

氏 名	前 野 又 五 郎		
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )		
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻		
学 位 論 文 題 目	金属表面のフッ化不動態化処理に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 大見 忠弘		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大見 忠弘	東北大学教授 宮本 信雄	
	東北大学教授 坪内 和夫		

## 論 文 内 容 要 旨

### 本研究の背景並びに目的

パターンの超微細化, ウェハの大口径化と超 LSI 技術は大きな技術の転換期を迎えようとしている。バッチ処理主流時代から枚葉処理主流の時代へとプロセスそのものの転換も必要である。枚葉化処理実用化のためにはプロセスの高速化が要求される。超 LSI は量産技術の典型であり反応生成物が次第にプロセスチャンバー内表面に堆積していく様では, 毎回のプロセス条件が同じにならない。東北大学の大見らが主張する様に内表面付着物による装置内発塵を除去し, かつプロセスパラメータを完全に制御するには, 各プロセス終了毎に装置内の In-Situ Cleaning が必要不可欠である。即ち Self-Cleaning 機能を備えた装置である。プラスチック材料は放出ガスの点で装置材料として不適格である。装置は金属とセラミックだけで構成すべきであり,  $Cl_2$  や  $F_2$  といったガスで内表面付着物をエッチング除去するためには金属表面の不動態処理が必要不可欠である。

過去各種の不動態処理技術が開発されているが前述の目的を達成するためには不十分である。硝酸溶液を用いたウェット方式により形成されたステンレス鋼表面の酸化不動態膜は, 不動態皮膜内部あるいは膜とステンレス鋼との界面に水分や溶液残留物が存在するという問題点があると同時に良質な不動態皮膜を厚くつけることはできない。これに代わる方法として空気や酸素雰囲気中での加熱酸化処理が開発されている。この方式により形成された酸化不動態膜はドライ方式のため脱ガス特性に優れており, 耐食性等も良好である。しかしながら In-Situ Cleaning 装置としては問題が残る。即ちプラズマ照射に対しても堆積物のみが除去されて, チャンバー内表面はいっさい影響を

受けない表面が要求される。この目的を達成する金属表面処理技術としてドライ方式によるフッ化不動態処理が最も有望である。フッ素化による金属表面の不動態化は周知の事実であるが超清浄化雰囲気を要求される環境に満足する技術は確立されていない。本研究は上記目的達成の為に超 LSI 技術に使用される金属装置のフッ化不動態処理技術を開発するものである。

## 本研究の概要

超 LSI 製造技術に要求されるあらゆる角度からの特性を備えたフッ化不動態膜の機能とは次のような高度な内容のものでなければならない。

- 1) 物理的に平滑・均質・緻密・堅牢であって剥離せず、ガス透過性を有しない。
- 2) 化学的に安定であって、反応性ガスと接触しても反応せず、耐食性である。
- 3) 熱的に安定であって、ベーキングや高温域の使用に耐える。
- 4) クリーン表面であって、粒子発生が無く、水分の脱離性が良い。

本研究は前述の研究の背景をもとに、以下の通り行われたものである。

第 2 章に、フッ化不動態化処理技術に使用したフッ素ガスの発生及び精製並びに本研究の対象とした金属に関するフッ化物としての特性を記述した。即ち、金属表面のフッ化不動態化処理を検討するにあたり、まず不動態化処理に用いるフッ素ガスの精製を検討した。

フッ素は電解法による直接発生フッ素ガスを採用し、かつ電解槽は槽本体からの不純物（主に  $CF_4$ 、 $SiO_2$ 、 $O_2$  等）を極力低減すべく全て高純度ニッケルにて製作した。

電解浴は浴組成  $HF/KF = 2$  の中温法を採用し約  $100^\circ C$  で電解した。発生したフッ素ガスは液体アルゴンを用いた深冷法により精製し、発生フッ素ガスに随伴するフッ化水素ガス及び四フッ化珪素ガスをそれぞれ  $0.6 \text{ ppm}$  及び  $0.05 \text{ ppm}$  以下にすると同時に酸素及び四フッ化炭素もそれぞれ  $1 \text{ ppm}$  以下とした。

本研究を進めるにあたり、3種類の金属を選択した。第一は半導体産業に広く用いられているオーステナイト系 SUS-316L、第二はアルミニウム等の基板金属表面に無電解めっきされた Ni-P めっき、第三はアルミニウム-マグネシウム合金である。これら3種類の金属表面は電解複合研磨法、DT 研磨法、及び化学研磨法等により平均粗度は  $0.1 \mu m$  以下とした。

本章においては前記金属表面のフッ素化により形成される金属フッ化物の物理特性を述べ、これらの金属フッ化物の中で、最も安定な金属フッ化物、即ち最も現実的で安定なフッ化不動態膜はアルミニウム-マグネシウム合金表面に形成されるフッ化膜であることが推察されることを述べた。

第 3 章においてはステンレス鋼のフッ化不動態化処理について述べた。フッ化不動態化処理を施すにあたり、予めステンレス鋼表面の自然酸化膜の除去が重要であり、除去条件として、 $0.5\%$  フッ化水素酸水溶液による一分間のエッチングを決定した。高濃度のフッ素ガスを用いステンレス鋼をフッ素化した場合形成されるフッ化物は 2 価のフッ化第一鉄と 3 価のフッ化第二鉄が主な組成物であり、2 価と 3 価の形成される生成比もステンレス鋼の種類及びフッ素化温度で異なる。半導体産業に使用される 316L ステンレス鋼の場合フッ素化温度  $340^\circ C$  以下では 2 価のフッ化第一鉄のみが形成され、それ以上のフッ素化温度では 2 価と 3 価の混合組成で形成される事を明らかにした。

316L ステンレス鋼で 2 価のフッ化第一鉄が形成される時の反応はほぼフッ素ガスの拡散律速に近い反応速度であり、反応次数約 1.6、活性化エネルギー 9,490cal/mole (0.41eV) の値を得た。フッ素化反応で形成されたフッ化膜は膜中に金属との結合に関与しないフリーな過剰フッ素を含み、この状態でのフッ化膜は不動態膜としての機能を有しないが、フッ素化処理後に熱処理する事により化学量論構造からなるフッ化不動態膜が形成される事を明らかにした。化学量論構造を有すフッ化不動態膜は耐水性を除き、耐バリエーション性、耐食性、脱ガス特性、耐プラズマ特性等に対し優れた機能を有する事を明らかにした。高濃度のフッ素ガスによるフッ素化に対し、ppm オーダーの希薄フッ素ガスを用いる事により 316L ステンレス鋼の構成元素である鉄、クロム、ニッケルのフッ化物の中で最も熱力学的に安定なクロムのフッ化物からなる単一フッ化クロム膜が形成される事並びに形成された単一フッ化クロム膜は耐水性を有する事を明らかにした。

第 4 章においては、Ni-P めっき膜のフッ化不動態化処理について述べた。第 3 章で述べた 316L ステンレス鋼のフッ素化と異なり、Ni-P めっき膜のフッ素化反応は複雑であり、基板の Ni-P めっきの熱特性が形成されるフッ化膜に大きく影響する。Ni-P めっき膜は as depo. の状態ではアモルファス構造を持つが、リン濃度 8~12% の場合約 300℃以上の熱処理により結晶構造に相転換し、Ni-P の化合物 (Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>3</sub>P) を形成する。特に Ni<sub>3</sub>P は安定な化合物であり、フッ素化前のベーキング工程において Ni<sub>3</sub>P が形成されると、フッ素化工程において目的とする単一の NiF<sub>2</sub> が形成され難く、均一なフッ化不動態膜が得られない。Ni-P めっきのフッ素化反応の特徴は、めっき膜構成元素の一つであるリン (P) とフッ素 (F) の副反応により揮発性の PF<sub>5</sub> ガスが生成することであり、PF<sub>5</sub> の生成は NiF<sub>2</sub> 膜形成に寄与する所、大である。即ち、PF<sub>5</sub> は生成後膜内を拡散し膜外へ揮散する。この事がフッ素の拡散を促進し、厚い膜が形成される。純ニッケルのフッ素化により形成される NiF<sub>2</sub> 膜に比べ、同温度で約 3 倍の膜厚を持つ NiF<sub>2</sub> 膜が形成される。この様な諸特性を基に、NiF<sub>2</sub> の単一膜形成を目的としたフッ素化温度とフッ素濃度の関係を調査し、最適フッ素化条件を確立した。前記 Ni-P 化合物の生成を極力低減するためには、低温フッ素化が有効であるが、300℃のフッ素化においては、形成されるフッ化膜がアモルファス構造に近いものとなり、形成された膜の膜厚も薄く、良好な膜質は得られない。100%のフッ素を用い、フッ素化温度を 350℃まで高めることにより、ほぼ NiF<sub>2</sub> の単一膜が得られるが、この場合でもフッ素化のフッ素濃度が数%と低い場合は、ニッケルとフッ素の本来の反応以外にニッケルとリンの反応も併行して起こるため、形成されたフッ化膜中に Ni-P の化合物 (Ni<sub>3</sub>P) を多量に含むことを明らかにした。最適フッ素条件で得られた NiF<sub>2</sub> のフッ化不動態膜は、脱ガス特性、耐食性、耐水性、耐プラズマ性等に優れた膜であるが、モノシランガス等の水素化合物の存在下においては、NiF<sub>2</sub> 膜の触媒作用が認められた。

第 5 章においては、Al-Mg 合金のフッ素化により形成されるフッ化不動態膜の特性について述べた。まず、アルミニウム及びマグネシウムのフッ化物は熱力学的に安定な化合物であり、これらのフッ化物を金属表面に形成したフッ化不動態膜は、優れた機能を発現することが期待できる。一方、熱力学的安定性を逆の側面から見るとフッ化膜を形成し難いと云える。事実、純アルミニウムのフッ素化により形成されるフッ化不動態膜の膜厚は 100Å以下であり、不動態膜としての機能を

長期的に期待するには不安が伴う。種々検討の結果、アルミニウムにマグネシウムを添加することにより、より厚膜のフッ化不動態膜を形成し得ることを見出した。元来、マグネシウムは熱拡散し易い元素であり、アルミニウムにマグネシウムを固溶させた Al-Mg 合金をフッ素化する工程において、マグネシウムは合金表面に拡散しフッ素の拡散を促進する働きがある。結果的に Al-Mg 合金のフッ素化により形成されたフッ化不動態膜の膜厚は、純アルミニウムの場合の膜厚に比べ、約 5～6 倍の膜厚を持つことを確認した。本研究の目的である機能性を有したフッ化不動態膜作成において、素材の純度は最も重要である。素材中に含まれる不純物は形成されたフッ化不動態膜中に介残物として存在しあらゆる機能を阻害する。本章において、素材となる Al-Mg 合金中の不純物（特に Fe, Si, Cr）濃度を 1～2 桁低減し、各不純物濃度を全て 0.015 %以下とした。

以下の改善をもとに形成された Al-Mg 合金上のフッ化不動態膜は、超純水に対して不溶性であり、100 %の H<sub>2</sub> 還元雰囲気においても優れた安定性を示すと同時に、12N-HCl 飽和蒸気に対しても優れた耐食性を示すことを確認した。

第 6 章においては、金属表面に化学的方法によるフロロカーボン膜の形成を検討した。金属表面のフッ化不動態膜形成を種々検討した結果、Ni-P めっき膜上に形成されたフッ化膜はフッ素化の条件次第で水素化物ガスに対し活性な触媒能を持つことが認められ、本機能を活用することにより、金属表面へのフロロカーボン膜の形成を試みた。Ni-P めっき膜をフッ素化しフッ化膜を形成する工程において、フッ素化後の熱処理を 300°C で 5 時間することにより最も効果的触媒能を有することを認めた。カーボン CVD 処理温度は 350°C が最適であり、360°C 以上になるとポリマー状のカーボンが堆積し均質なカーボン膜は形成されない。更に、前記条件により作成したカーボン CVD 膜を再度フッ素化することにより、目的とするフロロカーボン膜を形成し得ることを認めた。この場合のフッ素化条件は 100% のフッ素ガスを用いる場合約 100°C が最適であり、形成されたフロロカーボン膜は最表面に CF<sub>3</sub> 結合を持ち、カーボン界面に近づく程フッ素の減少した CF<sub>2</sub>、CF 結合を持つ層状膜であることを認めた。

## 結 論

本研究においてステンレス鋼（主に SUS-316L）、無電解ニッケルリンめっき、及び高純度アルミニウム合金（Al-3.5%Mg）を用い各種金属のフッ素化反応機構、並びに形成されたフッ化不動態膜を評価すると共に、応用技術として金属表面へのフロロカーボン膜形成の条件を検討した。本研究で開発したいずれのフッ化不動態膜も、将来の超 LSI 製造技術に要求される特性を有しており、超 LSI 製造装置の金属表面処理技術として採用しうるものである。

## 審査結果の要旨

超 LSI の高集積化に伴い、プロセス温度の低温化を可能にするプラズマプロセス装置の高性能化、特に装置内発塵を除去するセルフクリーニング機能の実現が強く求められており、ハロゲン系イオン照射に十分な耐性を示すプロセス装置内表面不動態化処理技術が非常に重要となっている。しかし、従来の不動態化処理は清浄度が不十分な処理雰囲気中で行われてきたため、良質な不動態膜の形成が難しく、不動態化処理技術を高性能化するための系統的な研究はなされていなかった。

著書は、プラズマ照射に対しても安定なフッ化不動態膜を形成する金属表面処理技術において、超高清浄フッ素ガス供給技術として超高清浄反応制御技術を開発し、金属表面のフッ化反応機構を実験から明らかにして、高性能不動態膜を形成する技術を開発してきた。

本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文7章より成る。

第1章は、序論である。

第2章では、不動態化処理に用いるフッ素ガスの精製技術を開発し、フッ素ガス中の不純物を1 ppm 以下とした結果について述べている。

第3章では、ステンレス鋼のフッ化後の熱処理によって非化学量論構造を化学量論構造に転換することにより、高性能鉄フッ化不動態膜が形成されることを見出した結果について述べている。また、熱力学的に安定であるフッ化クロム単一膜を形成する方法を明らかにしている。

第4章では、ニッケル-リンめっき膜のフッ化における揮発性ガス (PF<sub>5</sub>) の生成を伴う反応機構により、めっき膜のフッ化により純ニッケルのフッ化膜より厚いリンを含まないフッ化ニッケル膜が形成されることを明らかにし、フッ化ニッケル膜は脱ガス特性、耐水性に優れ、水素イオン、水素ラジカルを除くその他イオン、ラジカル種に対する十分な耐腐食性、耐プラズマ性を有することを実証した結果について述べている。

第5章では、アルミニウム-マグネシウム合金のフッ化におけるマグネシウムのフッ素拡散促進効果を明らかにし、合金のフッ化により純アルミニウムのフッ化より厚いアルミ・マグネシウム混合フッ化膜が形成されることを明らかにした結果について述べている。さらに、このフッ化膜は優れた超純水不溶性、水素還元安定性、半導体プロセスに使用されるすべてのガスに対して十分な耐腐食性、耐プラズマ性を有することを実証し、セルフクリーニング機能を備えたプラズマプロセス装置を可能にしている。これは、実用上重要な知見である。

第6章では、無電解ニッケル-リンめっき膜上に形成されたフッ化ニッケルの触媒能を活用し、シクロプロパンガスを用いてカーボン CVD 膜を形成し、さらにフッ化処理によりフロロカーボン膜を形成する方法を開発し、ウェットプロセス装置を金属により構成することを可能にした。これは、ウェットプロセス高性能化を一挙に促進する、実用上重要な成果である。

第7章は、結論である。

以上要するに本論文は、超 LSI 製造プロセスの高性能化に重要な金属表面フッ化不動態化処理における反応機能を明らかにして、高性能不動態膜を形成する方法を開発したもので、これらの結果はプラズマプロセス及びウェットプロセスの高性能化を促進しており、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。