

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4225908号  
(P4225908)

(45) 発行日 平成21年2月18日(2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日(2008.12.5)

(51) Int.Cl.	F 1
H05H 1/26 (2006.01)	H05H 1/26
C23C 16/513 (2006.01)	C23C 16/513
H01L 21/3065 (2006.01)	H01L 21/302 101E
H05H 1/42 (2006.01)	H01L 21/302 106
	H05H 1/42

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-543085 (P2003-543085)
(86) (22) 出願日	平成14年1月30日 (2002.1.30)
(65) 公表番号	特表2005-509257 (P2005-509257A)
(43) 公表日	平成17年4月7日 (2005.4.7)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/002605
(87) 国際公開番号	W02003/041146
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003.5.15)
審査請求日	平成17年1月31日 (2005.1.31)
(31) 優先権主張番号	10/008,236
(32) 優先日	平成13年11月7日 (2001.11.7)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	504177099 ラプト インダストリーズ インコーポレ イテッド アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94 550 リバーモアーメラニー ウェイ 1581
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(74) 代理人	100074228 弁理士 今城 俊夫
(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 幸喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】材料堆積のための反応原子プラズマ処理方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

プラズマトーチを含むプラズマ処理チャンバに加工物を入れる段階と、  
前記加工物及び前記プラズマトーチの少なくとも一方を平行移動する段階と、  
前記プラズマトーチを用いて、材料を前記加工物の表面上に堆積させる段階と、  
前記プラズマトーチからの放電を用いて、前記加工物の表面から材料を除去する段階と  
、  
前記除去された材料を前記加工物の表面上に再堆積させるために、反応原子プラズマ処理を用いる段階と、  
を含むことを特徴とする、加工物の表面を平坦化する方法。

## 【請求項2】

材料が前記加工物の表面から除去される除去速度と、  
材料が前記加工物の表面上に堆積する堆積速度と、  
処理中に前記表面から除去された材料が該表面上に再堆積する再堆積速度、  
のうち少なくとも一つを制御することをさらに含む、請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の分野は、ガスプラズマを使用する表面の成形法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

今日の材料は、広範囲の光学部品、半導体、及び電子構成要素の製造業者にとっていくつかの困難な課題を呈し、その多くは、精密成形、平滑化、及び研磨を必要とする。従来からの研削及び研磨の方法には、いくつかの欠点がある。研削、研磨剤による研磨、ダイヤモンド旋削、及びイオンエッティングのような物理的接触法では、微細スケールでの物理的な力を伴い、処理中の材料の表面下に損傷を引き起こす可能性がある。物理的接触法はまた、速度と品質の間に妥協点を有する。滑らかな表面を得るには、非常に低速の材料除去速度の使用が必要になり、同時にシリコンカーバイトのような硬質材料は、極めて研磨するのが困難になる可能性がある。軟質又は脆い構造はまた、関連する物理力が構造に割れ又は曲げを起こすので研磨が困難になる可能性がある。ガラスのような一部の材料はまた、最終的に再堆積した材料の表層になり、これは、製造された構成要素の特性及び挙動に影響を与える可能性がある。

10

## 【0003】

損傷のないレーザ光学部品

このような製造上の課題の一例として、現行又は従来技術による研磨方法で生産された光学部品は、高電力レーザシステムにより生成された高強度の光に耐えることができない。このような高度なシステムにおけるエンジニアリング上の課題の1つは、許容可能な期間内に許容可能な経費で、欠陥のない多くの光学部品を製造する必要性である。このような光学部品における表面下の欠陥は、高いレベルの紫外線レーザ光に露出されたレンズの裏面に割れを発生させる可能性がある。このような割れは、光の大部分がぼやけるか又はレンズが破壊するまで成長する可能性がある。これらのレンズの一部はまた、真空バリアの役目を果たし、破滅的故障が安全上深刻に懸念されている。

20

## 【0004】

従来の研磨剤ベースの研磨は、多くの材料に使用することができる。この研磨法は、化学的及び機械的の両方であり、表面及び溶液の化学作用、並びに機械的磨耗を伴う。機械的磨耗は、材料の除去が急激に行われるが、表面下の損傷が発生し、その損傷が加工物の深部まで伝わる可能性がある。化学的な部分は、ガラスを溶解して再堆積し、比較的滑らかな面を形成する。再堆積の化学的動力学は、位置が高いスポットは機械的に磨耗されなくなり、同時に穴は再堆積によって埋められるために、滑らかな表面の形成に有利である。

30

## 【0005】

この再堆積の方法は、一部の用途では問題を引き起こす可能性がある。再堆積層を分析すると、非常に多数の汚染物質があり、そのほとんどは研磨剤に起因するが、それ以前の研磨段階にも起因することが明らかになる。この再堆積層は、光学コーティングの接着及び物理的特性に影響を与える可能性がある。この再堆積領域の下には、最大数十ミクロン又はそれ以上の厚みの損傷したガラスの下層領域がある可能性がある。強い光束がこの領域を通過すると、損傷部位が核を形成して成長することができ、最終的には光学部品全体の故障に至る。研磨の品質と根底にある再堆積層及び表面下の損傷とは、最終的に光学部品を透過することができる光の量を制御する。

40

## 【0006】

12 J / cm<sup>2</sup>もの高いレーザ強度に常に耐えることができる光学部品を製造するためには、20 ~ 30ミクロンの損傷した材料を除去する処理が必要である。従来の研磨を使用して、この損傷した層を除去することができるが、非常にゆっくりと、毎時約0.1 μm程度の時間で行わなければならない。このような長い時間の研磨はまた、精密測定法を用いる部品の形状の定期的な検査を必要とする。

## 【0007】

湿式エッティング

光学部品内の損傷層を除去する別の手法は、湿式化学エッティングである。このような処理では、表面に過剰に穴をあけるまでにごく限られた量の材料しか除去することができず、その結果、光学部品によって散乱する光の量が増える。湿式エッティングで処理した光学

50

部品を試験したが、損傷閾値には影響を与えないという残念な結果であった。

#### 【0008】

##### イオンエッティング

別の手法は、従来の研磨の後にイオンエッティングを利用するものである。イオンエッティングは、運動イオンビームを用いて表面から少量の材料を除去するための確立した技術である。イオンエッティングのいくつかの利点には、表面接触がない、光学部品に掛かる重量がない、エッジ効果がない、及び長い空間的波長誤差の補正がある。

#### 【0009】

しかし、イオンエッティングには、高い表面温度、表面粗度の増加、及び真空状態が必要である点を含め、多くの欠点がある。温度は、ビーム電流に依存し、その結果、エッティング速度が上がると温度が上がり、多くの場合に数百<sup>10</sup> を超える。ほとんど全ての熱をチャックから除去しなければならず、通常、加工物とホルダとの間には良好な熱接続が必要である。これは、伝送光学部品に対して作業する場合には困難であり、その理由は、これらは、研磨面を損傷しないようにエッジで保持する必要があるからである。更に、イオンビームでは、滑らかな表面を得ることができない。少量の材料の除去に対しては、粗度を一定に保持することができる。大量の材料を除去は、残念ながら粗度を増大させる。

#### 【0010】

##### 減圧プラズマ法

別の手法では、温度を下げて行うプラズマエッティングが行われ、これは、半導体、金属、及びガラスを含む広範囲の材料の処理に対して半導体業界で広範囲に使用されている。<sup>20</sup> 反応イオンは、材料除去の大部分を担うと考えられており、この技術が反応イオンエッティング(RIE)として公知になっている。放電全体に亘って一定のエッティング速度を有するプラズマを作るのに相当な努力が為され、「RIE」は、模様入り精密構成要素の製造には不適なものとなっている。光学構成要素の精密な仕上げに関して「RIE」の最大の実際的な欠点は、真空状態及び低速の材料除去が必要な点である。真空チャンバ内の複雑な経路上で精密に供給源又は加工物を平行移動させることは、特に大きな光学部品に場合は難しい。また、現場での測定も困難であろう。

#### 【0011】

減圧での研磨のための修正「RIE」が、容量結合式放電を用いて構築してきた。「プラズマ支援化学機械加工」(PACE)と命名されているこのシステムは、溶融シリカの成形及び研磨で成功している。「PACE」で研磨された部品では、表面下の損傷又は表面の汚れを示す証拠は認められていないが、エッティング前に存在する表面下の損傷が大きくなると、エッティング後の粗度の増大をもたらすことが判明している。<sup>30</sup>

#### 【0012】

この容量結合式放電手法の大きな制約は、加工物が導電性であるか又は厚みが10mmよりも小さくなければならないという点である。更に、エッティング速度は、部品の厚みに依存し、厚みが2から10mmに変化すると、1/10に減少する。10mmを超えると、エッティング速度が遅すぎてあまり使いものにならない。反復手順における計測が必要な場合、プラズマ処理チャンバを通気し、次のエッティング段階のためにポンプダウンすべきである。また、「PACE」の収束速度は、一般的な非常に低速であり、時間及び経費が掛かる多段階処理をもたらす。「PACE」技術は、近年、容量結合式システムに代わってマイクロ波プラズマ供給装置を使用することによって改善されたが、エッティング速度は、光学部品製造にはまだ遅すぎる。<sup>40</sup>

#### 【0013】

##### 大気圧プラズマ法

更に別の手法では、直流(DC)プラズマを肉薄ウェーハに大気圧で使用することができる。当初は「プラズマジェット」といわれ、「大気下流プラズマ(ADP)」とも呼ばれるこのようなシステムは、反応原子を生成するための微量のフッ素又は塩素と共に、プラズマガスとしてアルゴンを使用するものである。この装置の大きな意図は、スマートカード及び他の消費者向け用途のための処理済みシリコンウェーハの背面肉薄化を行うこと<sup>50</sup>

である。「ADP」ツールを用いて、ウェーハは、プラテンに載せ、惑星型運動を用いて表面に亘って擬似ランダム的にサブアーチャプラズマを移動させることによってバッチモードで肉薄化される。

#### 【0014】

残念ながら、「ADP」のような大気圧「DC」プラズマジェットは、表面の精密成形及び平滑化、又は、材料堆積に対して十分に適するものではない。反応ガスは、励起前にバルクガスと混合するために、プラズマ内の反応種は、放電を通して広範囲に分散される。これによって、実質的に、フットプリントや表面にエッチングすることができる最小形態サイズが大きくなる。更に、アークを作り出すために使用する電極は、反応物によって侵食される。これによって、粒子状物質がガス流に追加されるだけでなく、プラズマ状態の変動が発生し、「RIE」システムと比較して均一性の低下が生じる。また、有害な電極反応は、酸素及び他の多くのプラズマガスの使用の妨げとなっている。

#### 【0015】

別のプラズマ処理は、「化学気相機械加工(CVM)」として公知であり、シリコンを薄切りするために使用されてきた無線周波数(RF)プラズマ処理である。このプラズマは、微量の反応成分を含む希ガス雰囲気に含浸されたワイヤ又はブレード電極の回りに発生する。酷似の「PACE」処理と同様に、「CVM」による材料除去は、性質的には全く化学的なものである。「CVM」及び湿式化学エッチングの場合の損傷は類似のものであり、半導体業界で使用されるシリコンに一般的に見られる固有の損傷に近いものである。

10

#### 【0016】

いくつかの性能特性のために、「CVM」の用途が制限されている。最初に、フットプリントの非回転対称性のために、この処理は、モデル化及び制御し難いものとなっている。処理速度は、プラズマが反応前駆ガスをラジカル原子に変換する速度によって制限される。装置は、拡張し難く、最大除去速度及び精密スケールの材料除去の実際的限界が制限される。「CVM」では真空状態は必要とされないが、加工物は、プラズマ雰囲気を閉じ込めるために容器内に封入すべきである。

#### 【0017】

表面上のエッチング及び材料堆積、並びに、表面を洗浄するために、別の種類のプラズマジェットが開発されており、「ApJet」として公知である。このシステムは、ノズルを通って出る「DC」プラズマを発生させる2つの同心電極から成る。放電は低温であり、この処理を感温材料の洗浄に適するものにしている。「ApJet」は、エッチング速度が低く、電極及びノズルが腐食して材料を表面上に堆積するために、表面を精密に成形及び研磨するには適していない。これは、精密な制御を困難なものにする。更に、「ApJet」は、粗い表面を滑らかにすることはできない。

20

#### 【発明の開示】

#### 【0018】

本発明によるシステム及び方法は、従来技術における欠点及び障害を克服し、高度に制御可能で精密な大気式非接触材料除去処理をもたらす。これらのシステム及び方法はまた、幾何学的表面を成形し、かつ機械加工し難い材料を迅速に成形し、並びに、完成シリコン素子を高い平滑性及び最小厚み変動で迅速に肉薄化するための改良された処理を提供する。

30

#### 【0019】

加工物の表面を成形する1つの方法は、「ICP」トーチのようなプラズマトーチを含むプラズマ処理チャンバ内に加工物を入れる段階を伴う。加工物及びプラズマトーチは、加工物、プラズマ、又はその両方を平行移動及び/又は回転することによって互いにに対して移動される。プラズマトーチからの放電で加工物の表面を成形するために、反応原子プラズマ処理が使用される。また、加工物を平坦化、研磨、洗浄、又は肉薄化するなどの目的に反応原子プラズマ処理を使用することができる。また、追加の材料を加工物の表面上に堆積するためにプラズマ処理を使用することができる。この処理は、表面下の加工物へ

40

50

の損傷を最小又は皆無にすることができ、材料を加工物の表面から除去する段階を伴う場合がある。

【0020】

本発明にはまた、上記及び他の方法を達成するためのツール及びシステムが含まれる。加工物の表面を成形するためのこのようなシステムは、反応プラズマ処理を用いて加工物の表面を成形するように構成されたプラズマトーチを伴うことができる。平行移動器を使用して、望ましい形状、平坦化、研磨、堆積、又は洗浄を達成するために加工物、トーチ、又はその両方を平行移動することができる。トーチは、プラズマ処理チャンバ又は他の適切なチャンバに収容することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0021】

本発明によるシステム及び方法は、潜在的な製品の数が増加して、化学的手段では一般的に研磨し難い感熱構成要素及び異質材料から製造された装置を含む点で、「P A C E」や化学気相機械加工のような従来技術によるシステムに勝る利点を有する。これによって、研磨及び平坦化は、熱利得がほとんどなく最小の材料除去で可能になる。

【0022】

図1は、本発明により使用することができる反応原子プラズマ(R A P)システムの一実施形態を示す。図1は、プラズマボックス106内の「I C P」トーチを示す。トーチは、内側チューブ134、外側チューブ138、及び中間チューブ136から成る。内側チューブ134は、反応前駆ガス142の流れを質量流コントローラ118から受け取るためにガス入口100を有する。また、ガス入口100は、堆積前駆ガス流140又は加工物の表面上に堆積される材料を受け取るために使用することができる。中間チューブ136は、補助ガスを流量コントローラ118から受け取るためにガス入口102を有する。外側チューブ138は、プラズマガスを質量流コントローラ118から受け取るためにガス入口104を有する。流量コントローラ118は、必要なガスをいくつかのガス供給装置120、122、124、及び126から受け取り、「I C P」トーチのそれぞれのチューブに通されるガスの量及び速度を制御する。「I C P」トーチは、プラズマ放電108を発生させ、プラズマ放電108は、例えば、加工物ボックス114内のチャック112上に位置する加工物110を成形又は研磨するために使用することができる。この実施形態では、プラズマボックス106及び加工物ボックス114は、別個のものであり、これによってプラズマ放電108及び/又はトーチは、少なくとも部分的には、プラズマボックス106と加工物ボックス114との間を通ることができる。加工物ボックス114は、任意の処理ガス、又は、例えばプラズマ放電108と加工物110との相互作用から生じる生成物を排除するための排気口132を有する。他の実施形態では、プラズマトーチ及び加工物に関して別個のボックスがない場合がある。

20

【0023】

この実施形態におけるチャック112は、平行移動ステージ116と通信しており、平行移動ステージ116は、プラズマ放電108に対してチャック112上の加工物110を平行移動及び/又は回転させるようになっている。平行移動ステージ116は、加工物110を適切な経路に沿って移動して加工物の望ましい成形又は研磨を達成することができるよう平行移動ステージ116に必要な情報を供給するか又は制御を行うようにプログラムすることができるようコンピュータ制御システム130と通信している。コンピュータ制御システム130は、「R F」電源128と通信しており、「R F」電源128は、電力を「I C P」トーチに供給する。また、コンピュータ制御システム130は、必要な情報を質量流コントローラ118に提供する。

30

【0024】

トーチ自体は、図2で詳細に見ることができる。誘導コイル140は、プラズマ放電144の近くのトーチの外側チューブ138を取り囲んでいる。「R F」電源からの電流は、トーチ端部の回りのコイル140を通る。このエネルギーは、プラズマに結合される。また、反応前駆物質が注入される励起領域142、及び、例えばアルゴンガスの鞘とするこ

40

50

とができるプラズマエンベロープ 146 が示されている。

【0025】

このようなシステムを使用する 1 つの方法を図 5 に示す。本方法では、加工物をプラズマトーチ 500 を含むプラズマ処理チャンバに入れる。加工物及びプラズマトーチの少なくとも一方は、加工物をトーチ 502 に対して平行移動することなどにより平行移動及び/又は回転される。その後、プラズマトーチ 504 からの放電で加工物の表面を成形するために反応原子プラズマ処理が用いられる。

【0026】

図 6 に示す別 の方法では、加工物を再度プラズマトーチ 600 を含むプラズマ処理チャンバに入れる。制御された流量の前駆物質をプラズマトーチ 602 の中央チャンネル内に入れる。プラズマガスが外側チューブ 604 を通じて導入され、補助ガスが、プラズマトーチ 606 の中間チューブを通じて導入される。ガスは、比較的同時に導入することができる。エネルギーは、プラズマトーチ 608 の環状領域のプラズマ放電と結合される。加工物及びプラズマトーチの少なくとも一方は、加工物をトーチ 610 に対して平行移動することなどにより平行移動及び/又は回転される。その後、プラズマトーチ 612 からの放電で加工物の表面を成形するために反応原子プラズマ処理が用いられる。

10

【0027】

化学的作用

本発明による反応原子プラズマ処理は、少なくとも部分的には、非反応前駆物質薬剤とプラズマとの相互作用によって形成される原子ラジカルの反応化学作用に基づいている。1 つのこのような処理では、非反応前駆物質の分解によって形成される原子ラジカルは、成形されている部分の表面上の物質と相互作用する。表面物質は、ガス状反応生成物に変形されて表面から出る。異なる化学前駆物質及び異なるプラズマ成分を用いて様々な物質を処理することができる。この処理における表面反応の生成物は、エッチングが起こるためのプラズマ露出の条件下では気体でなければならない。そうでない場合は、表面反応残留物が表面に堆積し、更なるエッチングの妨げとなる。

20

【0028】

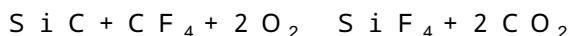
本発明による 1 つの処理では、その化学作用は、フッ素とフッ素と反応してガス状生成物を形成する材料とに独特のものである。以下は、重量損失が測定された 3 つの特定の例である。処理された材料には、以下が含まれる。

30

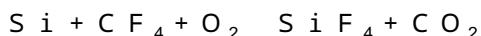
- ・関連の均衡する反応が以下である二酸化珪素（溶融石英）



二酸化珪素は、O<sub>2</sub>の追加の有無に関わらず機能する。O<sub>2</sub>の使用は、作業を大幅に早めることができる。1 つのこのような釣り合い化学反応式を以下に示す。



シリコンは、プラズマへの酸素の追加の有無に関わらず機能する。酸素はまた、周囲空気によって供給することができる。この処理と共に使用することができる釣り合い化学反応式を以下に示す。

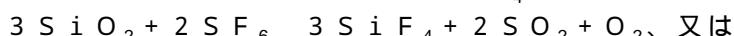


この反応はまた、CF<sub>4</sub>が装置によって供給され、周囲酸素がツール容器にある状態で起こることができる。

40

【0029】

他のフッ化炭素及びフッ素を含有する分子も同様に機能することができる。SF<sub>6</sub>は、化学前駆物質として使用されており、シリカガラスのエッチングに成功している。化学反応式は、以下で与えられるように、CF<sub>4</sub>の場合と同じとすることができる。



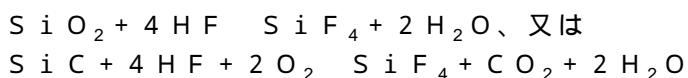
SF<sub>6</sub>に加えて、多くのフッ素含有化学物質が反応前駆物質としての使用に適するものと考えられる。例えば、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、及びC<sub>4</sub>F<sub>10</sub>のようなC<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub>型の化学物質を使用することができる。他の陽イオンを有するフッ素化学物質もF<sub>2</sub>と同様に適するもの

50

と考えられる。限定はされないが、酸化物、金属、カーバイド、及び有機物質のような、シリコンを含まない材料に対して機能するためには、塩素又は臭素のような異なる反応原子種が適切であると考えられる。これらの元素を含む化合物も反応前駆物質として適切なものであると考えられる。このような適切なクラスの化学物質の一例は、ハロゲン炭素化合物のクラスであろう。1つよりも多い反応前駆物質の混合物を使用することもできる。有用と考えられる他の化学物質の特定の例には、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、及び $\text{NF}_x$ （ただし、 $x$ は釣り合う任意の数）、並びに、アルゴン及び/又は他の希ガス内のこれらの化学物質の任意の混合物が含まれる。

### 【0030】

上述の例では、反応前駆化学物質は、ガスとして導入することができる。このような反応前駆物質はまた、液体又は固体の形態でプラズマに導入することができる。液体は、プラズマに吸引させることができ、微粉末は、プラズマに導入する前にガスと混合することによって噴霧することができる。実際に、「 $\text{HF}$ 」の水溶液は、エッティングするためのフッ素及び炭素除去（必要であれば）のための酸素の両方を供給するのに特に有効とすることができる。このような処理の化学反応式は、以下により示すことができる。



このような処理は、「RIE」処理に勝るいくつかの利点を有する。「RIE」では、真空状態が必要であるが、「RAP」処理は、大気圧で使用することができる。「RAP」の方が、材料除去率が遙かに高く、表面を正確に成形するためのサブアパーチャツールとして使用することができるが、「RIE」は、表面全体に亘って少量の材料を除去するのに最も適するものである。最後に、「RIE」は、粗い表面を滑らかにすることはできないが、「RAP」処理は、表面を迅速に研磨してエッティングする。

### 【0031】

#### 「ICP」プラズマトーチ

誘導結合プラズマ（ICP）は、損傷のない表面を成形する上で有用な反応原子の優れた供給源である。「ICP」放電は、以前には、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、及びいくつかの希土類酸化物のようないくつかの酸化物の結晶膜を生成するのに使用してきた。また、 $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O}$ の超伝導薄膜も「ICP」プラズマ溶射法で製造してきた。

### 【0032】

部分イオン化ガスの高導電率（例えば、アルゴンに対して $15,000\text{ }^{\circ}\text{K}$ で $120\text{ }{\text{A}}/\text{cm}^2$ ）は、高圧の誘導結合プラズマの形成しやすさの一因となっている。「ICP」システムでは、電極は必要ではない。いくつかのガスをプラズマの代わりに使用することができるが、アルゴンを主要成分とすることができる。一般的な放電は、高電流（100から100アンペアなど）及び比較的低電圧（10から100ボルトなど）を特徴とすることができます。流れるプラズマは、完全な熱力学的平衡状態ではないが、イオン及び励起状態原子の母集団は、平衡値の10%以内とすることができます。電子密度は高く、電子温度が $15,000\text{ K}$ を超えると考えられる $10^{15}\text{ cm}^{-3}$ を一般的に超える可能性がある。ピーク温度 $10,000\text{ K}$ を一組のアルゴン線（やはり平衡を仮定）について放出強度から計算することができ、ガスの運動温度は、大体 $6,000\text{ K}$ と見積もられている。これらの高い温度により、「ICP」は、反応原子の効率的な発生源となっている。

### 【0033】

27.12MHzの「RF」発生器からの電流は、図2に示すようなトーチ上部の回りの3巻回転ロードコイルを通って流れる。エネルギーは、ロードコイルに最も近いプラズマの外縁に位置する環状「スキン領域」を通じてプラズマに結合される。プラズマは、石英チューブ内にプラズマガスによって支持することができ、プラズマガスは、安定化用渦流を形成するために接線方向に導入することができる。「スキン領域」は、中心軸線に沿つ

10

20

30

40

50

て最も薄く、液滴又はガスは、容易に放電を貫通する。液滴がプラズマを通過すると、漸進的に脱溶媒化、噴霧化、励起、及びイオン化される。放電内のイオン及び原子の相対的分布が図3に表されている。プラズマ内の5カ所の空間的プロフィールは、励起されたイオン母集団が中性原子よりも速く衰えることを示しており、これは、イオンと電子の再結合の結果である可能性が最も高い。プラズマ内の注入された最大原子放出は、放電の可視先端近くのロードコイルよりも数ミリメートル上方で起こる(領域3及び4)。この領域での放射減衰は、注入された材料の組成を分光学的に判断するために使用される。

#### 【0034】

上述の3つの同心チューブを有するものなどの標準的な市販の3チューブトーチを使用することができる。外側チューブは、プラズマガスの大半を処理することができ、一方、内側チューブは、反応前駆物質を注入するために使用することができる。エネルギーは、トーチ内の環状領域で放電に結合することができる。この結合領域及びその後の温度勾配の結果、反応ガス又は堆積される材料を導入する簡単な方法は、中心を通すことである。また、反応ガスは、プラズマガスと混合させることができるが、石英チューブは、この構成の下で腐食する可能性がある。

#### 【0035】

励起領域の中心への反応前駆物質の注入には、他の技術に勝るいくつかの重要な利点がある。「ADP」のような一部の大気圧プラズマジェットシステムは、前駆ガスをプラズマガスと混合し、反応種の均一な柱状噴流を作成する。これによって、電極又はプラズマチューブが反応種に露出され、腐食及びプラズマの汚染が発生する。「PACE」の一部の構成では、反応前駆物質は、励起領域の縁部回りに導入され、これによてもまた、電極が直接に露出され、プラズマの汚染も発生する。これとは対照的に、「RAP」システム内の反応種は、アルゴンの鞘に封入されており、これによって、プラズマトーチの腐食が低減されるばかりでなく、反応種と大気との相互作用も低減される。

#### 【0036】

3つのチューブのうちの第2のチューブは、いくつかの実施形態では任意選択であるが、約1リットル/分のような速度で補助ガスを導入するために使用することができる。補助ガスは、少なくとも2つの機能を有することができる。第1に、このガスは、高温のプラズマを内側チューブから遠ざけておくことができ、これは、短時間の接触さえも内側チューブを閉じて密封する場合があるからである。第2に、このガスは、放電の空間的位置を調節するために使用することができる。

#### 【0037】

外側チューブの内径は、放電の大きさを制御するために使用することができる。標準的なトーチでは、これは、約18mm程度とすることができます。このようなシステムを縮小するように試みて、2チューブ式のトーチを製作することができ、例えば約6mmの内径を有することができるが、これよりも大きいか又は小さい内径が適切な場合もある。

#### 【0038】

プラズマガスのような外側チューブガスは、接線方向に導入して放電を安定化することができる。また、接線方向の導入は、補助チューブがなくても維持することができる。取り外し可能なシステムを使用することができ、この場合、チューブは個別に保持されて、別個に交換される。このようなシステムの利点は、外側チューブの長さを大きくすることができ、反応ラジカル原子が空気と反応するのを防止しながらプラズマを冷却させる点である。

#### 【0039】

前駆物質の一部が中央領域に入らずにプラズマの外側を巡ることにより、小さなトーチ腐食の問題が存在する恐れがある。スキン深度が大きくなると(すなわち、エネルギー結合領域が薄くなると)、中央チャンネルを抑制し、恐らくは前駆物質の流れを制限して一部が周辺部に逃げてしまう可能性がある。本発明によるシステムの利点の1つは、電極又はノズルの腐食がほとんどないということである。

#### 【0040】

10

20

30

40

50

### ハウジング

図1に示すように、本発明によるシステムに対して、いくつかの基本的なブロックが存在する。プラズマボックスを「ICP」トーチを収納するために使用することができる。プラズマボックスは、例えば、処理中に発生する無線周波数エネルギーに対して、及び/又は、プラズマによって生成される紫外線に対してオペレータを保護するために使用することができる。プラズマボックスは、化学的フード排気システムに接続することなどにより、いくらかの負圧下に維持することができる。容器全体は、例えば、個々のプレートで結合されるのではなく、折り返された一枚の銅板で製作することができる。

#### 【0041】

「RF」の特性の1つは、金属を通るのではなく、金属の表面に沿って伝わるということである。「RF」は、継ぎ目を見つけるとそこから漏れたり、ドアフレームから漏れる傾向がある。縁部を完全に回避することが可能ではない場合があるので、ボックスの縁部には、例えば、銀鑑を充填し、研削して縁部にアールを付けることができ、従って縁部に鋭利な箇所がなくなる。ドアのような動く部分は、締め金具の使用などを通じて固くボルト留めすることができる。

#### 【0042】

空気がプラズマ及びサンプルボックスに入ることができ、並びに、保守点検のためのアクセスを可能し、かつ、作動中のシステムの目視検査の場所を提供するなどのために、穴及び窓をボックスに形成するか又は切り込むことができる。「RF」は放射線の波長(13.56MHz)の場合は、真空状態での波長は約23m)よりも遙かに小さい穴からは逃げることができないことから、100mm<sup>2</sup>の窓は、漏れがほとんどないとすることができる。窓には、例えば溶接作業用ガラスを用いることができ、保守点検用の穴は、銅製テープ又は他の紫外線フィルタ材料で覆うことができる。

#### 【0043】

アルミニウム製サンプルボックスを使用して、加工物及び平行移動ステージを収容することができる。アルミ板を互いにボルト留めしてこのようなボックスを形成することができる。「RF」に対する保護は不要と考えられるので、銅を使用しなくてもよいと考えられる。サンプルボックスは、丸穴などを通じて直接に隣接するトーチボックスに接続することができる。また、システムのオペレータが処理中に部品をモニタすることを可能にする窓、及び、必要であれば換気用開口部を設けることができる。主排気システムは、チャンバの上部に結合することができるが、他の設計では、部品の回りの乱流を最小限に抑えることができるような異なる位置に排気ホース又は平行移動ステージを設けることができる。また、部屋とチャンバ内部との圧力差を測定するための計測器を設けることができる。

#### 【0044】

本発明によるサンプルチャンバ内の主要な構成要素は、サンプルを除き、平行移動ステージ及びチャックである。チャックは、回転ステージに取り付けて、回転部又は他の適切な接続部を通じて炭素ベーンポンプのようなポンプに接続することができる比較的単純な真空装置とすることができる。チャックは、部品のサイズよりも小さいか又は大きさが等しいとすることができる。チャックが部品から突き出た場合、チャック材料の一部は、表面の縁部に堆積する恐れがある。

#### 【0045】

### ガス流制御

ロトメータ及び質量流コントローラのような装置を使用して、ガス流を計測することができる。システムは、例えば、補機を除いて全てのラインのガス流をモニタするために、圧電変換器を備えた質量流コントローラを使用することができる。電源及び制御盤は、ラックに取り付けることができる。これは、低圧容量結合式放電に有用な市販の装置とすることができる。ラックはまた、ステージコントローラと質量流コントローラのための電子機器とを収容することができる。

#### 【0046】

10

20

30

40

50

プラズマへの反応ガスの導入は、例えば、 $\text{C F}_4$ で 2 0 0 0 ミリリットル / 分から 0 . 0 5 ミリリットル / 分の範囲に亘って、± 2 . 0 % の範囲とすることができる精度で質量流コントローラによって制御することができる。このようなシステムを用いて、例えば、 $\text{C F}_4$ で 4 0 リットル / 分（プラズマ本体内で  $\text{C F}_4$  を使用することにより）から 0 . 0 1 ミリリットル / 分（希釈を用いて）に及ぶことが可能であろう。

#### 【 0 0 4 7 】

ガス導入を制御するいくつかの質量流コントローラを設置することができる。1 0 リットル / 分から 0 . 1 リットル / 分までのよう流量範囲で直列又は並列にいくつかのコントローラを設置すると、大きな柔軟性をもたらし、反応前駆ガスの複雑な化学作用に対応することができる。一例においては、1 ミリリットル / 分の  $\text{C F}_4$  が、このようなシステムを使用して中央チャンネルに導入される。

10

#### 【 0 0 4 8 】

プラズマガスを含むことができるのような主ガス流は、放電に例えればアルゴンの流れを供給する役目を果たすことができる。流量は、ゼロから約 4 0 リットル / 分のようなかなりの広範囲に亘って変更することができる。流れが速すぎた場合、プラズマは、「吹き消される」場合がある。流量が大きいと、システムに入る反応ガス及びエネルギーの両方の希釈をもたらす。

#### 【 0 0 4 9 】

##### 「 R F 」電源及び制御

本発明によるシステムの作動時には、広範囲の電力条件を用いることができる。標準的な「 R F 」装置は、1 3 . 5 6 M H z 、 2 7 . 1 2 M H z 、又は 4 0 . 6 8 M H z で作動する。周波数は、現在は「 F C C 」で設定され、噴霧の性能には影響を与えないかもしれないが、プラズマのスキン深度に影響を与える場合がある。標準的な「 R F 」装置は最大電力 5 から 1 0 k W を有することができるが、多くの用途では、2 . 5 k W を超える電力を必要とすることは絶対にないであろう。

20

#### 【 0 0 5 0 】

ある反応ガス流量においては、付加的な電力は、何も行わないであろうが、その部品に対してより多くの熱を堆積する場合がある。部品の表面加熱は、反応速度及び反応効率に重要なものとなり得る。一般的に、反応速度は、温度と共に上がる。部品の冷たい区域及び装置のハウジング上に凝結する反応生成物が生成される可能性があるので、部品の温度を大幅に上げることは望ましくないであろう。また、熱が多すぎると、部品の熱応力及び熱膨張による形状の変化の原因となる可能性がある。また、高い電力設定での付加的なエネルギーは、反応原子をイオンに変換することなどにより、活性種の数を低減してその反応性を低減するのを助ける可能性がある。

30

#### 【 0 0 5 1 】

本発明による 1 つのシステムでは、処理は、成功するように揮発性反応生成物を生成する必要がある。プラズマ温度は、5 , 0 0 0 と 1 5 , 0 0 0 の間とすることができます。プラズマは非平衡システムとすることができるので、温度を見積もるための技術が異なれば、得られる結果が異なる。低い方の温度の 5 , 0 0 0 は、ガス運動温度であり、部品の加熱を最大限担っていると考えられる。

40

#### 【 0 0 5 2 】

システム全体は、光学テーブル、又は任意の他の適切な取付け面又は構造に取り付けることができる。除去ツールは、反応原子のガス状の流れであることから、あまり振動感受性ではないとすることができる。いかなる環境への寄与も排除するために、クリーンルーム又は他の適切な容器をサンプルチャンバ及びトーチボックスの回りに構築することができる。

#### 【 0 0 5 3 】

##### ダイナミック・レンジ

本発明によるシステムの 1 つの利点は、材料除去のダイナミック・レンジである。低い設定では、反応ガスを送ることができる量は非常に少量なので、数秒又は更に数分などに

50

亘って单一の原子層が除去される。高い設定では、処理は、少なくとも毎分数グラムの材料を除去することができる。非常に低いエッティング速度は、材料除去には実際的ではないであろうが、プラズマで処理される材料の表面を修正するには重要となり得る。

#### 【0054】

様々な質量流コントローラを使用し、また、アルゴンとの100%、10%、及び1%混合物内で前駆ガスを使用することにより、一実施形態では、エッティング速度の5桁のマグニチュードのダイナミック・レンジが利用可能であるが、エッティング速度のマグニチュードの更なる桁数は、異なる範囲及び混合物を使用すれば可能である。前駆物質を中央チャンネルに閉じ込めてことによって達成することができるのような高い方の値では、1000ミリリットル/分で100%CF<sub>4</sub>を導入することが可能である。低い方の値では、アルゴン内の1%混合物のCF<sub>4</sub>を1ミリリットル/分の流量で中央チャンネルに送ることができる。エッティング速度は、例えば0から10ミリリットル/分で作動する流れコントローラを用いて、及び/又は、ガスの更なる10倍又は他の適切な希釈などにより、マグニチュードを更に2桁低減することができる。

10

#### 【0055】

##### 精密成形

上述のような条件を使用すれば、本質的に大体ガウス分布である反応種の安定した予測可能で再現可能な分布を得ることが可能であるが、他の分布も可能であり、ある一定の用途には適切な場合もある。多くの用途の場合、分布は、半径方向に対称形をなすことのみが望ましいであろう。例えば、18mm内径のトーチは、約30mmの幅を有することができる。図4は、5分の期間に亘る50ミリリットル/分の反応ガス流量の1.5kWプラズマによって生成された凹部のプローブによる追跡跡である。ロードコイル（エネルギー誘導領域）から部品表面までの距離は、25mmであった。露出時間を増減する時に、このような穴は深くもなり浅くも成り得るが、幅は、あまり変わることはできない。従って、プラズマシステムによって生成されたツール形状は、極端に浅くて幅の広いものとすることができる、これによっても、ツール又は部品の精密なX-Y位置決めに関する要件を緩和することができる。

20

#### 【0056】

この処理における重要な要素は、プラズマ放電のフットプリントは、安定して再現可能であり、また、制御可能なパラメータに依存するものとなり得るということである。同一条件下で類似のシステムを作動した場合は、かなり似通ったエッティング速度を生み出すことができ、同一のシステムは、日が変わっても非常に再現可能であるとすることができる。非常に精密な表面については、ツールのフットプリントは、各除去段階の前に測定する必要であるであろう。しかし、フットプリントを反復成形処理の副産物として判断することも可能であろう。

30

#### 【0057】

様々な深さを有するガウス分布の窪み以外に、部品上に任意の形状が必要である場合、トーチに対して部品を平行移動及び/又は回転させが必要であろうが、部品に対してトーチを、又は互いに対して両方を平行移動及び/又は回転することも可能であろう。トーチを固定したまま部品内を下ろした場合、窪み又は凹部ができる場合がある。トーチを部品に沿って回転しながら平行移動した場合、溝ができる場合がある。溝の床部は、トーチ内の反応種の分布の特性を帯びる可能性があり、その後の通過でトーチ経路が互いにどのくらい近く近づくかによって決まる。2つのステージを同時に移動する必要がある場合がある。これを達成するためには、コンピュータ又は機械制御式とすることができますのような第2のコントローラを使用することができる。基本的なシステムは、一定の回転速度に限定され、部品に沿った平行移動速度は段階的に制御される（すなわち、一定の速度で特定の距離を進み、特定の点で速度を変える）。

40

#### 【0058】

このような処理では、これまでの実験などからフットプリントのかなり正確な推定が既知である粗い部品を測定することができる。最終的な望ましい部品形状は既知である場合

50

があり、ツールの経路を計算して、初期部品形状、プラズマ条件、滞留時間、及び加工物材料の除去挙動のような入力変数を含む入力変数の全てから最終的な形状を得ることができる。完了した時に、部品形状を正確に測定して望ましい形状と比較することができるであろう。差異は、フットプリント形状の仮定における誤差である場合がある。

#### 【 0 0 5 9 】

このようなシステムで複雑な（又は、平坦な）表面に対する近似値を生成するためには、部品は、放電の前方に平行移動される時に回転することができる。特定の用途における均一な材料除去については、表面に沿ったトーチの速度は、一定であることが必要であろう。一部の用途では、ツール位置、部品位置、ガス流、ガス流組成、及び励起エネルギーを含め、全てのパラメータを同時に変えることが必要な場合がある。

10

#### 【 0 0 6 0 】

##### 粗面の急速研磨

本発明によるシステムのより驚くべき興味深い特徴の1つは、粗面の平坦化及び／又は研磨である。プラズマシステムでガラス又は他の適切な材料を研磨するのに必要である時間を決めることができるパラメータには、プラズマガス内の種（反応剤及び生成物）の濃度、及び、表面及び周囲ガスの温度が含まれる。表面上及び表面外の種の交換、並びに、エッティング中の材料の局所的な再堆積は、粗面の迅速な平滑化を主に担っているとすることができ、少なくとも局所的スケールの平坦化がもたらされる。

#### 【 0 0 6 1 】

プラズマ内の種の比較的高い濃度及びこの処理によって境界層に沿って確立された局所的平衡は、「P A C E」のような他のより低圧のプラズマシステムでこのような平滑化の効果が示されない理由を説明することができる。圧力が高いために生成物の平均自由行程を低減することができ、これによって、表面領域内の生成物を維持する時間が長くなる。更に、より高圧のガスは、より大きな熱容量を有することができ、固体の表面近くの領域をより高い温度に保つ。低圧プラズマの温度は、同一であると考えられるが、大気圧プラズマシステムを使用して表面状に堆積する実際の熱量は、ガス流束が大きいために大きくなる可能性がある。これは、本発明による1つのシステムは、1.5から2.5 kWのプラズマを使用するが、「P A C E」及びマイクロ波装置では、一般的に最大構成において数百ワットで作動するということから明白である。

20

#### 【 0 0 6 2 】

堆積に利用可能な材料の量を変更し、平坦化又は平滑化の速度に影響を与える別の方針は、フッ素原子がエッティングを引き起こす間に堆積を生じるような反応剤をプラズマに追加することである。何らかの揮発性シリコン化合物と酸素の追加との組合せで十分であろう。

30

#### 【 0 0 6 3 】

本発明による平衡-堆積状態は、この処理が単純に穴を塞ぐものではなく表面での材料の局所的再分布を伴うものであるために、これまでのプラズマ堆積と同一のものではない。これは、最終表面材料の構造がバルク相とほとんど同一であることが必要な用途では重要であろう。

#### 【 0 0 6 4 】

40

##### 堆積

本発明による処理は、プラズマを使用してコーティングを配置することができる。また、プラズマを使用して、表面の化学作用を微妙に変えることができる。例えば、処理の始めにプラズマへ酸素を僅かに追加することにより、全ての有機材料を表面から取り除くことができる。次の層の結合を強化するために反応表面を作成し、又は、腐食を防止するためにそれで覆うことができる。代替的に、表面酸化物の制御かつ限定された生成物を不活性層として配置することができる。

#### 【 0 0 6 5 】

##### 異質材料の成形及び平滑化

本発明の1つの用途においては、プラズマを使用して異質材料をエッティングすることが

50

できる。得られる表面は、異質結晶粒間の可変エッティング速度及び結晶粒境界に沿った優先的エッティングのために滑らではないと考えられる。しかし、除去よりも堆積を優先するためにプラズマ内の化学作用を変えることができ、同一材料又は異なる材料の層を素早く堆積することができる。適切な反応化学前駆物質が必要である。例えば、アモルファス  $\text{SiO}_2$  の堆積の場合、限定はされないがシランを含む様々なシリコン含有化合物が適切であろう。他の材料の堆積の場合、異なる化学物質が必要になる可能性がある。このような化学前駆物質は、固体、液体、又は気体の形態で導入することができる。液体は、プラズマ内に噴霧することができ、固体の粉体は、霧状にして気体と共に導入することができる。

#### 【0066】

10

この新しい層は、平滑化処理に対してより扱いやすいであろう。この再堆積層のバックエッティングは、本来は粗くて異質の基板上の滑らかな表面の成形を可能にすることができる。代替的に、湿式化学エッティングを使用して、従来通りに研磨された部品上の表面損傷を除去することができる。その後、得られた粗面は、プラズマジェットでコーティングし、バックエッティングによって滑らかな精密表面を達成することができる。

#### 【0067】

この種の手順に重要な材料は、「Zero durr」である。「Zero durr」は、大きな光学部品の製造で使用される低膨張複合材料である。狭い温度範囲に亘って、構成成分の1つは正の膨張係数を有するが、他の構成成分は反対の応答を示し、バルク材料のゼロに近い熱膨張をもたらす。本明細書で詳細に説明する実施形態を使用した光学的仕上げのための研磨は、このような複合材料には困難であると考えられるが、プラズマを使用して材料を  $10 \sim 100 \text{ nm}$  以内に成形することができる。次に、アモルファス  $\text{SiO}_2$  の層を追加して、その後に最終形状までバックエッティングすることができる。

20

#### 【0068】

本発明の好ましい実施形態の以上の説明は、例示及び説明を目的として行ったものである。網羅的であるとか又は本発明を開示した正確な形態に限定することは意図していない。多くの修正及び変形が当業者には明らかであろう。実施形態は、本発明の原理及びその実際的な用途を最もよく説明し、それによって当業者が想定される特定の使用に適する様々な修正と共に様々な実施形態について本発明を理解することができるよう選択して説明したものである。本発明の範囲は、特許請求の範囲及びその均等物によって規定されるものとする。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0069】

【図1】本発明の一実施形態によるシステムを示す図である。

【図2】図1の「ICP」トーチを示す図である。

【図3】本発明の一実施形態に従って使用することができるプラズマ放電における反応原子及び反応イオンの相対濃度を示す図である。

【図4】本発明の一実施形態に従って使用することができるツールのフットプリントを示すグラフである。

40

【図5】本発明の一実施形態による処理を示す流れ図である。

【図6】本発明の一実施形態による別の処理を示す流れ図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0070】

- 106 装置、プラズマボックス
- 108 プラズマ放電
- 110 加工物
- 114 加工物ボックス
- 118 流量コントローラ
- 128 「RF」電源

50

## 130 コンピュータ制御システム

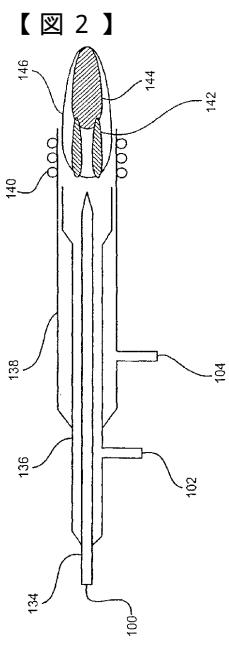
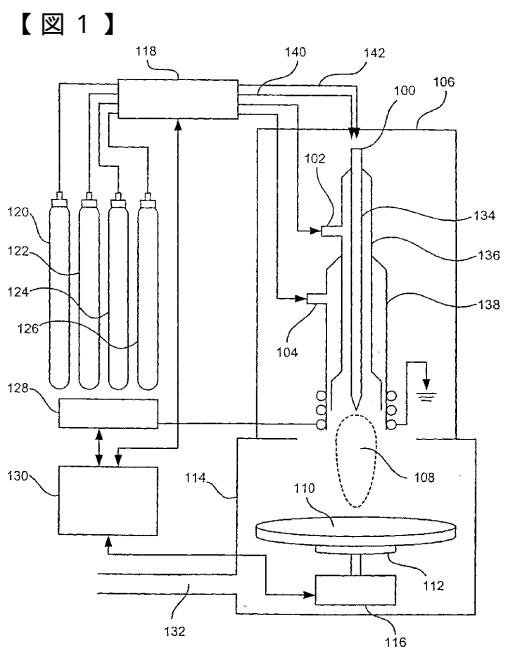


Figure 2

Figure 1

【図3】

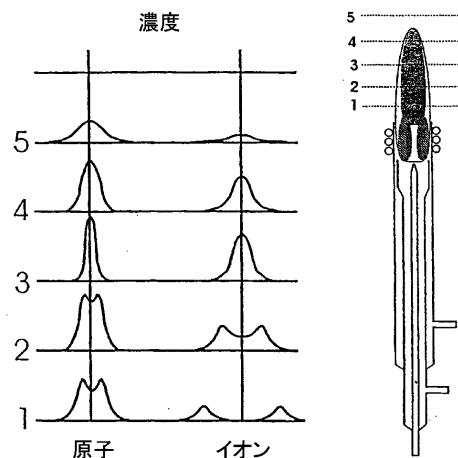


Figure 3

【図4】

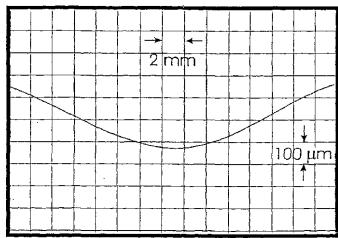


Figure 4

【図5】

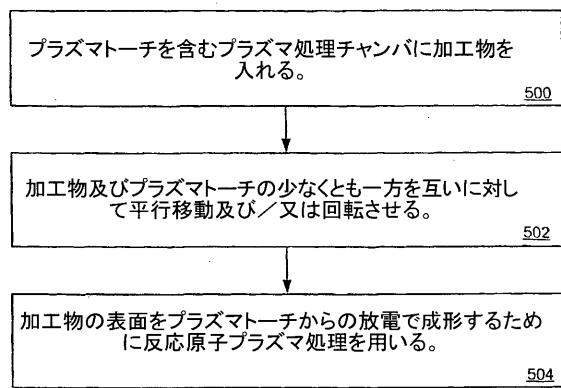


Figure 5

【図6】

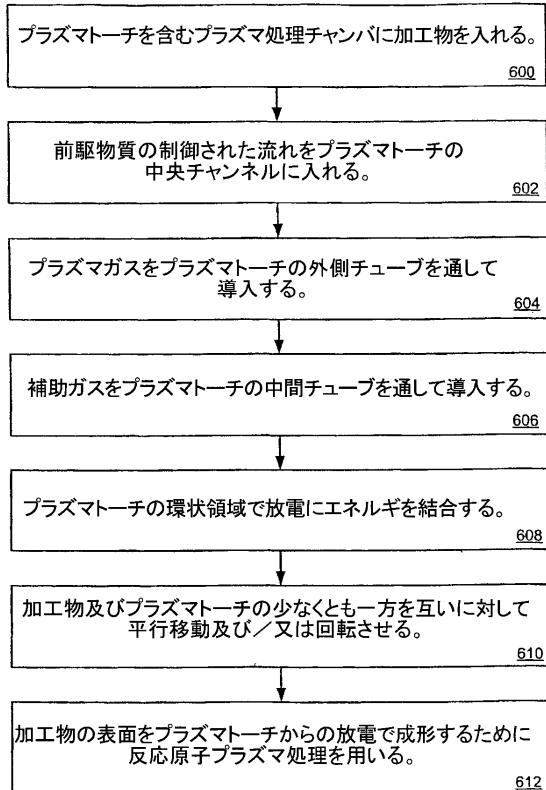


Figure 6

---

フロントページの続き

(72)発明者 カール ジェフリー ダブリュ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94550 リバーモアー メラニー ウェイ 1581

審査官 林 靖

(56)参考文献 特開平09-115865(JP, A)  
特開平04-209729(JP, A)  
特開2001-058838(JP, A)  
特開昭61-261224(JP, A)  
特開2000-026976(JP, A)  
特開平04-218915(JP, A)  
特開平04-026099(JP, A)  
特開平08-005555(JP, A)  
特開平03-067498(JP, A)  
特開昭51-068788(JP, A)  
特開平02-052084(JP, A)  
特表2004-518527(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05H 1/26  
C23C 16/513  
H01L 21/3065  
H05H 1/42