

第二回 どうするプラズマ～これからの半導体プロセス～ 石川 健治

2021年11月13日(土) 9:00～ モデレータ 堀 勝

概要

半導体デバイスの主な用途には、情報処理を行う論理回路（演算機能）とメモリ（記憶）の装置である。1970年代当時は極めて高価なものであり、シリコン基板は陶器（セラミクス）の容器に入れられ、デバイス信頼性の観点から厳重に封止されて作られていた。その頃、同時に、プラズマを利用したシリコン窒化（SiN）膜の製膜が可能となった。600℃以下の温度でSiNの製膜技術が開発されると、信頼性の高い安価なプラスチックに容器に入れられた半導体が販売されるようになり、テレビにリモコンが付くなど、家電に電子制御機器が搭載される先駆けとなる出来事であった。

半導体の中で情報を記憶する方法では、電源供給がある間だけしか情報が保持できなかった。電荷を安定に保持する方法がフラッシュメモリの発明で実現されると、電源が切れても情報を保持することができるようになった。

情報、然り、シリコンのデバイスが環境に無防備に曝されれば、風化と同じように劣化してしまう。プラズマSiNは、この劣化を防ぐことに長けていた。

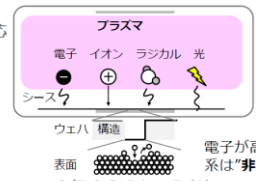
プラズマが発する安定に見られる目映い発光の中には、電子とイオン、ラジカルが絶え間ない衝突を生じており、プラズマが維持されるエネルギーが供給されなくなれば消えてしまう。ドローンが羽根を回して浮力を得て、落下する重力に均衡して飛行しているのと同じことである。安定しているように見えて、投入エネルギーと損失エネルギーが均衡している非平衡状態である。但し、プラズマ状態に一度なれば、その後、イオンやラジカルが継続して化学反応を起こしていく(図)。それまで高温で900℃でなければ製膜できなかったSiNが、プラズマでは600℃以下の低温でも良質のSiN膜が成膜できるようになった。正に、プラズマ中での電子衝突反応を発端に、非熱的な緩和過程でランダムな衝突過程に委ねられたラジカルが関与する非平衡の反応場で製膜を生じるからである。

半導体、言葉の通り、電気を流すのか、流さないのか、機能をもつ材料は不安定で繊細である。繊細なシリコン素子をプラズマSiNは保護（パシベーション）することに優れていた。プラズマをつかったプロセスは非平衡な状態から、機能を得るのに不可欠である。

世の中では、コロナ禍の最中、いろいろなことが変わり続けている。こんな時、安定とは、不安定とは、などとも考えることもあるであろう。技術者・研究者も常に選択に迫られている。複雑系ともいえる、行く先のわからないプロセスの結果を制御して、進んでいくためには、科学の力が必要である。プラズマは、新しい方法、未だ無い道具を生み出す源泉であると思う。プラズマと科学のチカラによって、革新が生み出される工学となってくる。

CASPP プラズマの中のコト

- 電子とイオン、ラジカルなどが存在する



電子衝突反応

- 電離
- 解離
- 励起
- 付着

電子の温度は電子ボルト⇒
~10,000 K
ガスの温度は
~300 K

電子が高い温度をもち
系は“非平衡”な状態
“プラズマ”は生きている (?)

CASPP プラズマが実現したこと

- 低温で良質な膜が作られる。

熱CVDでは ~900℃
 $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$

プラズマCVDでは <600℃
 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiN} + \text{H}_2$

電子衝突反応 ラジカル
 $\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^* + \text{H} + e^-$
 $\text{NH}_3 + e^- \rightarrow \text{NH}_2^* + \text{H} + e^-$
 $\text{SiH}_3^* + \text{NH}_2^* \rightarrow \text{SiH}_2(\text{NH}_2)$
 $\text{SiH}_2(\text{NH}_2) + x\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH}_2)_x + x\text{H}$
 $\text{Si}(\text{NH}_2)_x \rightarrow \text{SiN} + 4\text{H}_2$

非平衡反応場の実現

3. Material synthesis and thin film deposition
 Dry processing techniques are required to fabricate thin material synthesis. The current semiconductor technology is a wetting liquid development in terms of nanoparticles and other materials. However, atmospheric plasma processing is a dry processing technique that can be applied to biological systems. Wetting dry processing reactions can take place because of energetic reactive species that the bulk of chemical thermodynamic equilibrium. Because of kinetic equilibrium can be called "non-equilibrium plasmas".
 Indeed, low temperature (<600 °C) plasma deposition of thin films is indispensable for fabricating microelectronic devices. Low temperature deposition of silicon nitride (SiN) film for high-performance insulative after metallization processing of the device, requiring high-temperature (>900 °C) deposited films, has been realized in plasma-enhanced deposition. Typically, high-temperature deposition of silicon nitride films are applied with low-temperature plasma deposition. Recently, a great deal of attention has been paid to low-temperature (<200 °C) deposition of hydrogenated amorphous silicon and related materials onto silicon substrates by plasmas. Applications in LEDs, LEDs and gas sensors are currently fabricated at processing temperatures below 200 °C. These kinds of high-temperature water and high-temperature have already been realized in after Jpn. J. Appl. Phys. 58, SE0803 (2019) DOI:10.7567/1347-4065/ab163a

謝辞：ドライプロセス国際シンポジウム（2018年）40周年記念準備委員会の委員各位には、資料準備をいただき感謝いたします。