

重点領域研究

フリーラジカルの科学

平成5,6,7,8年度 研究成果報告書

研究代表者

総合研究大学院大学

廣 田 榮 治

# 計画研究

## 第4班

「プラズマプロセスにおける  
フリーラジカルに関する研究」

## 第4班課題「プラズマプロセスにおけるフリーラジカルに関する研究」

平成5年度、平成6年度、および平成7年度研究成果報告書

計画研究組織	研究分担者	後藤俊夫 (名古屋大学工学部)
	研究分担者	菅井秀郎 (名古屋大学工学部)
	研究分担者	村岡克紀 (九州大学総合理工学研究科)
	研究分担者	橘 邦英 (京都大学工学部)
	研究分担者	渡辺征夫 (九州大学工学部)
	研究分担者	真壁利明 (慶応大学理工学部)
	研究分担者	安田幸夫 (名古屋大学工学部)
	研究分担者	田頭博昭 (北海道大学工学部)

### 要約

#### 1. 研究成果概要

##### (1) 分光法による気相中のラジカル計測の研究

- ・赤外半導体レーザー吸収分光法を用い、ECR励起CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ、RF励起CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>プラズマ中のCF<sub>x</sub>(x=1-3)ラジカルの振る舞いを明らかにするとともに、オンオフ放電変調によりラジカルの密度比が制御できることを示した。
- ・各種分光法によりECRおよびRF励起SiH<sub>4</sub>プラズマ中のSiH<sub>x</sub>(x=0-3)ラジカルの振る舞いを明らかにした。また、低圧領域におけるSiH<sub>2</sub>、SiHとSiH<sub>4</sub>の反応速度定数を決定した。
- ・RF励起CH<sub>4</sub>プラズマ中のCH<sub>3</sub>ラジカルの振る舞いを詳細に調べ、CH<sub>3</sub>がカーボン薄膜の重要な前駆物質であることを明かにした。また、ラジカル(H,OH)を外部より注入することにより、平行平板RFプラズマで初めてダイヤモンド薄膜の形成に成功した。

##### (2) 気相および表面におけるラジカル反応素過程の研究

- ・プラズマプロセス用の反応性分子(SiF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)への電子衝突によって生じる各種のラジカル(SiF<sub>x</sub>、CF<sub>x</sub>、SF<sub>x</sub>等)の解離生成断面積を測定した。
- ・CH<sub>x</sub><sup>+</sup>(x=2-4)およびCF<sub>x</sub><sup>+</sup>(x=1-3)イオンが固体表面に衝突するときの解離現象を明らかにした。
- ・フロンプラズマ中のCF<sub>x</sub>(x=1-3)を出現質量分析法で検出し、エッチング選択比とラジカル密度比の相関を明らかにした。また、壁温度制御によるラジカル密度比の制御、パルス放電によるチャージアップ抑制機構の解明を行った。

##### (3) プラズマプロセスにおける水素ラジカル計測法の確立とその化学反応素過程解明への適用

- ・CVDプラズマ中の水素ラジカル(H原子)を測定するため、2光子励起レーザー誘起蛍光法の諸手法を比較し、205nm 2光子励起が最も高感度であることを示した。
- ・SiH<sub>4</sub>プラズマ中のH原子測定では、プラズマ中で生成される分子の光解離に起因するH原子の信号が大きいことを明らかにした。分子の解離が少ないより長波長の励起方式として、243nm 2光子励起と656nm直接励起を組み合わせる計測システムを構築し、その有効性を検討した。

#### (4) プラズマ・固体表面でのラジカル反応過程の研究

- ・表面反応計測用ラジカル源およびアッシング・窒化用大口径プラズマ源に対し、原子状ラジカル(H,O,N)の密度や空間分布を2光子励起LIF等を用いて明らかにした。また、これらを用いるCVDやアッシングプロセスにおけるラジカルの役割を調べた。
- ・表面のラジカル吸着状態や化学結合状態を*in situ*計測できる新しい手法として高速位相変調FT-IR分光偏光解析法を開発し、SiとSiO<sub>2</sub>のエッチングにおける表面反応の解析を行った。
- ・プラズマ中で微粒子が規則的に配列してクーロン結晶を形成する現象を初めて実験的に観測した。微粒子の成長や秩序化の過程をミー散乱偏光解析法により調べた。

#### (5) シランプラズマ中の微粒子成長機構の研究

- ・レーザー散乱・吸収・光脱離法等を用い、高周波SiH<sub>4</sub>プラズマにおける微粒子の核発生を含む初期成長の機構を調べた。微粒子発生におよぼす放電周波数の効果を明らかにし、また、発光強度、短寿命ラジカル密度(Si, SiH<sub>2</sub>)、微粒子量の空間分布の間に高い相関のあることを見出した。さらに、1 nm程度以下の微粒子が発生・成長する放電中の位置を明らかにし、微粒子の発生と成長に寄与する粒子種は短寿命ラジカルであるとの結論を得た。

#### (6) プラズマプロセスにおけるラジカルのダイナミックシナジズムのモデリング

- ・RF励起Arプラズマに対し、準安定原子の空間分布の違いにより、維持電圧-消費電力特性にヒステリシスが現れることを緩和連続流体モデルと分岐理論を用い明らかにした。
- ・エッチング・アッシング等に用いられるRF励起O<sub>2</sub>プラズマに対し、プラズマ構造を時空間分解発光で計測し、シース幅が入力電力とともに増す特異現象を見出した。緩和連続流体モデルにより、これがO原子とOイオンの反応に起因することを明らかにした。さらに、加工材料表面がプラズマにどのような影響を与えるかを調べ、プロセス制御の可能性を検討した。

#### (7) フリーラジカルと半導体表面の相互作用の研究

- ・水素終端Si(100)面への酸素の吸着、および水飽和吸着Si(100)面と水素・酸素との表面反応を、高分解電子エネルギー損失分光法により調べた。水素終端面への原子状酸素の優先的吸着位置、吸着による構造の緩和を明らかにし、O<sub>2</sub>の解離吸着に対する表面未結合手の重要性を示した。水飽和吸着面は室温でO<sub>2</sub>の吸着に対し不活性だが、水素原子雰囲気では吸着OH基の酸素がバックボンドに侵入することを明らかにした。

#### (8) プラズマプロセス中の粒子の計算機シミュレーション

- ・a-Si:H薄膜堆積において、各種膜特性の温度依存性を与えるモデルを構築した。また、SiH<sub>4</sub>中のSiH<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンスオームの挙動をシミュレートし、高温では定衝突周波数・定衝突断面積の両モデルが類似の結果を与えることを見出した。さらに、TEOS中の電子輸送係数の測定も行った。
- ・RFプラズマにおいて基板表面へのラジカル束をリアルタイム制御する方法をシミュレートし、制御パラメータの最適値を見出すことにより、非平衡プラズマの制御の可能性を示した。

## 2. 研究経費

平成5年度	39,500,000円
平成6年度	40,400,000円
平成7年度	26,100,000円