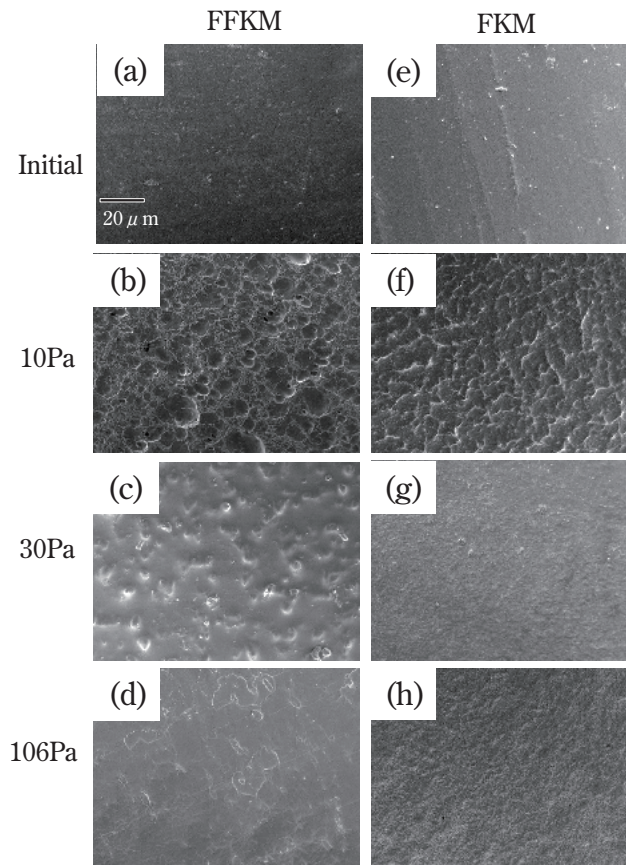


図6 FFKM, FKMの表面状態のSEM画像
(Reproduced from¹⁾, with the permission of AIP Publishing.)

106Paでプラズマ照射した際の重量減少は相対的に大きいにもかかわらず、図6 (h) より、表面はそれほど荒れていないことが分かる。ラジカル照射では、エッチングは進行するものの、表面荒れはイオン照射に比べると増大しないことが示唆された。

4. ま と め

ラングミュアプローブを用いてプラズマ特性を評価し、プラズマ特性とゴムの劣化との関係について評価した結果を表1に示す。FFKMの劣化はイオン照射に大きく影響し、FKMの劣化は、イオン密度以外の因子であるラジカル密度により劣化が促進した可能性が高いことが分かった。イオン照射エネルギーに関してはFFKM, FKMともに劣化に大きく影響する因子であることが分かった。

表1 プラズマ特性とゴムの劣化

ゴム劣化に影響する プラズマ中の成分		影響度	
		FFKM	FKM
イオン	密度	大	大
	エネルギー	大	大
ラジカル	密度	極小	極大

また、イオン照射による劣化は、ラジカルによる劣化に比べてゴム表面荒れが発生することも示唆された。

本稿で紹介したプラズマ計測手法やゴムOリングの耐プラズマ性の評価手法は、ゴムOリングの開発や、種々の装置環境に応じたゴムOリング材質の選定などに有益であると考えている。

ニチアス株式会社としては、本研究結果を基に今後もお客様のプラズマ環境に応じた製品を開発していく所存である。

参考文献

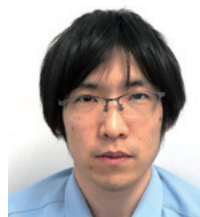
- 1) T. Goto, S. Obara, T. Shimizu, T. Inagaki, Y. Shirai, and S. Sugawa, "Study on CF₄/O₂ plasma resistance of O-ring elastomer materials", J. Vac. Sci. & Technol. A vol.38, p.013002 (2020).
- 2) B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (Wiley, New York, 1980).
- 3) T. Goto, M. Hirayama, H. Yamauchi, M. Moriguchi, S. Sugawa, and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys. vol.42, p.1887 (2003).

筆者紹介



後藤 哲也

東北大学
未来科学技術共同研究センター 教授



尾原 翔伍

ニチアス株式会社
研究開発本部 浜松研究所