高温非平衡プラズマの特性と応用

三戸 英夫*・関口 敦*

(昭和62年9月21日 受理)

Characteristics and Application of High Temperature Non Equilibrium Plasma

Hideo MITO and Atushi SEKIGUCHI

(ANELVA Corp. Fuchushi, Tokyo)

(Received September 21, 1987)

1. はじめに

半導体製造プロセスや各種電子部品加工にはプラズマ CVD, スパッタリング, ドライエッチングなどにより薄膜形成やエッチング加工が行われている。これらの薄膜加工方法に用いられているプラズマはグロー放電により発生させたプラズマ(以後グロー放電プラズマと呼ぶ)である。中性ガスやイオンの温度は低く(～室温に近い), 電子の温度は高い(～数 eV) ため非平衡プラズマと呼ばれたり, 低温プラズマと呼ばれたりしている³⁾。

一方プラズマ溶射, プラズマ金属溶解・精錬, 微粒子製造, アセチレン合成などに用いられているプラズマは高温プラズマとか熱プラズマとか呼ばれている。動作圧力は大気圧に近い。電子, イオン, ガスの温度がほぼ等しくなり局所熱平衡(Local Thermodynamic Equilibrium: LTE)に近い状態になっている。

ここで述べる高温非平衡プラズマとは先に述べたグロー放電プラズマと熱プラズマの間にあるプラズマである。つまり局所的熱平衡にはなっていないが, グロー放電プラズマに比べるとはるかに高温のプラズマになっている。図1に圧力を変えた場合のプラズマ中の電子温度(T_e)とガス温度(T_g)の関係を示す¹⁾。

我々は高温非平衡プラズマを約10 Pa～1000 Paの間で発生させている。この圧力範囲で T_e と T_g は等しくならず非平衡の状態にある。しかし高温非平衡プラズマ状

態においてプラズマの温度はグロー放電プラズマに比してはるかに高いため T_g が T_e に近づいている状態といえる。

図2に各種プラズマのパラメーターとプラズマの種類との関係を示す²⁾。

電子温度, 電子密度などの値から図2をみると我々の称している高温非平衡プラズマは低圧アークプラズマに相当するが一般化された正式名称はないようである**。学術的には誤解をうけ易いかも知れないがグロー放電プラズマと熱プラズマの中間の状態にあるという意味で高温非平衡プラズマと呼ばせて頂く。

高温非平衡プラズマの性質や応用に関してはあまり研究がなされていないようである。しかしこのプラズマの応用に関して明石は今後興味を引く分野になるだろうと

図1. 圧力と温度の関係¹⁾

T_e : 電子温度 T_g : 気体温度

図1 圧力と温度の関係

T_e : 電子温度 T_g : 気体温度

* 日電アネルバ株式会社 (東京都府中市四谷5-8-1)

** 「Low Pressure Inductively-Coupled Plasma」または「低圧ICP」と呼ばれることもある。

図2 各種プラズマの電子密度 (n) と電子エネルギー (T_e) との関係

も述べている^{3,4,5)}。

以下高温非平衡プラズマの発生方法、その性質や応用例について述べる。

2. 高温非平衡プラズマの発生方法と特性

我々がプラズマ発生、発光分光分析、デポジションに用いた実験装置の構成図を図3に示す。

外壁を水冷した石英ガラス製の放電管（内径 ~ 12 mm ϕ 、長さ ~ 300 mm）の外側にプラズマ発生用の RF コイルを巻いている。この RF コイルはマッチング回路を経由して RF 電源（13.56 MHz、5 kW）に接続されている。反応室内にはデポジション用の基板ホルダー（加熱機構付）とガス導入管が取り付けられている。放電管の軸の延長上に発光分光測定器が取り付けられている。反応室と発光分光測定系の間は MgF_2 で仕切り、反応ガスが測定系に流れ込まないようにになっている。

2.1 プラズマの発生と放電特性

プラズマ発生の手順としてまず放電用のガス（例えば N_2 ガス）を放電管内に流し、圧力を100 Pa 程度にする。その後 RF 電源よりマッチング回路を通して RF コイルに高周波電力を供給する。すると放電管内にグロー放電プラズマが発生する。これは通常の L カップリングのプラズマ CVD などと全く同じ放電である。グロー放電プラズマ発生の場合、放電管径が12 $\sim$ 100 mm ϕ 程度では一般的には100 $\sim$ 500 W しか電力投入はしない。しかしさらに RF パワーを投入してゆくと本放電管径（12 mm ϕ N_2 ガス）の場合は約3.7 kW で急にプラズマはピンチされ強い発光を生ずる。このような放電を G. I.

図3 高温非平衡プラズマ実験装置

図4 高温非平衡プラズマ発生のための放電管径と RF パワーの関係

Babat は“H 型放電”と呼んでいる⁶⁾。H 型放電においては RF コイルがトランスの一次コイルに相当し、プラズマが短絡状態にあるトランスの二次コイルと考えられる。このプラズマ中に閉回路の大電流が流れプラズマはジュール加熱され高温となる。G. I. Babat は高周波放電を H 型放電と E 型放電とに分類している。E 型放電は容量結合型放電で放電空間と電極との間に形成されるリアクタンス $1/\omega C$ によって放電電流は定まる⁷⁾。L カップリングの放電とも言えどもプラズマがピンチされていない状態においてはむしろ E 型放電の範ちゅうに入ると言われている⁸⁾。

高温非平衡プラズマの発生には E 型放電から H 型放電に変える必要がある。この放電モードの変化に伴ない放電インピーダンスが大きく変化するため、実用上はそれに耐えるマッチング回路を構成することが一つのポイントとなる。

図5 真空紫外線領域の発光分光分析

(a) N_2 グロー放電プラズマ, (b) N_2 高温非平衡プラズマ, (c) N_2 高温非平衡プラズマ+ SiH_4

当初我々は Hamblin らの 30 kW RF プラズリアクターを参照して 30 mmφ 放電を試作した⁹⁾。しかしプラズマをピンチさせるためにハイパワー (〜3 kW) を要するため放電管径を小さくし RF パワーを小さくさせようとした。

放電管径を 12 mmφ, 30 mmφ, 100 mmφ と変えた場合プラズマがピンチされる RF パワーの変化を図 4 に示す¹⁰⁾。

本図より分るように我々の意図に反し、プラズマをピンチさせるための RF パワーは放電管径が小さくなるほどハイパワーが必要なが分かった。これは誘導結合方式でプラズマを加熱する場合、放電管の管径を D とし、スキンドープスを δ とすると $D=3.5\delta$ のところでエネルギー投入がもっとも効率良く行われるとされている¹¹⁾。そのため放電管径は $D \approx 5 \sim 10\delta$ が選ばれている。管径が小さいと δ を小さくする必要がある。つまり大きいパワーを投入し、プラズマの温度を上昇させて導電率を大きくし δ を小さくさせないと有効にプラズマを発生できなくなる。また管径が小さいと管壁からのパワーロスが大きくなることもありかえって小さい管径の方が放電開始に要すパワーが大きくなったのではないかと推定している。

2.2 発光分光分析

プラズマがピンチされると可視光領域 (目測) において非常に強い発光があるため、紫外〜真空紫外領域においても強い発光があるのではないかと推測した。そして図 3 に示した装置で真空紫外光の分光分析をした。分析系には瀬谷、波岡型 VUV 分光計と光電子増倍管を組み合わせて用いた。

後述するが同じ RF パワーでグロー放電プラズマ状態と高温非平衡プラズマ状態を得ることができる。図 5 に同一 RF パワー (3.2 kW) でのグロー放電プラズマと高

図6 RF パワーと N 原子からの発光強度 ($P=93$ Pa)

温非平衡プラズマからの真空紫外領域に於る発光スペクトルを示す¹²⁾。

図 5(a) グロー放電プラズマでの発光強度は図 5(b) に比し約 100 倍にして示してある。つまり同一パワーでも高温非平衡プラズマになると約 100 倍の発光強度が得られることが分かる。図 5(b) で特徴的な発光は窒素原子からの発光に帰属され、特に (α) (β) (γ) は以下の遷移によるものである¹³⁾。

(α) : 174.4 nm N atom $3s^2P \rightarrow 2p^2P$

(β) : 149.3 nm N atom $3s^2P \rightarrow 2p^2D$

(γ) : 120.0 nm N atom $3s^4P \rightarrow 2p^4S$

図 6 は RF パワーを変えた場合 120 nm の真空紫外光の発光強度の変化を示す。

管径12 mmφの場合3.7 kWでプラズマは急にピンチされ高温非平衡プラズマとなり強い発光を生ずる。一旦プラズマがピンチされるとパワーを下げててもその状態は維持され約2.7 kWになるとグロー放電プラズマに戻り発光強度も急激に小さくなる。真空紫外領域で強い発光が得られたため、この光が光CVD光源として用いられる可能性があると考え次の実験をした。つまり図3の実験装置の反応室にSiH₄ (160 nmより短波長光を吸収)を導入し、真空紫外光の吸収の具合をみた^{14,15,16}。その結果を図5(c)に示す。SiH₄の吸収特性に応じて短波長光が吸収され特に(γ) 120 nmの光は完全に吸収されることが分かった。光CVD用の真空紫外光源に使用できることが分かった。

以上はN₂ガスを用いた場合のデータであるがH₂, Arガスを用いた場合も高温非平衡プラズマ状態になれば発光のパターン、強度とも大きく変ることが分かった。

たとえばH₂ガスを用いた場合には、グロー放電プラズマからの発光はH₂分子からの発光(青白色)が主であるが、それに比較して高温非平衡プラズマからの発光はH原子からの発光が主となりBalmer系(赤色)やLyman系の発光強度が非常に強く観測される。窒素の場合と同様に121.6 nm (Lyman α) 光や原子状水素の利用が期待できる。またArガスを用いた場合にはグロープラズマからの発光はAr*原子からの発光(赤白色)が主となっておりそれに比較して高温非平衡プラズマからの発光はAr⁺イオンからの発光(青色)が主となっていることが分かった。

3. デポジション特性

ピンチされたプラズマからは強い真空紫外光が得られるため光CVD用光源として使える可能性がある。さらにN₂ガスを用いた場合、図5の(α)(β)(γ)の発光はN原子によるものであり、遷移後のエネルギーレベルは基底状態もしくは準安定レベルにある¹²。そのためこれらラジカルが成膜反応に寄与してくれることも期待できる。従って高温非平衡プラズマを用いるとプラズマCVD, ラジカルCVD, 光CVD, およびこれらの各CVDを組み合わせたハイブリットCVDが可能と考え、窒化膜、酸化膜のデポジションを試みた。しかしラジカルCVD, 光CVD反応をさせるためには基板面にプラズマが照射されぬようにプラズマをカッティングする必要があるが、このカッティングが大変難しい。そのためもあり以下に説明する各デポジション実験では必ずしも同一の装置(特に放電管径が異なる)が使えなかったため単純にデータ比較ができない場合もあることをお断りし

図7 SiNの成膜速度(プラズマ有)
(P: 93 Pa, RF パワー: 3.5 kW, 基板温度: 250°C)

ておく。

3.1 窒化シリコン (SiN) 膜デポジション例

プラズマCVDによるSiN膜はH. F. Sterling¹⁷らにより半導体への適用が試みられて以来多くの研究がなされている^{18,19}。そしてSiN膜は半導体製造において大変重要な絶縁膜となってきているが、一方では解決されなければならぬ問題も抱えているため本方法での成膜を試みた。図3に示した実験装置(放電管径12 mmφ, プラズマ源~基板ホルダー間距離: ~25 cm)を用いてSiN膜のデポジションを試みた。放電管出口付近にステンレス製のメッシュを置き接地することにより、プラズマが基板ホルダーに触れないようにして(プラズマカット)の成膜も試みた。図7にプラズマがピンチされ基板にグロー状プラズマが触れている場合(プラズマ有)のSiH₄流量とデポジション速度との関係を示す。

屈折率 $n=2.05$ (Si₃N₄ パルク $n=2.05$)となる成膜条件下でデポジション速度として約550 Å/minが得られた。反応ガスとしてはSiH₄とN₂だけでNH₃は含まれていない。NH₃を含まない系としてはかなりの高速成膜速度といえよう。図8にプラズマをカットした場合のSiH₄流量とデポジション速度との関係を示す。

屈折率はやや低めとなるが $n=1.99$ において~65 Å/minのデポジション速度が得られた。RFパワーが3.2 kWの場合は~55 Å/minであるが、このパワーにおいてプラズマがピンチされない場合デポジション速度はほぼ0であった。従ってこの成膜反応は真空紫外光と窒素ラジカルによるものと推測している。但しプラズマから

図8 SiN 成膜速度 (プラズマカット)
 $P: 93 \text{ Pa}$, RF パワー: 3.5 kW , 基板温度: 250°C

の光を部分的に遮蔽するようにマスクを基板ホルダーと放電管口との中間に置くとはぼそのマスクを投影した形状に成膜されない所ができる。つまり成膜には少くとも光、特に真空紫外光が寄与していると考えられる。プラズマをカットするとプラズマ有の場合に比して約1/10のデポジション速度となる。この両方の条件で成膜したSiN膜の赤外吸収特性を調べたところN-Hストレッチによる $\lambda = 1180 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が認められなかった。通常のプラズマCVD法において作成したSiN膜においては $\lambda = 1180 \text{ cm}^{-1}$ 付近での吸収があるが本方法によつてのSiN膜にこの付近での吸収がないのは NH_3 を用いていないからだと考えられる。SiN膜をICの層間絶縁膜やパッシベーション膜に用いるとその膜中の水素がデバイスの電気特性に悪影響を与えることが指摘されている^{20,21)}。水素含有量の定量的データはないが本方法によるSiN膜においては低水素膜形成ができる可能性がある。 N_2 ガスを高温非平衡プラズマ化した場合放電管径を $100 \text{ mm}\phi$, $30 \text{ mm}\phi$ とすると安定に長時間プラズマカットの状態をつくることができなかった。ステップカバレッジは SiH_4 ガスの流し方により大きく変り、プラズマと気相中で直接的に反応させない方がよいようである。やや不安定ではあるが $100 \text{ mm}\phi$ の方電管を用いプラズマカットの状態で得られたトレンチ部分へのSiN膜のデポジション状態(ステップカバレッジ)を図9に示す²²⁾。

デポジション速度は $\sim 20 \text{ Å/min}$ であった。この場合プラズマをカットしない状態でのステップカバレッジは非常に悪くなる。

図9 トレンチ部のステップカバレッジ
 (巾: $\sim 1 \mu\text{m}$, 深さ: $\sim 7 \mu\text{m}$)

図10 温度と成膜速度、屈折率の関係
 ●, ○ プラズマが存在しない場合
 ▲, △ プラズマが存在する場合
 ■, □ 活性種のみの場合

3.2 シリコン酸化膜(SiO_2)のデポジション例

SiN膜作成の場合安定にプラズマカットできる放電管径は $12 \text{ mm}\phi$ であったが、 SiO_2 膜作成の場合は $30 \text{ mm}\phi$ でもプラズマカットができた。より大きいウェハに対して

処するため30 mmφの放電管を用いた。実験装置の構成は略々図3と同様な構造である(分光分析系はなし)。プラズマ中心部とサブストレート間の距離は55 cmである。使用ガスは N_2O , $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ である。 N_2O は高温非平衡プラズマになるとO, Nに解離するが特に高温非平衡プラズマになるRFパワー800 Wより酸素原子からの発光($\lambda = 777.5 \text{ nm}$)の強度は急に大きくなる。図10にRFパワー3 kWとした場合の基板温度に対するデポジション速度と屈折率の変化を示す²³⁾。プラズマが基板にさらされている場合(プラズマ有)、プラズマがない場合(活性種+光)、活性種のみ(プラズマと光カット)に分けてデポジション速度を比較した。プラズマカットのために設けたメッシュの開口率は38%である。また光を遮蔽する場合にシェブロン形のシールドを設けた。そのため各条件下でのデポジション速度の比較を単純にすることはできないがあえて比較すると基板温度300°Cにおいてプラズマ有: 170 Å/min, プラズマ無し: 110 Å/min, 活性種のみ: 50 Å/minで凡そその比は3:2:1となる。デポジション速度としては十分ではないがG. Lucovskyらが提案しているRemoto Plasma方式とほぼ同等の値である²⁴⁾。但し本方式においてはプラズマとサブストレート間距離が、55 cmと長いためこれを短くすればデポジション速度はもっと大きくできるものと思われる。

図10のデータをもとにアレニウスプロット(図示せず)をし、活性化エネルギーを求めると、プラズマなしの場合と活性種のみの場合には1.4 kcal/molであった。プラズマ有の場合は反応が複雑に起っているため単純には活性化エネルギーとして求められなかった。他のCVDによる SiO_2 膜作成方法においては $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ 系: 40 kcal/mol, $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 系: 52 kcal/mol, $\text{SiH}_4 + \text{O}_3$ 系: 5.2 kcal/molである²⁵⁾。本方式においては酸素ラジカルや真空紫外～紫外光により反応が促進されるためこのような小さい活性化エネルギーになったものと思われる。

図11 エッチング用実験装置構成図

4. エッチング特性

プラズマを高温非平衡プラズマ化すれば一般的には多量の活性種を発生させることができる。そのためエッチングガスを高温非平衡プラズマとして多量に活性種をつくり出し、特にその中のラジカルを主に使ってダメージレスのエッチングを行うことを試みた。

4.1 Siのエッチング例

用いた実験装置の構成図を図11に示す。

放電管口付近に石英ガラス板を置き、その後に設けた冷却されたサブストレートの上に4"ウェハを載置した。そのためウェハ上にプラズマは拡散して来ない状態になっている。用いたガスは NF_3 である。図12に NF_3 の流量を変えた場合のSiエッチング速度の変化を示す。

NF_3 の流量が少ない領域において SiO_x のデポジションが認められた。これは放電管材質の石英ガラスが NF_3 にエッチングされ、その反応生成物である SiO_x がウェハ上にデポジションしたと思われる。

NF_3 の流量43 sccmにおいて約300 Å/minのエッチング速度が得られている。必ずしも十分なエッチング速度ではないが装置の改良によりもっと高速化できる可能性はある。図13に SiO_2 をマスクした場合のSiのラジカルエッチングパターン写真を示す。

エッチング表面が非常に滑らかであることが分る。ラジカルによる本エッチング方法はリアクティブイオンエッチングによるダメージ層(例えばトレンチ内部)の除去に適用できる可能性がある²⁶⁾。

4.2 SiO_2 のエッチング例

Siと同様に NF_3 ガスを用い SiO_2 のラジカルによる等方エッチングを試みた。図14に SiO_2 をエッチングした場合の写真を示す。

SiO_2 厚さは2.5 μmで約4000 Åほど等方的にエッチングされている。表面がやや荒れているがエッチング条件を変えることにより、滑らかにすることはできる。エッ

図12 Siのエッチング速度

図13 シリコンのラジカルエッチングパターン

図14 SiO₂ のラジカルエッチング
(周波数 : 13.56 MHz, 130 Å/min × 30 分 = 4000 Å)

エッチング速度は約130 Å/min である。SiO₂ のエッチングには一般にイオンアシストが必要であるが本方法によればラジカルでのエッチングが可能となった。SiO₂ の等

表1 各種プラズマ比較

	熱 プラズマ	高温 非平衡 プラズマ	RF グロー プラズマ	ECR プラズマ
圧 力	高 10 ⁵ Pa~ 10 ⁴ Pa	中 10 ³ Pa~ 1 Pa	中 10 ² Pa~ 1 Pa	低 10 ⁻¹ Pa~ 10 ⁻³ Pa
温 度	高 2000~ 数万 K	高 2000~ 20000?K	低 ~300 K	低 ~300 K
ラジカル 生成効率 量	良い 多	良い 多	悪い 少	良い 少
成 膜	△	○	○	○
発 光	強	強	弱	弱

方エッチングはコンタクトホールの上端部、トレンチ開口部のまるめなどに用いることができよう。

5. おわりに

以上高温非平衡プラズマの発生方法、成膜、エッチングへの応用について述べてきたがその特徴をまとめると次のようになる。

- ・強い光源（特に真空紫外光）となる。窓なし光源としても使える。
- ・多量のラジカル発生ができる。
- ・薄膜形成ができる（動作圧が大気圧に近い熱プラズマにおいては気相反応をし粉末となり連続膜形成が難しい）

一方欠点としては

- ・大電力が必要
- ・大口径化が難しい
- ・被処理物が加熱される（プラズマ源より離せば200°C程度を保つことは容易である）

必ずしも定量的データが揃っている訳ではないがあえてこの高温非平衡プラズマを他の方法で発生させたプラズマと比較したものが表1である。

尚ここで述べている ECR (Electron Cyclotron Resonance) 法により発生させるプラズマはグロー放電プラズマであるがパワー投入のさせ方により高温非平衡プラズマとすることも可能である。

以上の特徴を活かすと高温非平衡プラズマには次のような用途が考えられる。1)成膜, 2)エッチング, 3)表面クリーニング, 4)エピタキシャル成長, 5)超微粉末生成, 6)新材料形成（ダイヤモンド, BN), 7)酸化物超電導体

酸素（主にラジカル）供給（アニールや成膜時）。

一方この分野での研究はあまりされていないようであり以下のような多くの課題が残っている。プラズマの温度・密度の測定，輸送ラジカルの測定，大口径化，プラズマのカット，コンタミネーション・ダメージの評価，ECR，RF プラズマとの定量的な対比。

高温非平衡プラズマは欠点，課題も多いが他の方法では得難い特徴をもっているため今後研究応用開発が進むことを願う次第である。

文 献

- 1) 早川，松本：プラズマ化学とその応用，（裳華房，1971）p. 7.
- 2) J. R. Hollahan and A. T. Bell: *Techniques and Applications of plasma Chemistry*, (Wiley-Interscience, New York, 1974) p. 2.
- 3) 明石：化学と工業，**36** (1983) 62.
- 4) 明石：化学工学，**47** (1983) 440.
- 5) 吉田，明石：鉄と鋼，**10** (1982) 20.
- 6) G. I. Babat: *J. Inst. Electr. Eng. Part 3* **94** (1947) 27.
- 7) 岡田，荒田：プラズマ工学（日刊工業）p. 390.
- 8) 吉田私信.
- 9) P. Fauchais, E. Boudrin, J. F. Coudert and P. McPherson: *Topics in Current Chemistry*, edited by F. L. Boschke, Springer-Verlag, 1983 p. 119.
- 10) 市村，関口，野間，三戸：第26回真空に関する連合講演会 7Ba-1 (1985).
- 11) Hans U. Eckert: *High Temperature Science*. **6** (1974) 99.
- 12) H. Mito and A. Sekiguchi: *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (1986) 475.
- 13) W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Gleman: *Atomic Transition Probabilities* Vol. I, NSRDS-NBS4, National Bureau of Standards, Washington, D. C. (1966).
- 14) Y. Harada, J. N. Murrell and H. H. Sheena: *Chem. Phys. Lett.* **1** (1968) 595.
- 15) M. Suto and L. C. Lee: *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 1160.
- 16) U. Itoh, Y. Toyoshima and H. Onuki: *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 4867.
- 17) H. F. Sterling and R. C. G. Swan: *Solid State Electron.* **8** (1965) 653.
- 18) A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and S. E. Haszko: *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 601.
- 19) R. S. Rosler, W. C. Benzing and J. Baldo: *Solid State Technol.* **19** (1976) 45.
- 20) 青山，星，加山，西原： *Semiconductor World* 1987. 6. p. 39.
- 21) 明石，服部，梁本，編：光・プラズマプロセッシング，（日刊工業，1986）p. 125.
- 22) 関口，市村，野間，三戸：第33回応用物理学連合講演会 1p-P-16 (1986).
- 23) 第28回真空に関する連合講演会発表予定.
- 24) P. D. Richard, R. J. Markunas, G. Lucovsky, G. G. Fountain, A. N. Mansour and D. V. Tsu: *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 867.
- 25) K. Maeda and J. Sato：電気化学，**45** (1986) 867.
- 26) 関口，野間，石田，三戸：第47回応用物理学学会学術講演会 29a-ZH-7 (1986).