

レーストラック型ループプラズマによる高速表面改質

金沢大学 理工研究域 電子情報通信学系
教授 田中康規

2023年8月17日

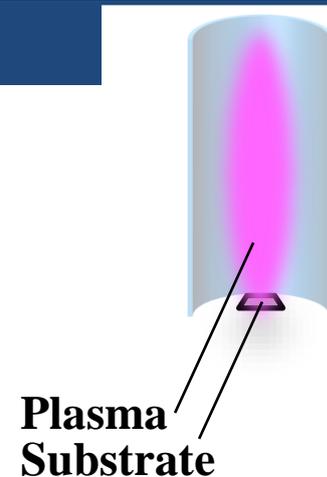
研究背景

熱プラズマ

- ガス温度とラジカル密度が非常に高い ⇒ 高反応性

誘導熱プラズマ

- 無電極で熱プラズマを生成 ⇒ 熱プラズマ中の不純物が少ない
- ↳ 材料プロセスへの応用が期待(応用例: ナノ粒子生成 etc.) ⇒ **表面改質**: 超高速処理 & 材料への不純物混入が少ない



酸化処理(高速表面改質の一例)

従来技術とその問題点

酸化膜の応用例: 半導体デバイスの絶縁膜

現在の酸化処理技術

- 熱酸化法:
- プラズマ酸化法(低温プラズマを使用):

処理時間△

処理面積◎

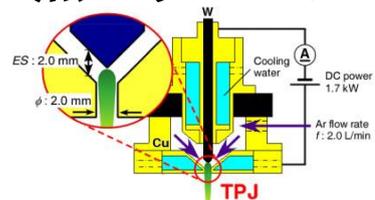
処理時間△

処理面積○

熱プラズマを用いた酸化処理に関する研究

- 熱プラズマジェットを用いた酸化法:

S. Higashi, et al., JJAP, 2017



電極材料からの
不純物混入の不安あり...

超高速酸化処理

処理時間◎

処理面積△ (φ 5 mm)

誘導熱プラズマを用いた新たな酸化法:

↳ 不純物混入が少ないプラズマ

処理時間◎

~~処理面積△~~

処理面積◎ 大面積化

研究背景・これまでの研究成果

従来技術と新技術

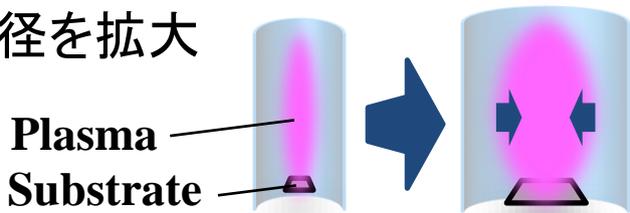
超高速酸化処理 + 熱プラズマの大面積化 ⇒ 生産性の大幅な向上



独自開発

従来の円筒型誘導熱プラズマを大面積化

円筒型装置の直径を拡大

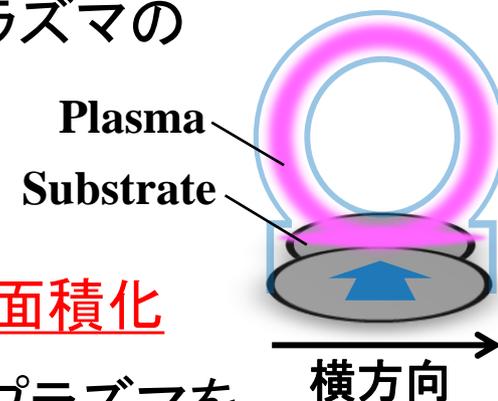


欠点

- 大きな容積の誘導熱プラズマを維持することになり大電力が必要
 - ローレンツ力により誘導熱プラズマは径方向に収縮
- ⇒ 円筒型の熱プラズマの大面積化が困難

ループ型誘導熱プラズマ装置を開発

ループ型の熱プラズマの一部を基板にライン状に生成 ⇒ 熱プラズマの横方向への大面積化



横方向に長い熱プラズマを基板全体にスキャン ⇒ 2次元的に大面積処理 + 温度上昇抑制

本研究室でのこれまでの研究成果

新技術における取組

- ・ループ型の誘導熱プラズマを安定に維持可能
- ・Si基板上の長さ80 mmの範囲で高速に酸化膜を生成可能



従来法の10倍

酸化速度: 100 nm/min

⇔ 従来の熱酸化法: 10 nm/min



課題

- 基板のスキャンによる2次元酸化が可能か
- 生成酸化膜の一様性向上
- 次世代パワー半導体材料として期待されているSiC基板への適用可能性

本研究内容(従来技術の課題への新技術による対応)

本研究の目的

ループ型/レーストラック型誘導熱プラズマによる基板全体の一様な酸化膜生成

本研究の内容

課題: 2次元酸化を可能にする装置が必要

↳ 1. 基板スライド機構付「ループ型誘導熱プラズマ」の開発

課題: 基板のスキャンによる2次元酸化が可能か

↳ 2. 「ループ型誘導熱プラズマ」を用いたSi基板の2次元酸化試験

課題: 生成酸化膜の一様性をさらに向上させる必要

↳ 3. 押し付け効果(独自手法)による一様な酸化膜を生成する試み

課題: 次世代パワー半導体材料として期待されているSiC基板の酸化処理への適用可能性

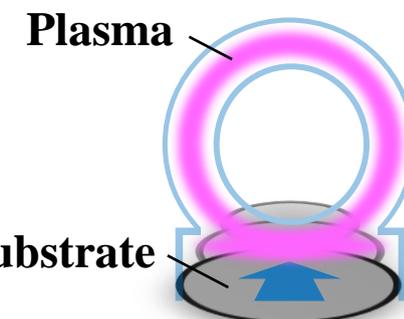
↳ 4. 「ループ型誘導熱プラズマ」をSiC基板の表面酸化へ適用

課題: 熱プラズマによる酸化処理のモデリング例は少ない...

↳ 5. 熱プラズマ手法によるSi基板表面の酸化シミュレーションモデルを構築

課題: 更なる一様な2次元表面改質を可能にする装置が必要

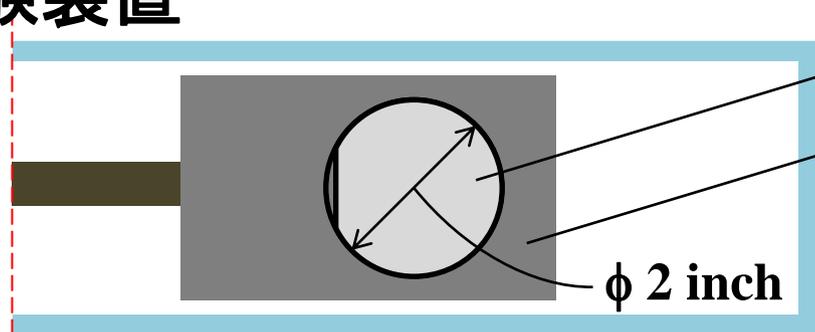
↳ 6. 新型「レーストラック型誘導熱プラズマ」の開発



基板スライド機構付ループ型誘導熱プラズマシステム

実験装置

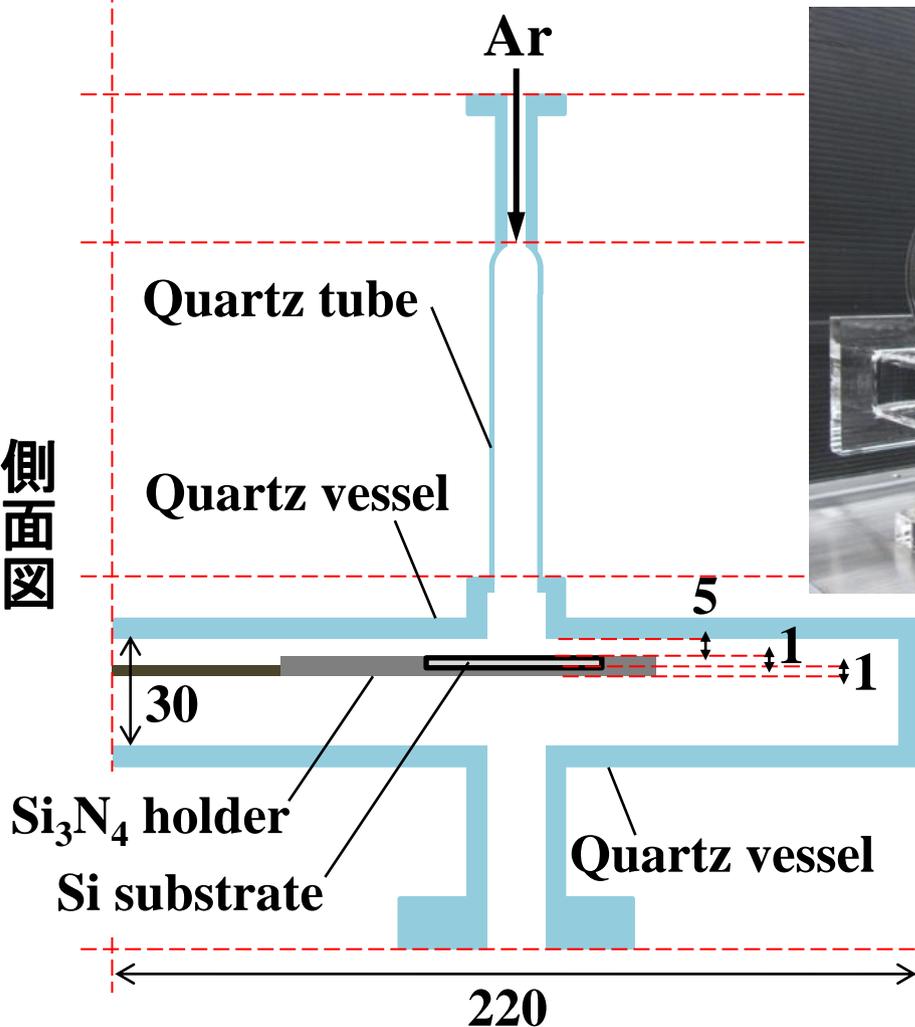
上面図



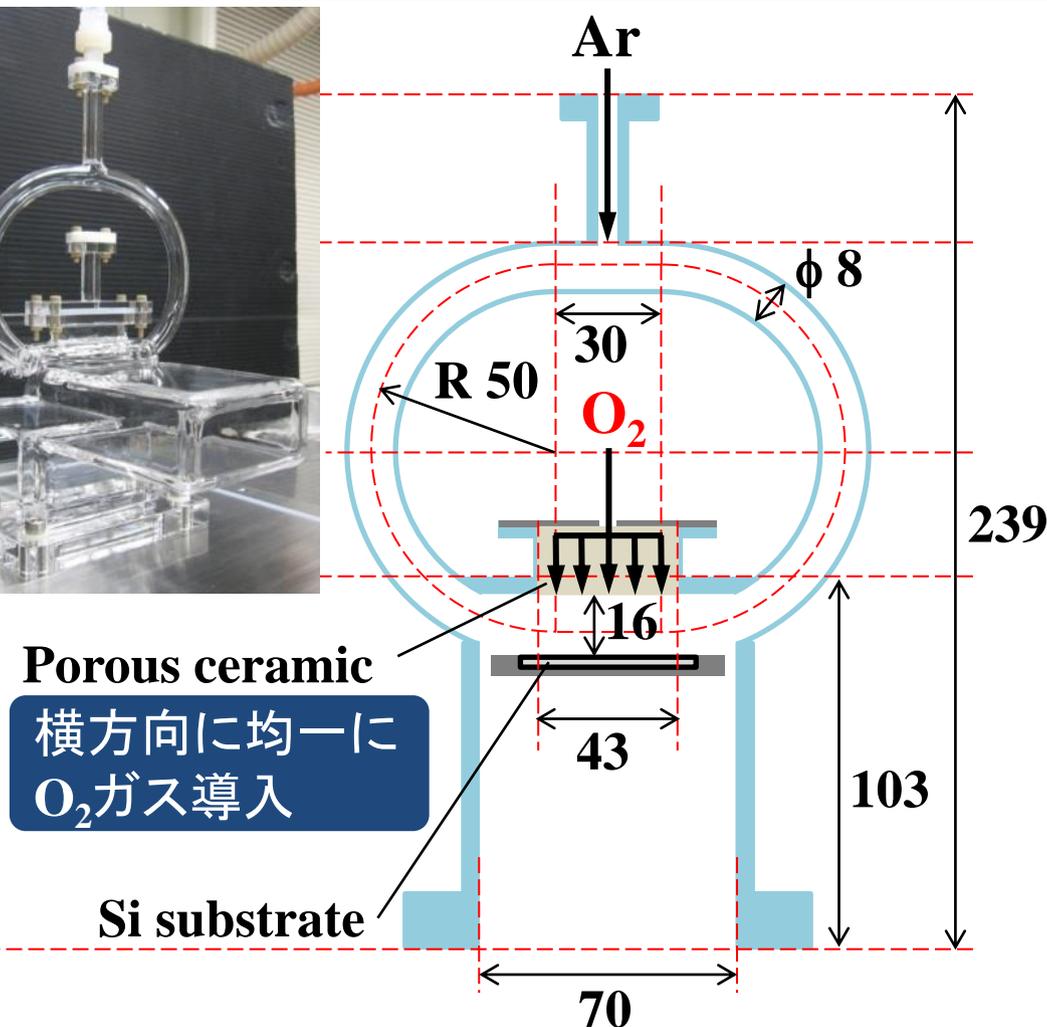
Unit mm

基板をトーチ上部からAr/O₂混合ガスを導入奥行き → 熱プラズマの維持が困難

側面図



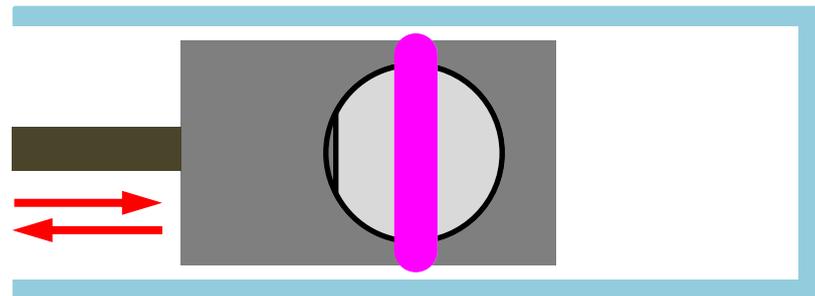
正面図



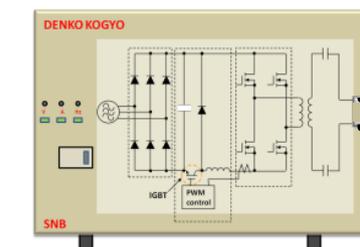
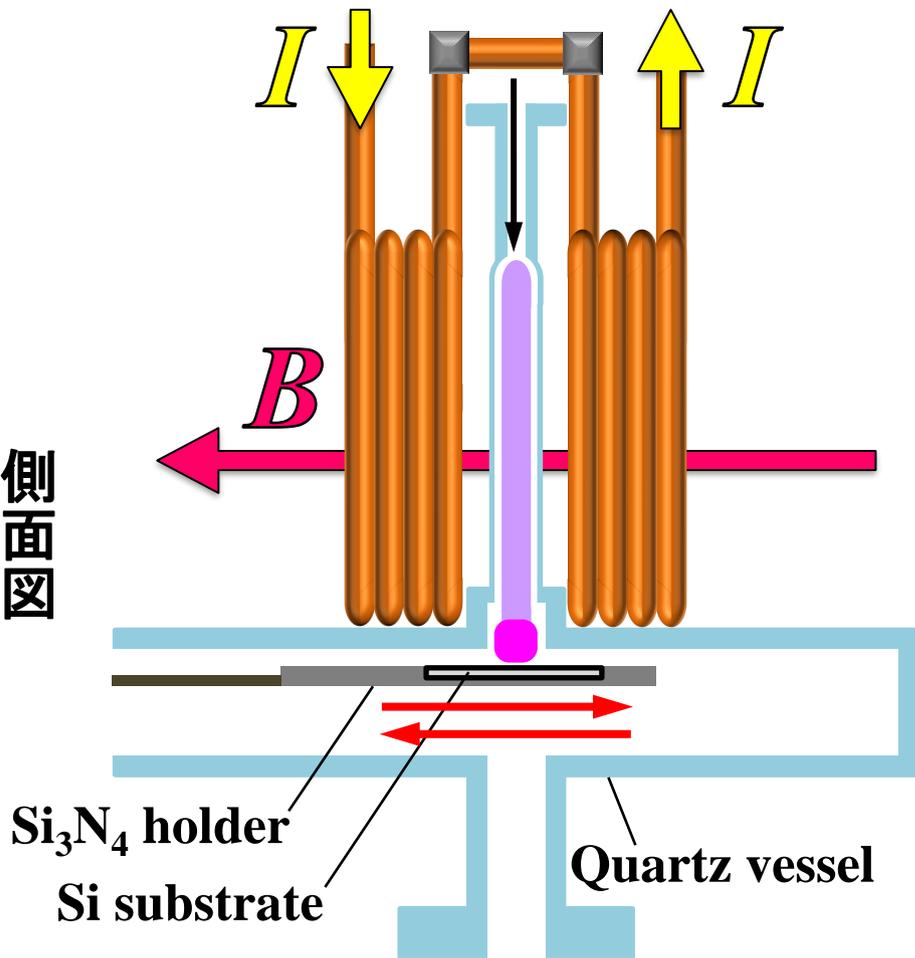
基板スライド機構付ループ型誘導熱プラズマシステム

ループ型誘導熱プラズマの発生原理

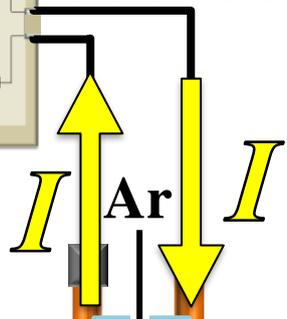
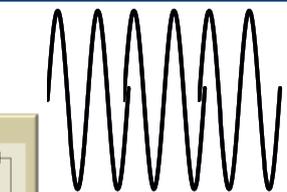
上面図



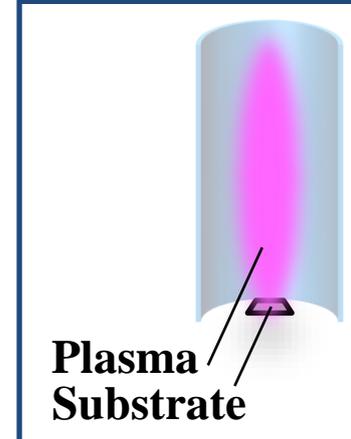
側面図



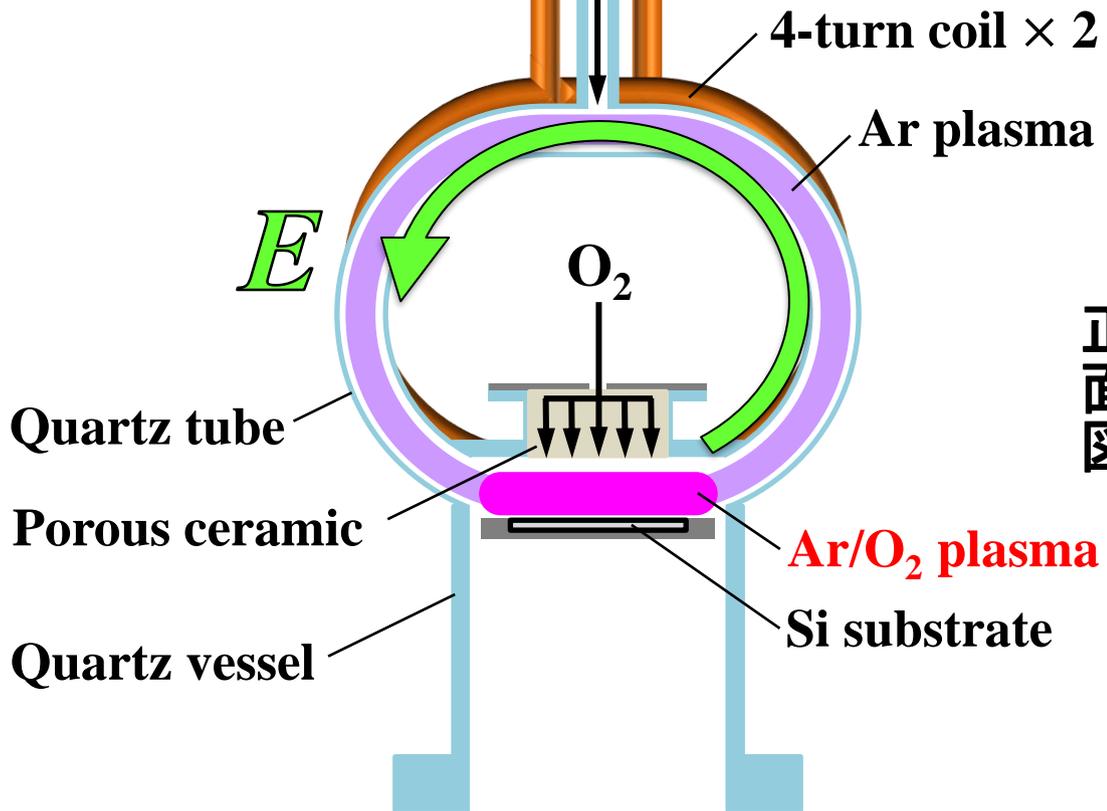
RF inverter power supply



従来の装置



Plasma
Substrate

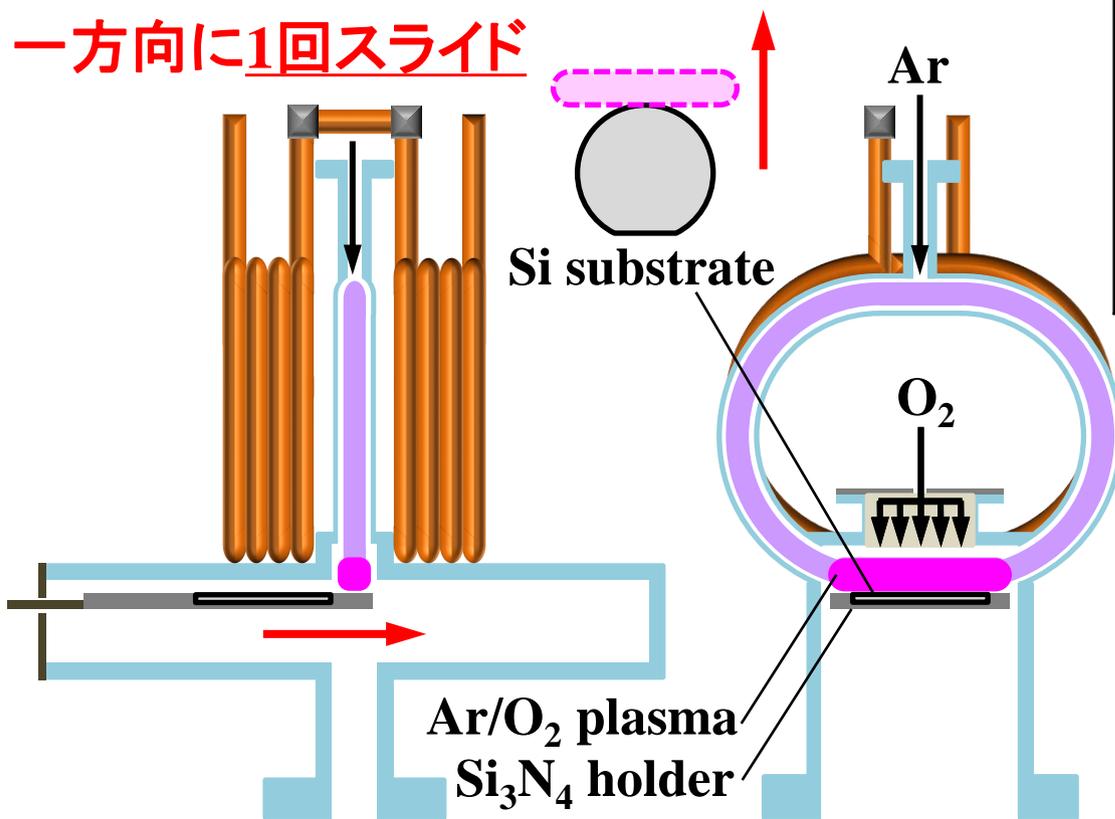


正面図

実験条件

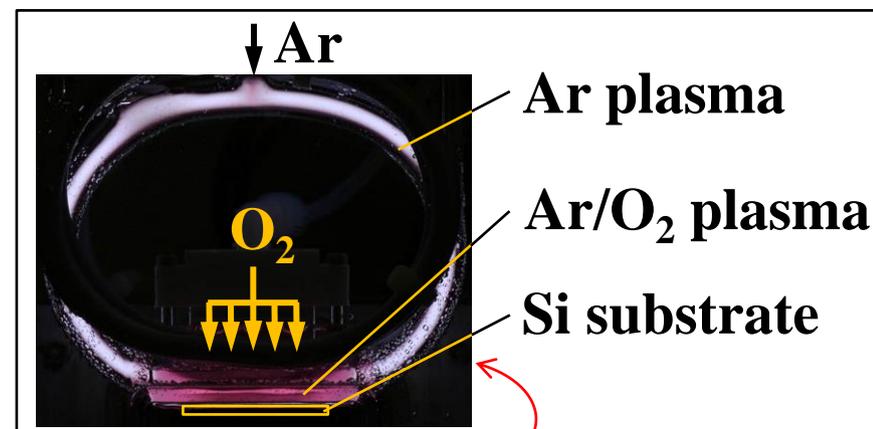
2次元酸化試験

一方向に1回スライド



Input power	5 kW
Ar gas flow rate	0.5 L/min
O ₂ gas flow rate	0.2 L/min
Pressure	10, 15, 20 Torr
Substrate	Si(100), φ 2 inch
Scanning speed	0.25 mm/s

全工程の照射時間: 200 s ⇔ 熱酸化法: 数h



Ar由来の薄紫色の発光
⇒ ループ管内に安定なプラズマ

O原子由来の赤色の発光
⇒ 基板上でのみ酸化処理可能

生成酸化膜の一様性評価

評価方法: 光干渉式膜厚計測法による酸化膜厚の測定

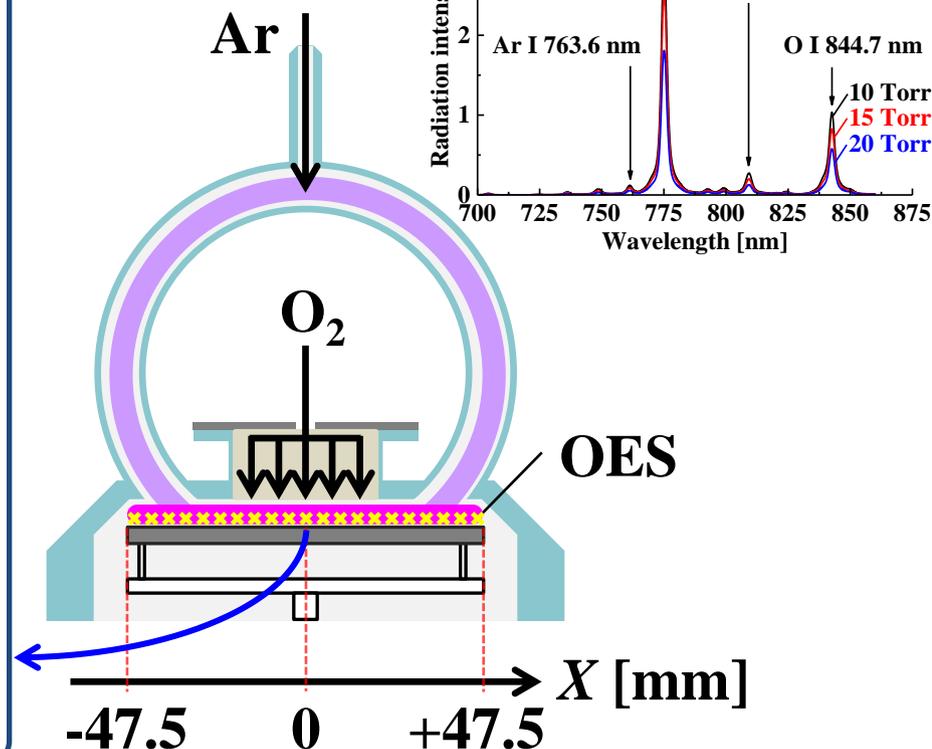
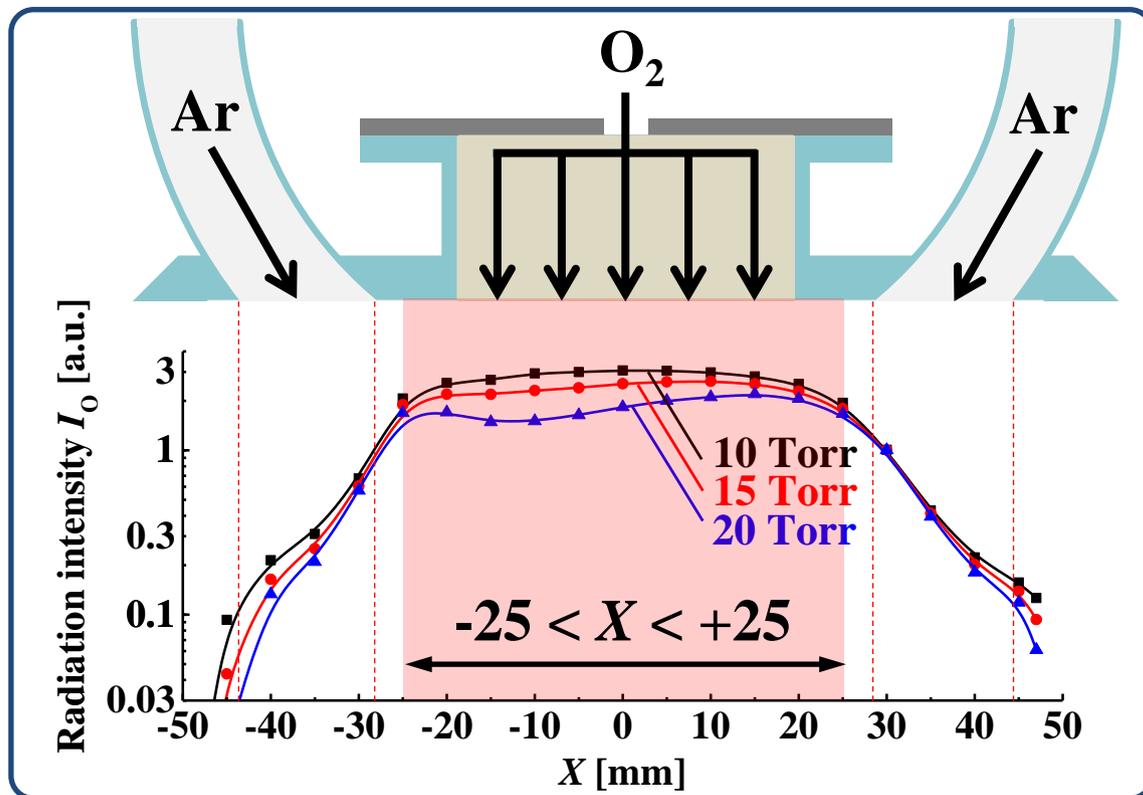
生成された酸化膜がSiO₂であると仮定
⇒ SiO₂の屈折率 $n = 1.46$ を用いて酸化膜厚の見積もり

Ar/O₂誘導熱プラズマの横方向への一様性評価

目的 : Ar/O₂誘導熱プラズマ自体の一様性を評価

赤色の発光の原因である
O原子スペクトル線

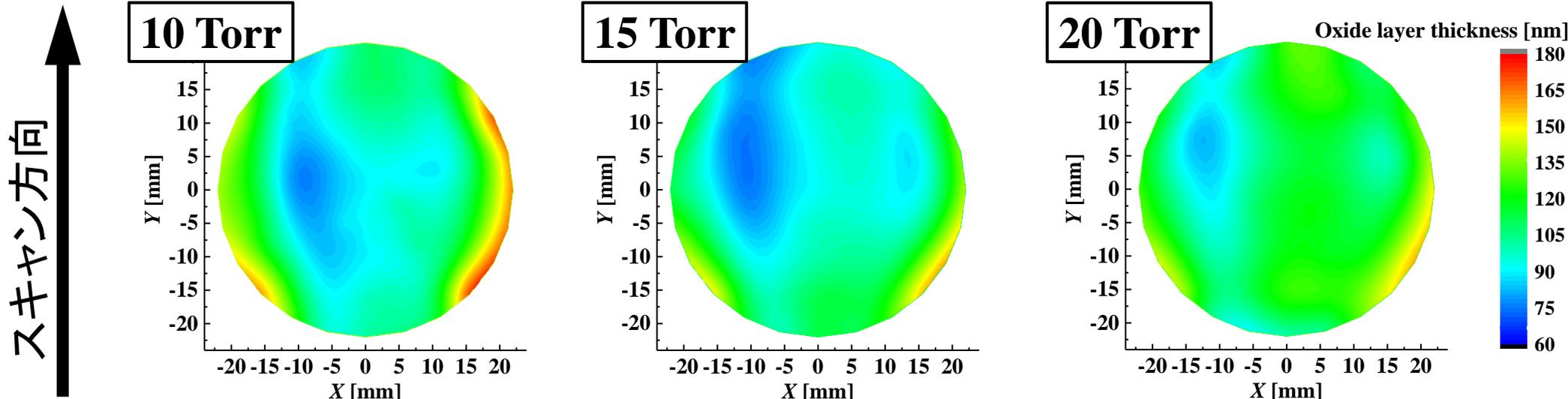
基板上におけるO原子スペクトル(波長777.6 nm)の放射強度分布



いずれの圧力においても2インチ基板が設置される $-25 < X < +25$ mmの範囲で比較的一様にO原子が分布
 ⇒ 基板上に、ある程度一様なAr/O₂誘導熱プラズマが生成

➡ 実際に、ループ型Ar/O₂誘導熱プラズマをSi基板に照射し、2次元酸化試験

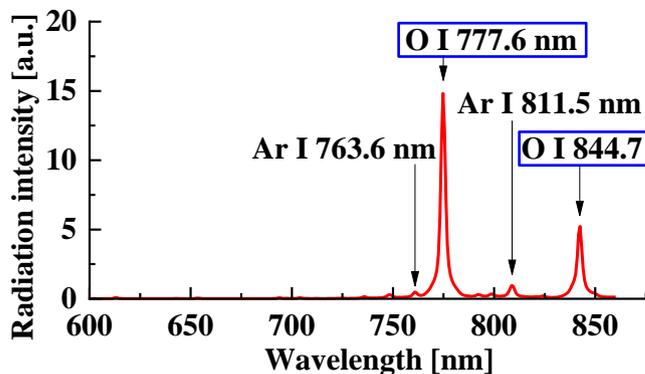
酸化膜厚の2次元分布(酸化速度評価)



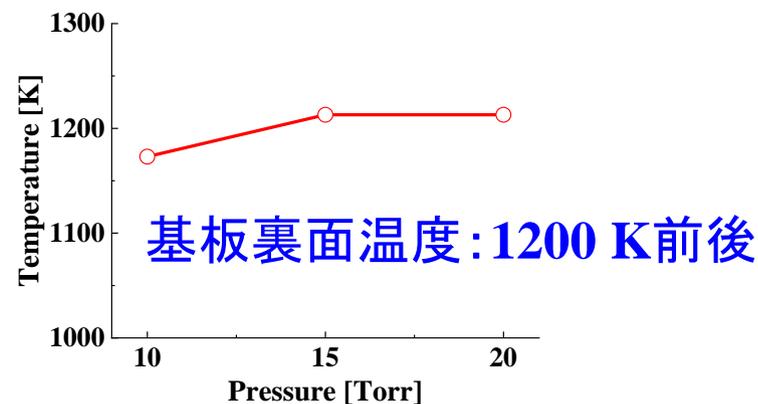
○ 酸化速度: **100 nm/min** (熱酸化法: 10 nm/min at 1273 K) ⇒ **高速酸化処理**が実現
従来法の10倍

基板上におけるAr/O₂誘導熱プラズマの分光観測 & 基板裏面の温度測定

目的: 高速酸化処理が実現できた理由を調査



Ar原子スペクトル
と比較して
ピーク値の大きな
O原子スペクトル

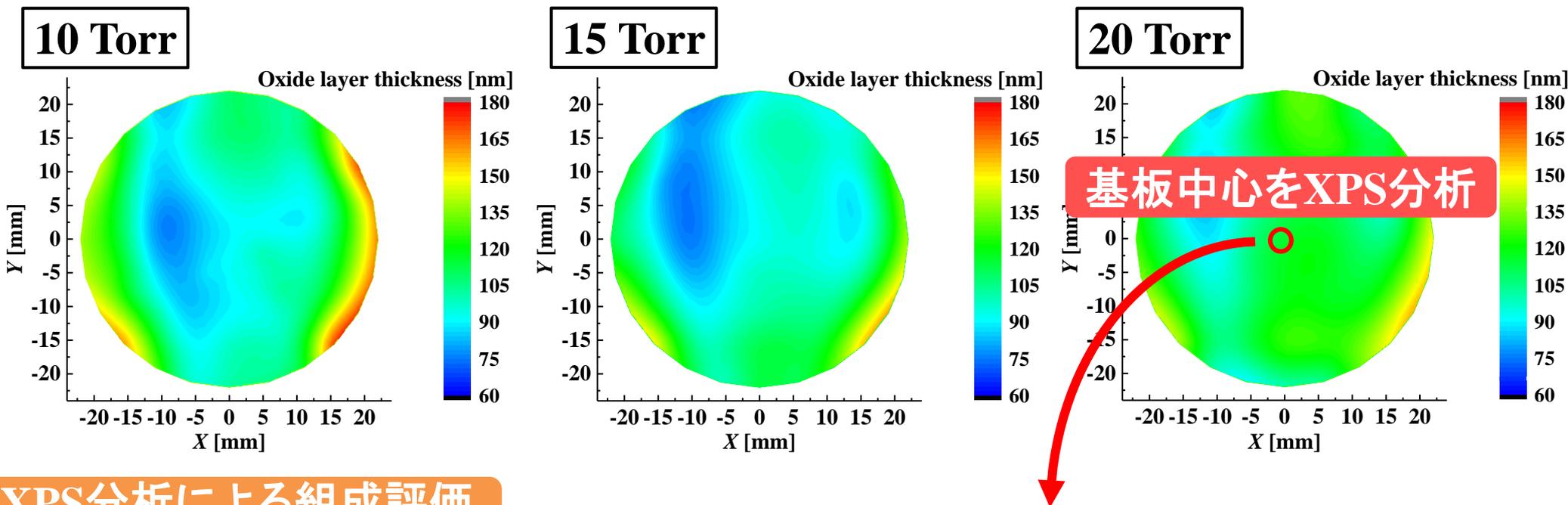


⇒ [原子状酸素O]密度が高い可能性
 I_0 (放射強度) $\propto n_o$ (粒子密度)

⇒ 基板表面温度: 1200 K以上の高温
(熱酸化法: 100 nm/min@1660 K)

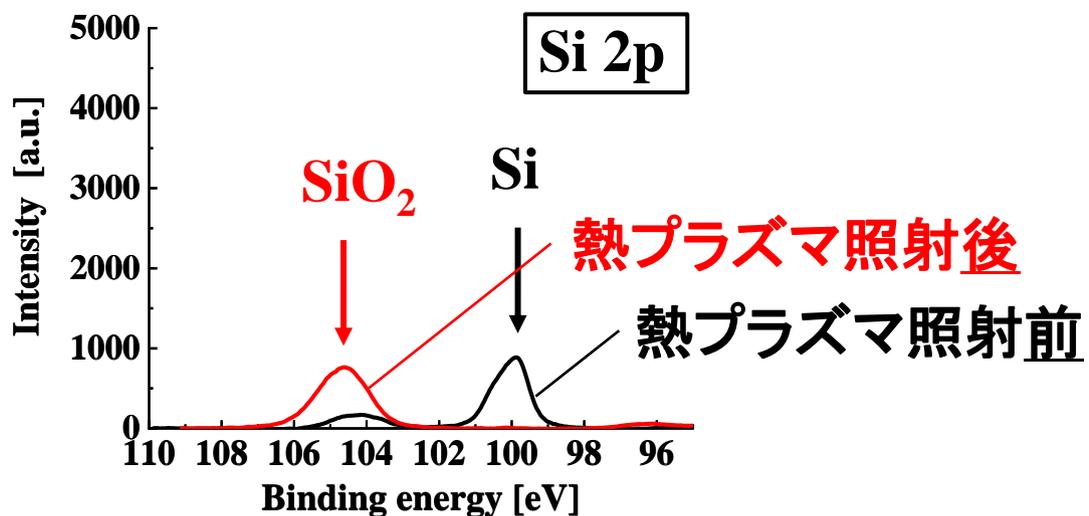
熱プラズマが高温だけでなく高[原子状酸素]密度であることも**高速酸化処理**に大きく影響

XPS分析による組成評価



XPS分析による組成評価

目的 : Si基板表面に生成された酸化膜の組成を評価



従来法の10倍
の酸化速度

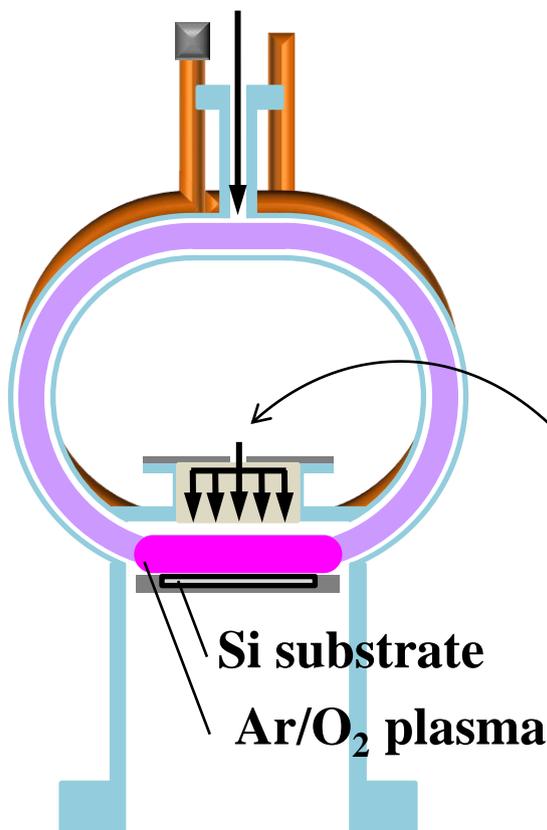
SiO₂が生成された場合に見られるピークが確認 ⇒ Si基板上にSiO₂が生成

実験条件(押し付け効果の検討)

目的 : ガス吹付けによる熱プラズマ押し付け効果 ⇒ 生成酸化膜の一様性を向上

2次元酸化試験

Ar: プラズマ生成用ガス



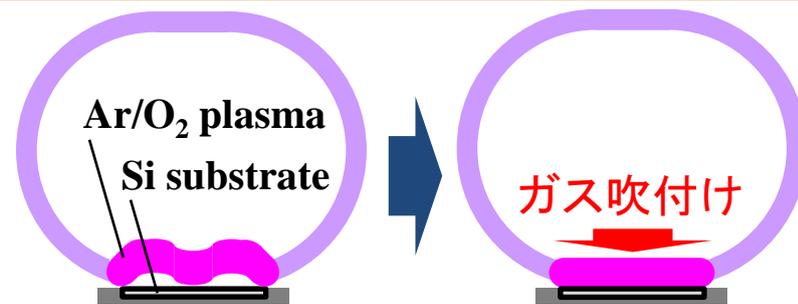
Input power	5 kW
Gas flow rate (Top)	Ar 0.5 L/min
Gas flow rate (Bottom)	O₂ 0.2 L/min
Pressure	15 Torr
Substrate	Si(100), φ 2 inch
Scanning speed	0.25 mm/s

[Ar 0.5 L/min
O₂ 0.5 L/min]

O₂: 酸化を目的
+
Ar: 押し付け効果

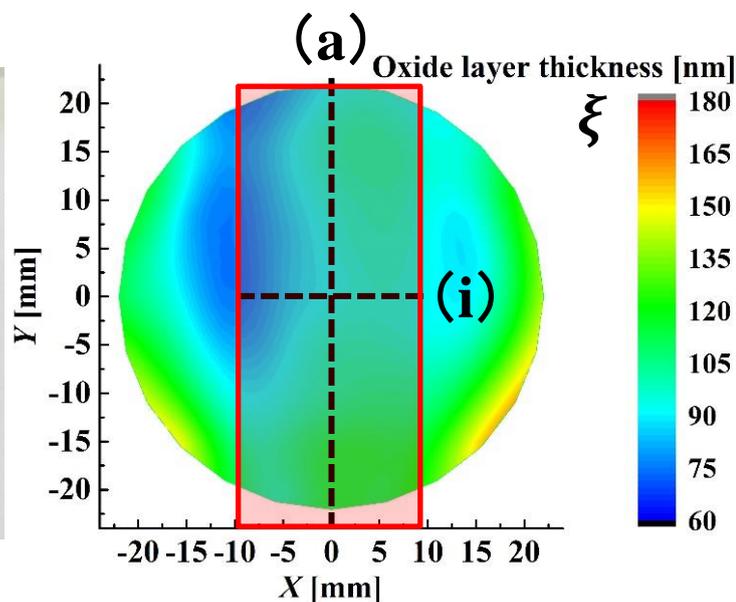
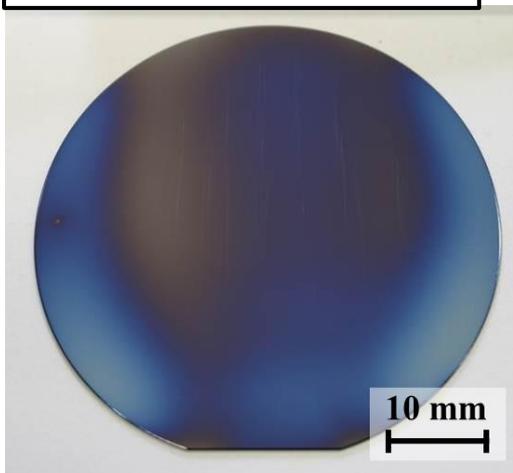


基板上的熱プラズマ上部からArガス導入
⇒ 熱プラズマがSi基板表面に押し付けられる
⇒ 温度境界層厚さが薄くなる
⇒ 熱流束&酸素原子束が一様&増加



生成酸化膜の様相（押し付け効果の検討）

押し付け効果なし



$$\text{変動幅 } \eta = \frac{\xi_{\max} - \xi_{\min}}{\xi_{\max}}$$

(a) スキャン方向 (Y軸方向)

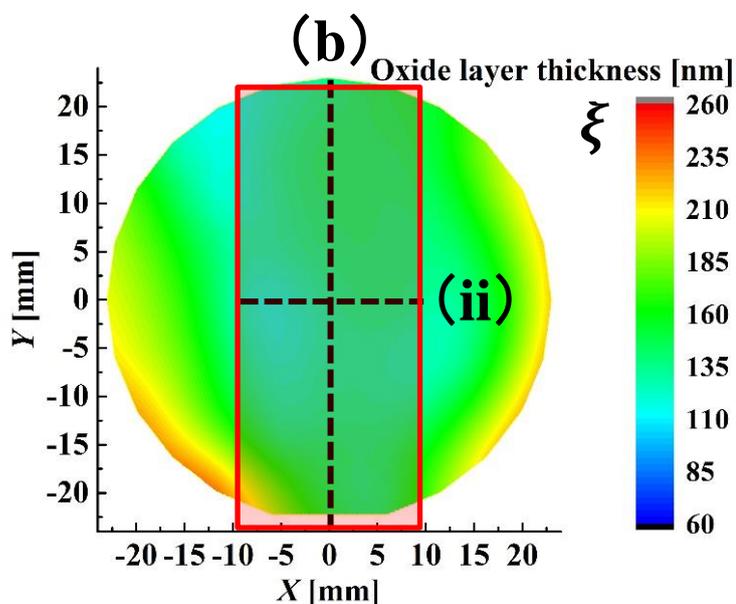
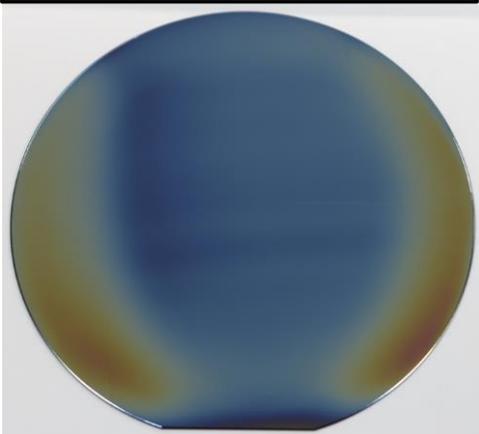
$$\eta = 18.6\%$$

(i) 直線プラズマ方向 (X軸方向)

$$\eta = 29.6\% \quad (-8 \leq X \leq 8 \text{ mm})$$

⇒ 一様な酸化膜でない

押し付け効果あり



(b) スキャン方向 (Y軸方向)

$$\eta = 7.3\%$$

(ii) 直線プラズマ方向 (X軸方向)

$$\eta = 10.4\% \quad (-8 \leq X \leq 8 \text{ mm})$$

⇒ 比較的一様な酸化膜

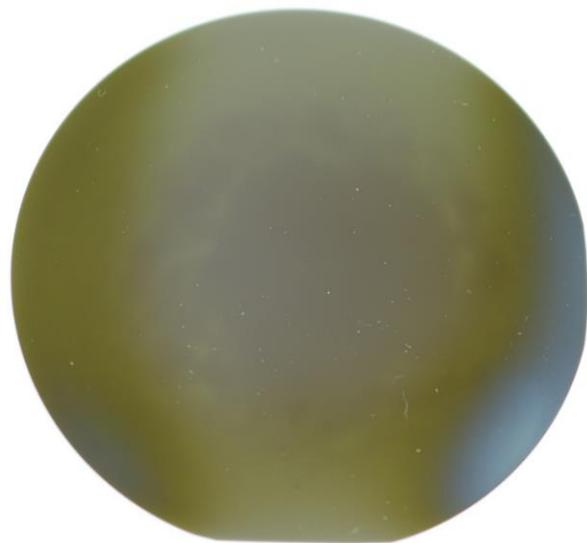
従来法の10倍
の酸化速度

押し付け効果によって生成酸化膜の一様性が向上

ループ型誘導熱プラズマをSi基板だけでなくSiC基板の表面酸化にも応用する試み

生成酸化膜の様相 (SiC基板の表面酸化への適用)

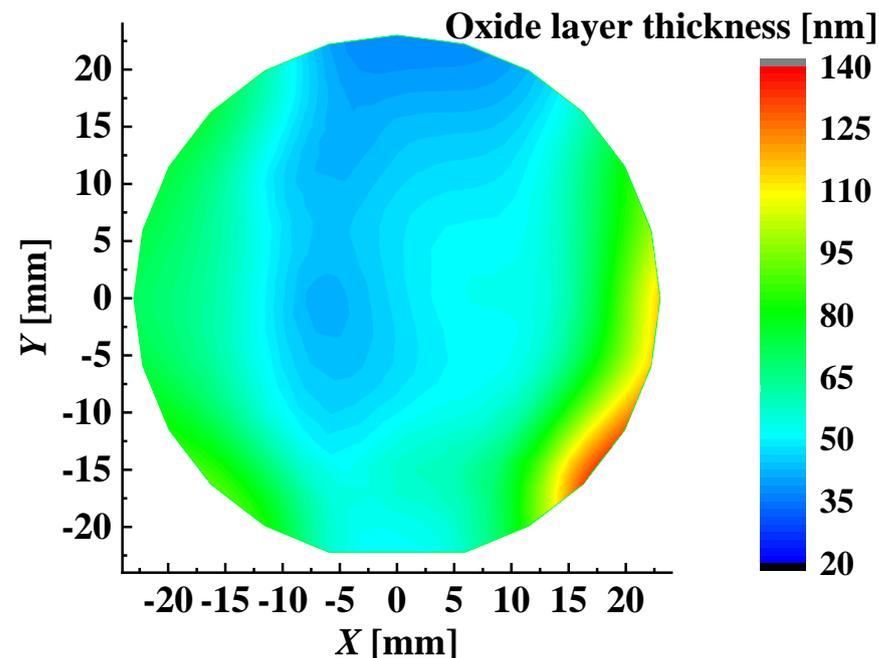
生成酸化膜の様相



基板裏面温度: 1213 K



酸化膜厚の2次元分布



- 基板全体にわたり酸化膜が生成 (約3 minの工程で基板両端付近では140 nm)
- 酸化速度: **17.6 nm/min** (熱酸化法の**17倍**) ⇒ **高速酸化処理**が実現

従来法の17倍の酸化速度

➡ 「ループ型誘導熱プラズマ」をSiC基板の表面酸化に適用可能

温度分布&[原子状酸素O]密度分布に対する酸化膜の一様性への影響を数値解析的に検討できれば有益

しかし、熱プラズマによる酸化処理のモデリング例は少ない...

➡ 熱プラズマ手法による基板表面の酸化シミュレーションモデルを構築

酸化シミュレーションの計算方法

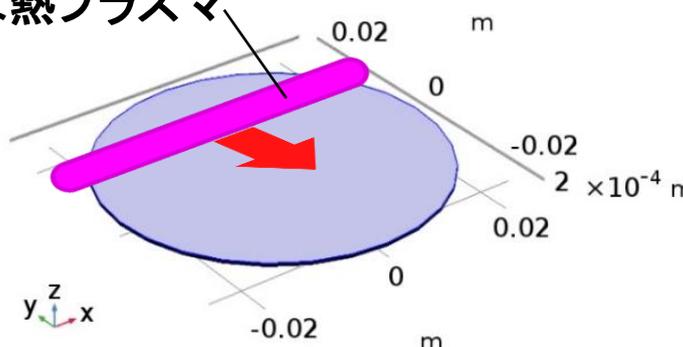
モデルおよび計算条件

解析ソフト: COMSOL Multiphysics 5.3

Si基板のモデル

- ϕ 2 inch, 厚さ0.5 mmの円板
- 初期温度: 293.15 K (20°C)
- 周囲の空間温度: 293.15 K (20°C)

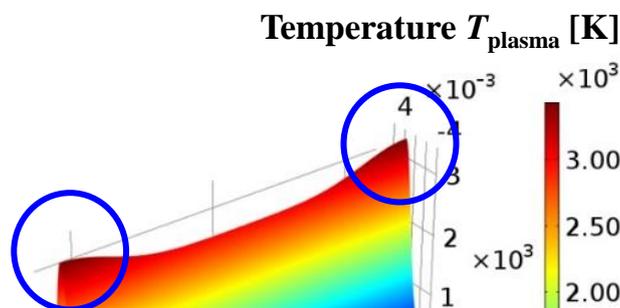
擬似的な熱プラズマ



Siの物性値

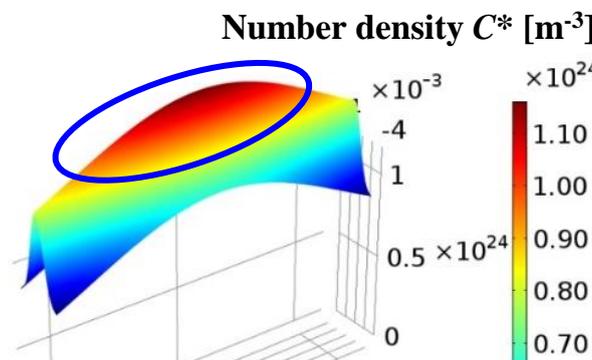
質量密度	: 2329 kg/m ³
定圧比熱	: 700 J/kg/K
熱伝導率	: 130 W/m/K
放射率	: 0.8

温度の空間分布

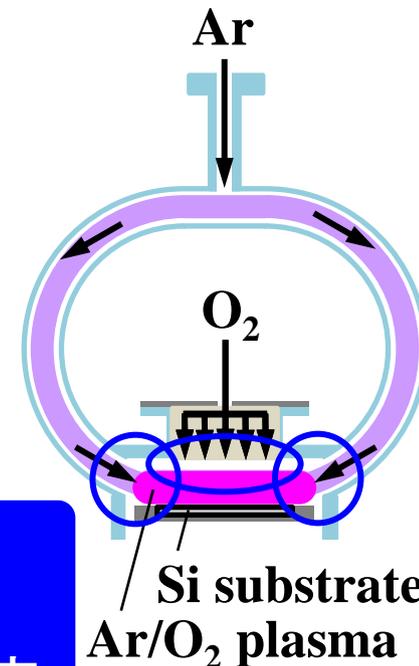


ループ下部からArガスが流出する部分に対応
⇒ 熱流束が大きいと仮定
(電磁熱流体解析の結果を参考)

[原子状酸素O]密度の空間分布



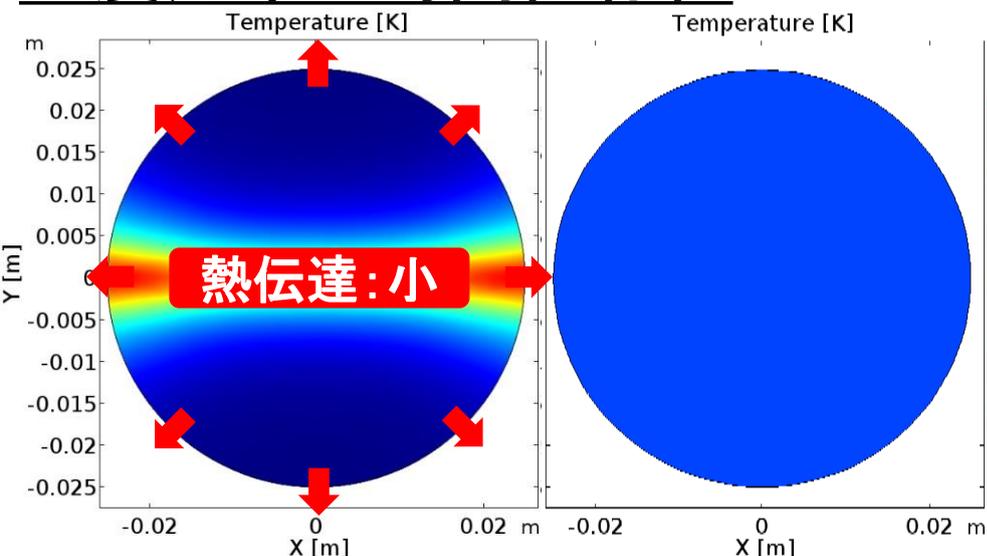
多孔質セラミックからO₂ガスが流出する部分に対応
⇒ [原子状酸素]密度が大きいと仮定



- 熱プラズマの適用で考慮すべきこと: 温度&[原子状酸素O]密度が局所的に分布
⇒ Si基板上部から 温度&[原子状酸素O]密度 を定義した擬似的な熱プラズマを照射
- 擬似的な熱プラズマ をY軸方向に0.25 mm/sの速度でスキャン

酸化シミュレーションの計算結果

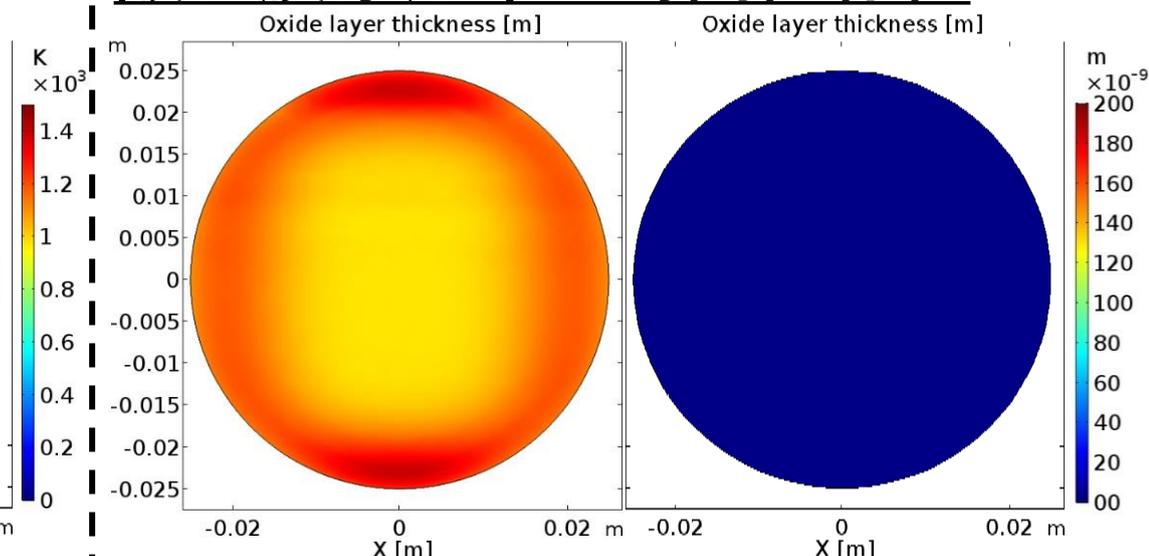
温度分布の時間依存性



$t = 100 \text{ s}$
(1/2通過)

$t = 0-200 \text{ s}$
(10倍速)

酸化膜厚分布の時間依存性



$t = 200 \text{ s}$
(2/2通過)

$t = 0-200 \text{ s}$
(10倍速)

局所的な高温・高密度熱プラズマを照射すると、どんな温度履歴をたどるのか検討

- 熱プラズマが照射されている所でのみ局所的に基板温度が上昇
- 基板の端部分で最も基板温度が高い状態
 - 〔理由①: 照射した熱プラズマの温度分布が両端で高い〕
 - 〔理由②: 基板の端からガスへの熱伝達が小さい〕

- 基板の端において酸化膜厚が最も厚い (実験的な結果とも定性的に一致)

理由: 基板表面の温度が大きく影響

⇒ 本数値解析モデルはある程度妥当性あり

本研究の目的・内容

目的

プラズマ押し付け効果による一様な表面窒化処理に適した
新形状の誘導熱プラズマトーチの開発→**レーストラック型**

熱流束およびN原子束の増加
⇒窒化速度向上

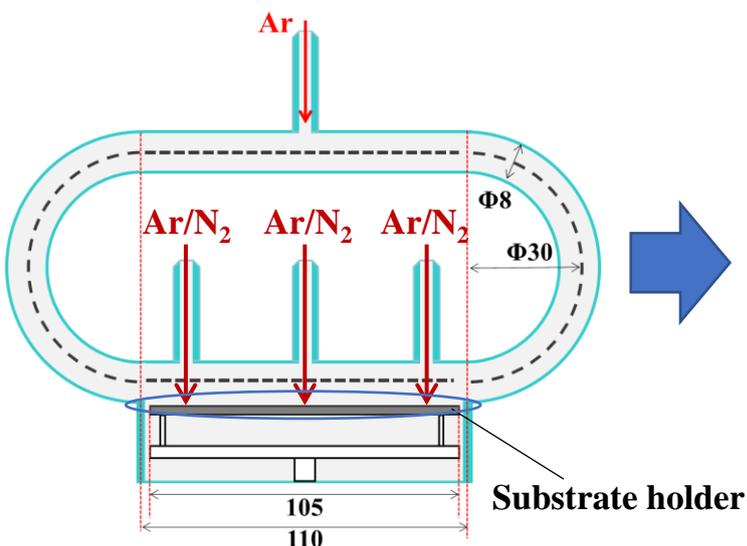
研究内容

※ICTP: 誘導熱プラズマ

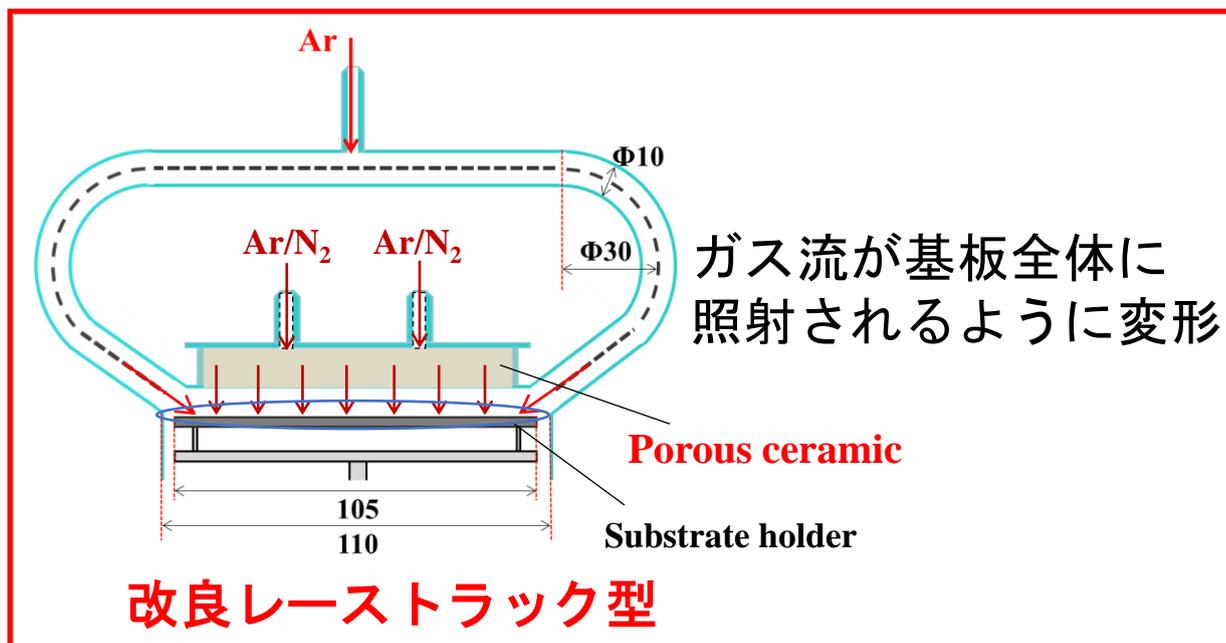
- ・ 3次元電磁熱流体解析による新形状のトーチの検討
- ・ 反応論的非平衡を考慮した改良**レーストラック型**Ar/N₂ ICTPモデルの構築
- ・ 改良**レーストラック型**トーチの作製およびAr/N₂ ICTP維持試験
- ・ 改良**レーストラック型**Ar/N₂ ICTPの分光観測
⇒N₂⁺およびN₂回転・振動温度を評価
- ・ 改良**レーストラック型**Ar/H₂/N₂ ICTPを用いた短冊状Si基板の窒化試験

数値解析

実験



旧レーストラック型



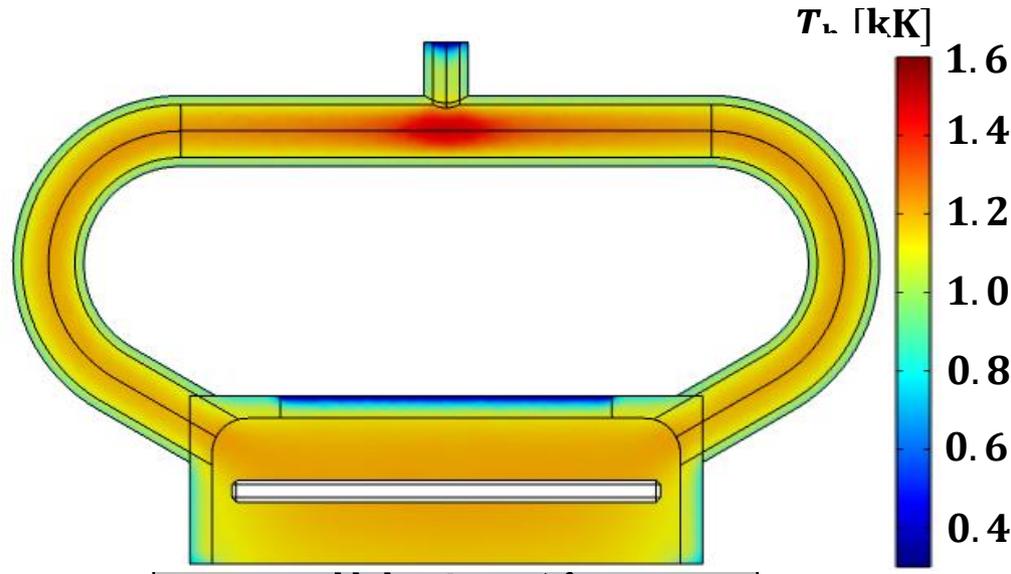
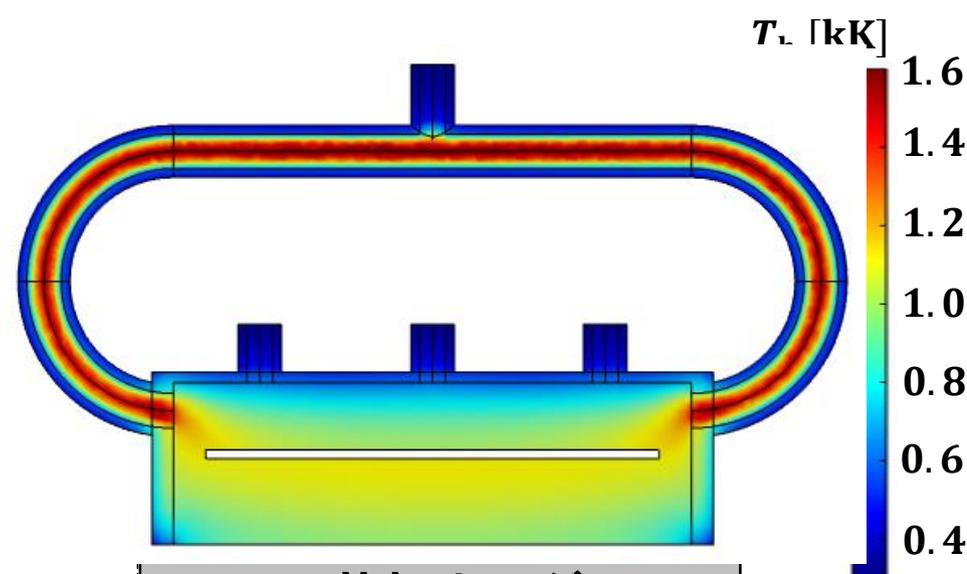
改良レーストラック型

ガス流が基板全体に
照射されるように変形

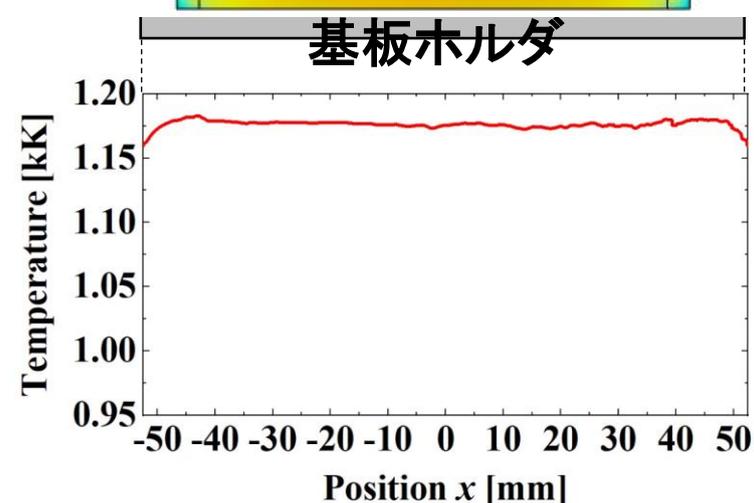
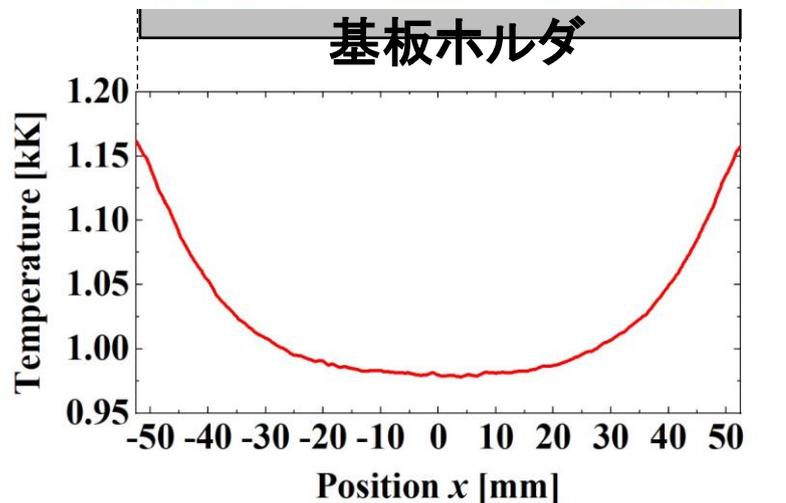
計算結果(ガス温度分布)

旧レーストラック	改良レーストラック
----------	-----------

正面



基板ホルダ上



基板ホルダ上: 1000-1200 K
基板端 > 基板中央

基板ホルダ上: 約1200 K
ほぼ一様に分布

- ・一様なガス温度分布
- ・一様な基板への吹付速度

改良レーストラック型の方が一様な表面改質に適切

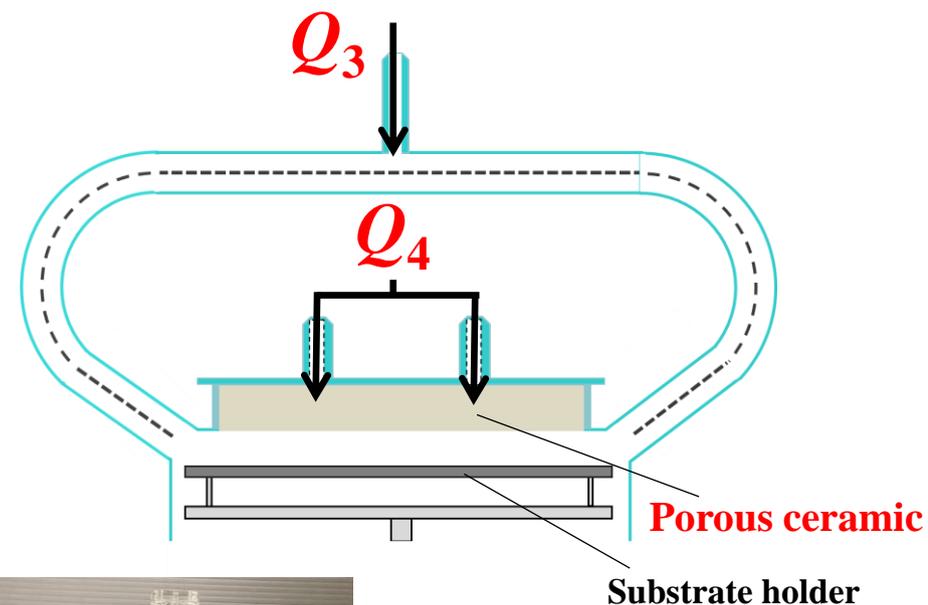
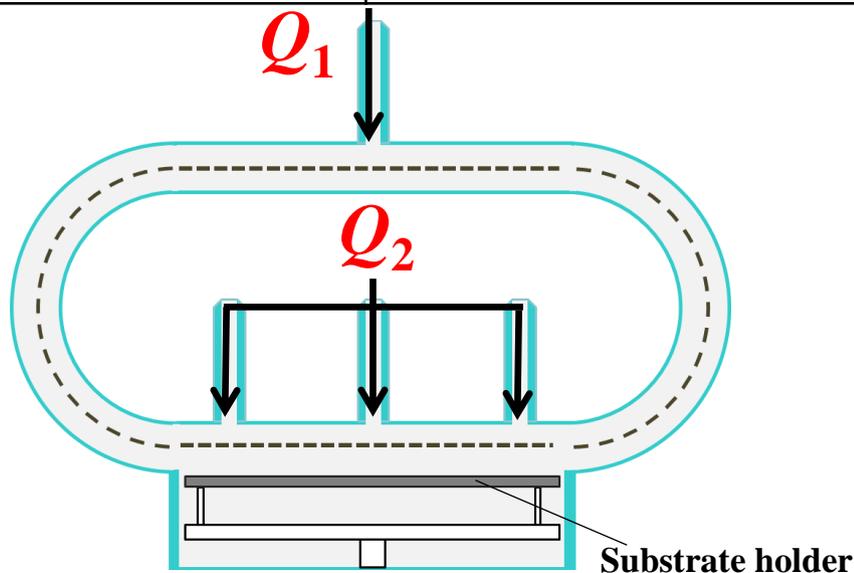
Ar/N₂ ICTP維持試験および分光観測の実験条件

旧レーストラック

改良レーストラック

入力電力	6 kW
上部ガス流量 Q_1	Ar 1.0 slpm
中央部ガス総流量 Q_2	Ar 1.0 slpm N ₂ 0.1 slpm
圧力	7.5 Torr

入力電力	6 kW
上部ガス流量 Q_3	Ar 1.0 slpm
中央部ガス総流量 Q_4	Ar 0.6 slpm N ₂ 0.1 slpm
圧力	10 Torr



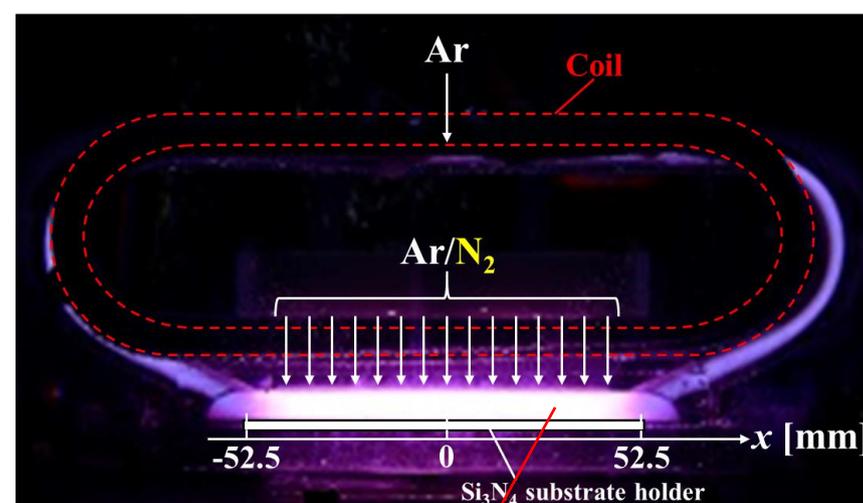
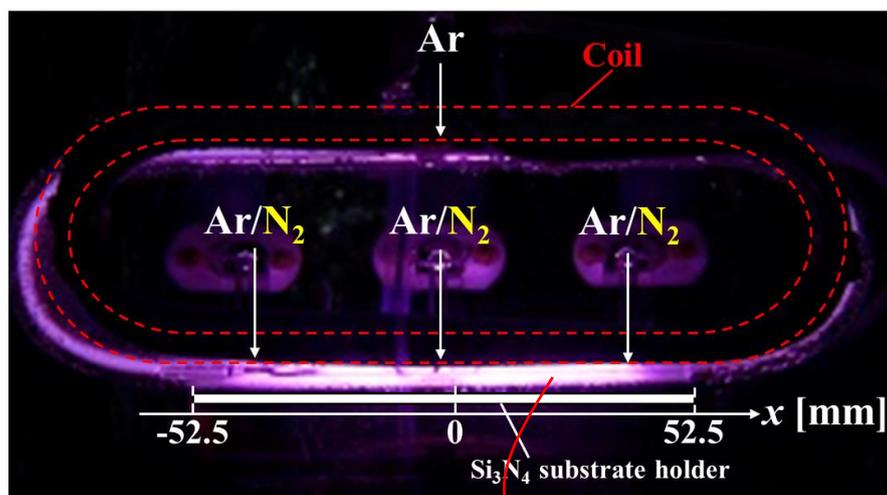
Ar/N₂ ICTPの発光様相

旧レーストラック

入力電力	6 kW
上部ガス流量 Q_1	Ar 1.0 slpm
中央部ガス総流量 Q_2	Ar 1.0 slpm N ₂ 0.1 slpm
圧力	7.5 Torr

改良レーストラック

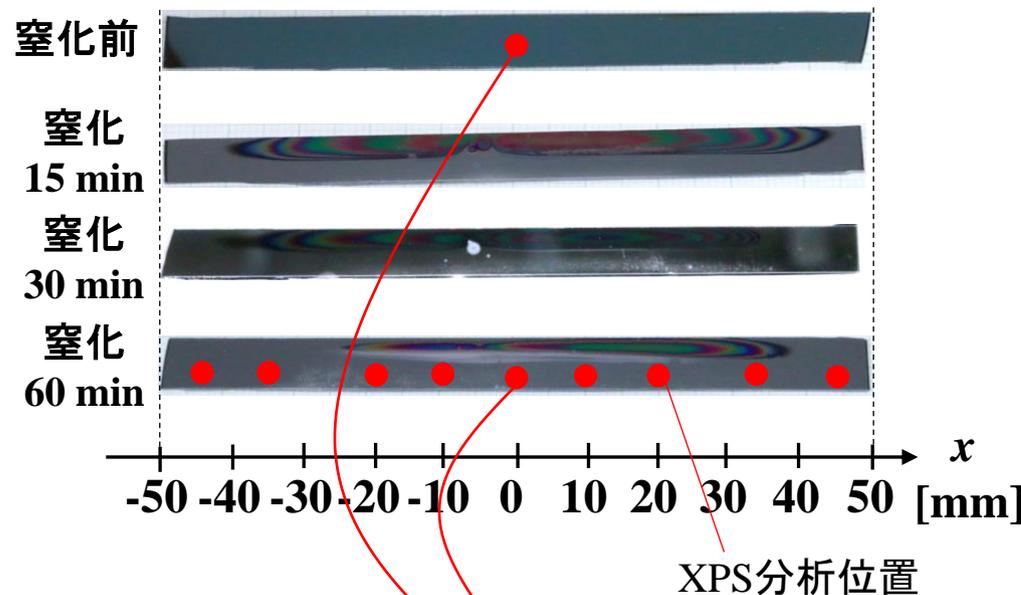
入力電力	6 kW
上部ガス流量 Q_3	Ar 1.0 slpm
中央部ガス総流量 Q_4	Ar 0.6 slpm N ₂ 0.1 slpm
圧力	10 Torr



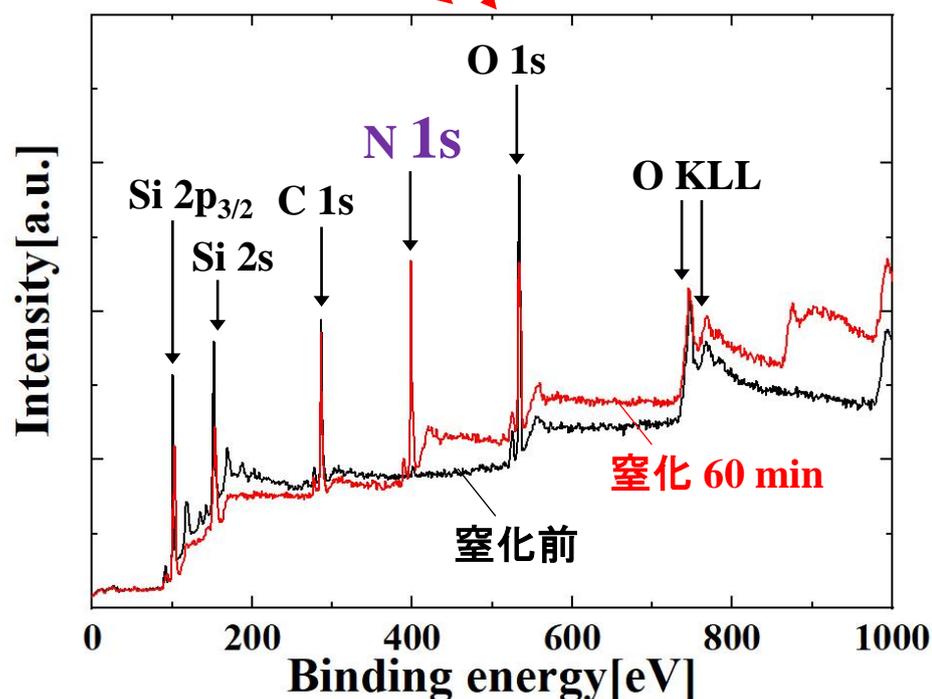
- 石英管内⇒紫色の弱い発光⇒Ar ICTP
- 基板上空間**⇒白紫色の強い発光⇒**Ar/N₂ ICTP** → 分光観測

改良レーストラックの方が一様な発光がx方向に伸びている

窒化後基板表面様相, XPS分析結果



実験条件	
入力電力	7 kW
上部ガス流量 Q_3	Ar 0.75 slpm
中央部ガス総流量 Q_4	Ar/ H_2 (3%) 0.8 slpm N ₂ 0.36 slpm
圧力	10 Torr
窒化時間	15 / 30 / 60 min



- Si 2s, Si 2p_{3/2}
- O 1s, O KLL ⇒ 自然酸化膜
- C 1s ⇒ 基板表面の有機汚れ
- N 1s ⇒ 60 minで窒化膜生成



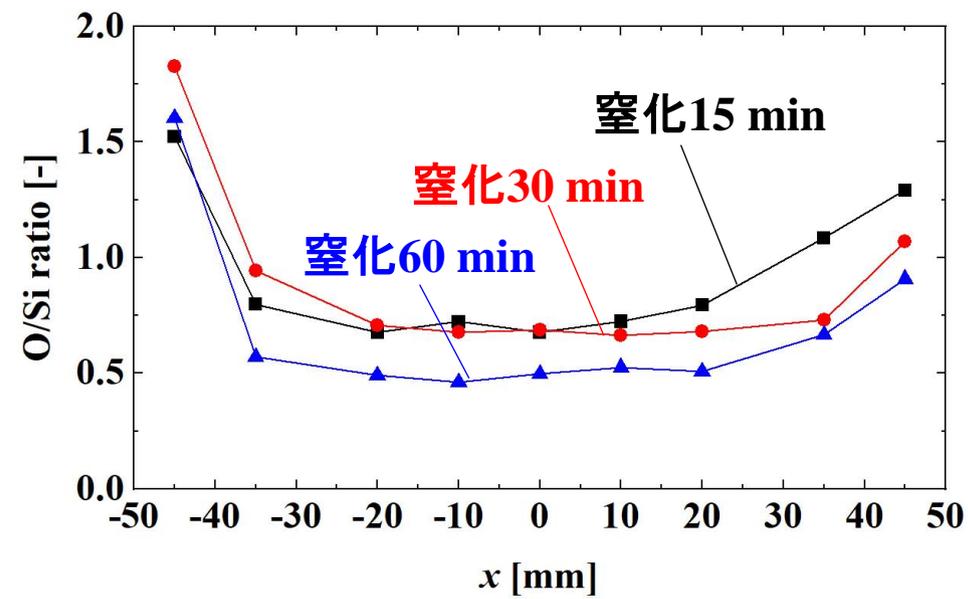
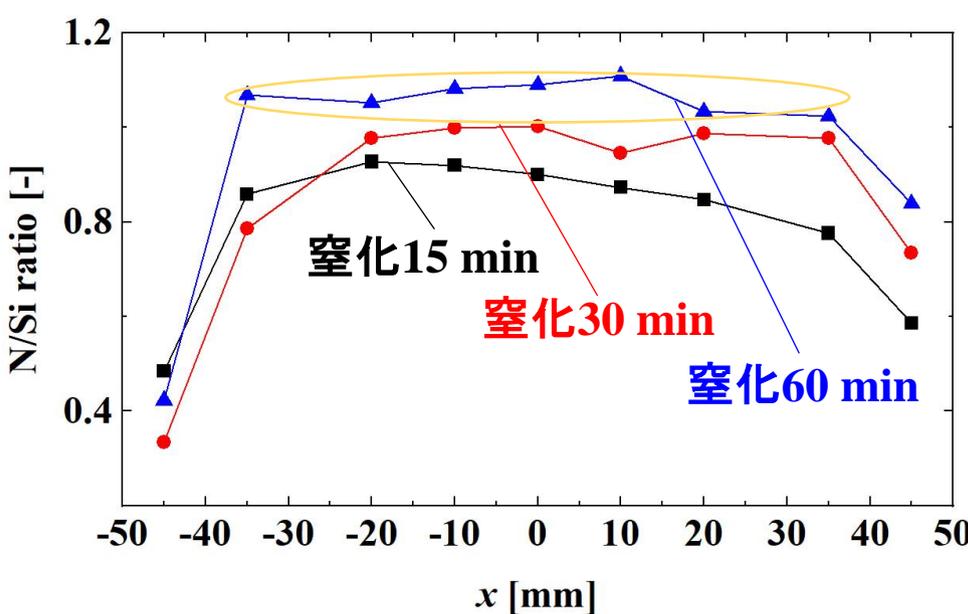
-45 ≤ x ≤ +45 mmでSi₃N₄ピーク
⇒長さ90 mmにわたって窒化膜生成

N/Si比, O/Si比のx方向一様性

- Si 2p_{3/2}
- O 1s
- C 1s
- N 1s

→ Si, O, C, N
のモル分率
($\chi_{Si}, \chi_{O}, \chi_{C}, \chi_{N}$ [at%])

$$\left. \begin{array}{l} N/Si比 = \frac{\chi_N}{\chi_{Si}} \\ O/Si比 = \frac{\chi_O}{\chi_{Si}} \end{array} \right\}$$



- 窒化時間 長 ⇒ N/Si比 増
理想的なSi₃N₄:1.33に近づいた
- -35 ≤ x ≤ +35 mmで一様に分布
⇒ **70 mmにわたって一様な窒化膜生成**

- 窒化時間 長 ⇒ O/Si比 減
↓
Hラジカルによる自然酸化膜エッチング
⇒ **自然酸化膜を除去しながら表面窒化が可能**

本研究の目的

ループ型・レーストラック型誘導熱プラズマによる基板全体の一様な酸化膜生成

本研究の内容

1. **基板スライド機構付「ループ型誘導熱プラズマ」の開発**

- 基板全体にわたる2次元酸化が可能

2. 「ループ型誘導熱プラズマ」を用いたSi基板の**2次元酸化試験**

- 酸化速度100 nm/min前後 ⇒ **高速酸化処理**が実現(従来法の**10倍**)

従来法の10倍
の酸化速度

3. **押し付け効果(独自手法)**による一様な酸化膜を生成する試み

- 押し付け効果 ⇒ 生成酸化膜の一様性が向上($\eta = 10.4\%$)

一様性向上

4. 「ループ型誘導熱プラズマ」を**SiC基板**の表面酸化へ適用

- SiC基板への適用可能
- 酸化速度17.6 nm/min前後 ⇒ **高速酸化処理**が実現(従来法の**17倍**)

従来法の17倍
の酸化速度

5. **熱プラズマ手法**によるSi基板表面の酸化シミュレーションモデルを**構築**

- 熱プラズマの大きな特徴である**温度&[原子状酸素O]密度**を考慮

6. **新型「レーストラック型誘導熱プラズマ」の開発**

- 改良レーストラック型Ar/H₂/N₂ ICTPを用いた短冊状Si基板の窒化試験
⇒ **90 mmにわたって窒化可能かつ長さ70 mmに一様な窒化膜生成**

・従来技術とその問題点

既に実用化されている熱酸化法・イオン窒化法には表面改質速度が遅い問題がある。

・新技術の特徴・従来技術との比較

新技術ループ型/レーストラック型熱プラズマ法は表面改質速度が従来法の10-20倍速く、プロセス時間の短縮が見込まれる。

・想定される用途

- ・酸化膜生成（半導体ゲート材料等）
- ・半導体におけるドーパントの活性化のアニーリング
- ・窒化膜生成（切削工具等）

・実用化に向けた課題

処理の面積積化・一様性の更なる向上など

・企業への期待

改質処理表面の評価，改質処理の適用考察など

・本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : プラズマ発生装置およびプラズマ処理方法
- 出願番号 : 2022-108228
- 出願日 : 2022-07-05
- 出願人 : 金沢大学
- 発明者 : 田中康規

・産学連携の経歴

- 2004年-2023年 A社様と共同研究実施
- 2005年-2023年 B社様と共同研究実施
- 2008年-2023年 C社様と共同研究実施
- 2011年-2020年 D社様と共同研究実施

などの共同研究を実施。

- 2011年-2012年 JST A-STEP F S ステージ探索タイプ採択
- 2012年-2013年 JST A-STEP F S ステージ探索タイプ採択
- 2019年-2020年 JST A-STEP機能検証フェーズに採択

・お問い合わせ先

金沢大学 ティ・エル・オー

- TEL 076-264-6115
- FAX 076-234-4018
- e-mail info@kutlo.co.jp