

電子温度制御プラズマによるラジカルの単色化に関する研究

(課題番号 11305004)

平成 11 年度～平成 13 年度科学研究補助金 (基盤研究 (A) (2)) 研究成果報告書

平成 14 年 3 月

研究代表者 後藤 俊夫
(名古屋大学大学院工学研究科)

はしがき

本報告書は基盤研究(A)(2)「電子温度制御プラズマによるラジカルの単色化に関する研究」に関して平成11年度～13年度までの3年間に得られた研究成果をまとめたものである。本研究では、プロセスプラズマで重要な活性種密度が高い状態（ラジカル単色化）にプラズマを制御することを目的とし、種々のガスとプラズマ源（電子温度）とを組み合わせ真空紫外吸収分光法や赤外半導体レーザ吸収分光法を用いることで種々のプロセスプラズマにおいて重要な活性種の解明を目指した。また、ガスと電子温度の違うプラズマを組み合わせることにより、プロセスに重要な活性種の単色化を図った。これにより、ラジカル源開発、ダイヤモンドライクカーボン・ダイヤモンド・微結晶シリコン・シリコン窒化膜成膜プロセス及び低誘電率有機薄膜微細加工プロセスにおいてラジカルの単色化に関する重要な知見を得た。

研究組織

- 研究代表者： 後藤俊夫（名古屋大学大学院工学研究科 教授）
研究分担者： 堀 勝（名古屋大学大学院工学研究科 助教授）
研究分担者： 伊藤昌文（和歌山大学システム工学部 助教授）

研究経費

平成11年度	16,700千円
平成12年度	5,500千円
平成13年度	3,700千円
計	25,900千円

名古屋大学図書



20101226

研究発表

(1) 学会誌等

1. H. Ito, K. Teii, M. Ishikawa, M. Ito, M. Hori, T. Takeo, T. Kato, T. Goto,
Diamond deposition and behavior of atomic carbon species in a low pressure inductively coupled plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, Part1 (7B),4504-4507,1999.
2. M. Nakamura, M. Hori, T. Goto, M. Ito, N. Ishii
Spatial distribution of absolute CF_x radical densities and its formation mechanism in high-density fluorocarbon plasmas using novel system of single-path infrared laser absorption spectroscopy combined with laser-induced fluorescence spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 38, Part2 (12A), L1469-L1471, 2000.
3. K. Teii, H. Ito, M. Hori, T. Takeo, T. Goto
Kinetics and role of C, O, and OH in low-pressure nanocrystalline diamond growth, *J. Appl. Phys.* 87(9), 4572-4579, 2000.
4. S. Tada, S. Takashima, M. Ito, M. Hori, T. Goto, Y. Sakamoto
Measurement and control of absolute nitrogen atom density in an electron-beam-excited plasma using vacuum ultraviolet absorption spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 88(4), 1756-1759, 2000.
5. H. Ito, K. Teii, H. Funakoshi, M. Hori, T. Goto, M. Ito, T. Takeo
Loss kinetics of carbon atoms in low-pressure high density plasmas, *J. Appl. Phys.*, 88(8), 4537-4541, 2000.
6. K.Murata, Y.Mizutani, E.Iwasaka, S.Takashima, M.Hori, T.Goto, S.Samukawa and T.Tsukada
Growth of Preferentially Oriented Microcrystalline Silicon Film Using Pulse-Modulated Ultrahigh-Frequency Plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, Part2 (1A/B), L4-L6, 2001.
7. S. Takashima, M. Hori, T. Goto, and K. Yoneda
Behavior of hydrogen atoms in ultrahigh-frequency silane plasma, *J. Appl. Phys.*, 89, 9, 4727-4731, 2001.

8. K. Teii, M. Hori, and T. Goto
Dual-electrode biasing for controlling ion-to-atom flux ratio during ion-assisted deposition of diamond, *J. Appl. Phys.*, 89(9), 4714-4718, 2001.
9. H. Ohta, A. Nagashima, M. Hori, and T. Goto
Effect of ions and radicals on formation of silicon nitride gate dielectric films using plasma chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, 89(9), 5083-5087, 2001.
10. S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda
Development of vacuum ultraviolet absorption spectroscopy technique employing nitrogen molecule microdischarge hollow cathode lamp for absolute density measurements of nitrogen atoms in process plasmas, *J. Vac. Sci. & Technol.*, A19(2), 599-602, 2001.
11. H. Ohta, M. Hori, and T. Goto
Ultrathin fluorinated silicon nitride gate dielectric films formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition employing NH_3 and SiF_4 , *J. Appl. Phys.*, 90(4), 1955-1961, 2001.
12. M. Nakamura, M. Hori, T. Goto, M. Ito, and N. Ishii
Spatial distribution of the absolute densities of CF_x radicals in fluorocarbon plasmas determined from single-path infrared laser absorption and laser-induced fluorescence, *J. Appl. Phys.*, 90(2), 580-586, 2001.
13. 高島成剛、堀 勝、後藤俊夫
マイクロプラズマを光源に用いた真空紫外吸収分光法による原子密度計測、*真空*, 44(9), 802-807, 2001.
14. 堀 勝、後藤俊夫
赤外半導体レーザ吸収分光法による半導体プロセスモニタリング、*日本赤外線学会誌*, 11(1), 2-4, 2001.
15. M. Nakamura, M. Hori, T. Goto, M. Ito, and N. Ishii
Spatial distributions of the absolute CF and CF_2 radical densities in high-density plasma employing low global warming potential fluorocarbon gases and precursors for film formation, *J. Vac. Sci. & Technol.*, A19(5), 2134-2141, 2001.

16. S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, and K. Yoneda
Absolute concentration and loss kinetics of hydrogen atom in methane and hydrogen plasmas, *J. Appl. Phys.*, 90(11), 5497-5503, 2001.
17. H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto
Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N_2/H_2 and N_2/NH_3 plasmas, *J. Appl. Phys.*, 91(5), 2615-2621, 2001.
18. M. Ito, K. Kamiya, M. Hori, T. Goto
Subsurface reactions of silicon nitride in a highly selective etching process of silicon oxide over silicon nitride, *J. Appl. Phys.*, 91(5), 3452-3458, 2002.

(2) 口頭発表
国際会議

1. M. Ito, M. Nakamura, M. Hori, T. Goto
Spatial distribution measurements of absolute $CF_x(x=1-2)$ radical densities using single path infrared diode laser absorption spectroscopy and laser-induced fluorescence technique, *Bulletin of the American Physical Society, The 52nd Annual Gaseous Electronics Conference*, 44(4), 17, October, 1999, Norfolk, Virginia, U.S.A..
2. M. Ito, S. Sumiya, Y. Mizutani, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa, T. Tsukada
Diagnostics of ultra high frequency SiH_4/H_2 plasmas for synthesizing polycrystalline silicon thin film at low substrate temperatures, *Bulletin of the American Physical Society, The 52nd Annual Gaseous Electronics Conference*, 44(4), 54, October, 1999, Norfolk, Virginia, U.S.A..
3. H. Ohta, A. Nagashima, M. Ito, M. Hori, T. Goto
Control of ion bombardment and species for ultra low temperature formation of silicon nitride gate dielectric film using plasma chemical vapor deposition, *Proceedings of 1999 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 156-157, September, 1999, Tokyo, Japan.

4. K. Murata, M. Ito, M. Hori, T. Goto
Control of initial layer in low temperature and high deposition rate polycrystalline silicon film formation process, Digest of Papers 1999 International Microprocess and Nanotechnology Conference, 212-213, July, 1999, Yokohama, Japan.
5. M. Hori, H. Ohta, A. Nagashima, M. Ito, T. Goto
Ultra-low-temperature formation of silicon nitride gate dielectric films by novel plasma technique, Proceedings of 46th National Symposium of American Vacuum Society, 218, Oct., 1999, Seattle, Washington, U. S. A..
6. H. Ito, K. Teii, M. Ito, M. Hori, T. Takeo, T. Goto
Diamond formation using a low-pressure inductively coupled plasma, Proceedings of 46th National Symposium of American Vacuum Society, 54, Oct., 1999, Seattle, Washington, U. S. A..
7. M. Hori, H. Ohta, A. Nagashima, M. Ito, T. Goto
Ultra-low-temperature formation of silicon nitride gate dielectric films by novel plasma technique, Proceedings of 46th National Symposium of American Vacuum Society, 218, Oct., 1999, Seattle, Washington, U. S. A..
8. H. Ohta, M. Hori and T. Goto
Ultrathin Fluorinated Silicon Nitride Gate Dielectric Films Formed by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Employing NH_3 and SiF_4 , The 2000 International Conference on Solid State Devices and Materials, A-5-3, 180-181, Aug.29-31, 2000, Sendai, Japan.
9. K. Murata, Y. Mizutani, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa and T. Tsukada
Initial Growth Stage of Polycrystalline Silicon Films Formation Using UHF SiH_4/H_2 Plasma 5th Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology
13th Symposium on Plasma Science for Materials, Sep., 2000, Dalian, China.
10. H. Ohta, M. Hori and T. Goto
High-Quality Ultrathin Fluorinated Silicon Nitride Gate Dielectric Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Employing NH_3 and SiF_4
47th International Symposium American Vacuum Society, DI+EL+MS-WeA7, 159, Oct.2-6, 2000, Boston, U.S.A..

11. M.Nakamura, K.Tei, S.Takashima, M.Hori, T.Goto and N.Ishii
Correlation between Gas Phase and Substrate Surface on Fabrication of Low-k Films in ECR Plasma with G_4F_8 and Perfluorocarbon-Replacement Gases
53rd Annual Gaseous Electronics Conference, ETP57, 30, Oct.24-27, 2000, Houston, U.S.A..
12. S.Takshima, M.Hori, T.Goto and K.Yoneda
Studies on Absolute H Atom Density in Material PlasumaProcesses Using Vacuum Ultraviolet Absorption Spectrascopy Employing Microplasma
53rd Annual Gaseous Electronics Conference, QF2 2, 72, Oct.24-27, 2000, Houston, U.S.A..
13. H.Ito, K.Tei, H.Funakoshi, M.Hori, T.Goto, M.Ito and T.Takeo
Loss Kinetics of Carbon Atoms in Diamond Depositon Employing Low-Pressure Inductively Coupled Plasma
53rd Annual Gaseous Electronics Conference, MR2 5, 65, Oct.24-27, 2000, Houston, U.S.A..
14. M.Nakamura, M.Hori, H.Ito and T.Goto
Measurement of Spatial Distribution of Radicals and Formation of Low-k Films Employing ECR Plasma CVD
2nd International Workshop on Development of Thin Films for Future ULSI's and Noano-Scale Process Intergration, P-21, 243-246, Nov.19-24, 2000, Ise-Shima, Japan.
15. H.Ohta, M.Hori and T.Goto
High-Quality Ultrathin Fluorinated Silicon Nitride Gate Dielectric Films Formed by PECVD Employing NH_3 and SIF_4
2nd International Workshop on Development of Thin Films for Future ULSI's and Noano-Scale Process Intergration, P-18, 231-234, Nov.19-24, 2000, Ise-SHima, Japan.
16. M.Hori, S.Senda, M.Ito and T.Goto
Etching Mechanism of Silicon Oxide over Silicon Nitride in ECR C_4F_8 Plasma Employing in-situ FT-IR RAS and in-situ XPS
2nd International Workshop on Development of Thin Films for Future ULSI's and Noano-Scale Process Intergration, P-23, 251, Nov.19-24, 2000, Ise-Shima, Japan.

17. T.Goto and M.Hori (Invited)
Surface Reaction for Low Temperature Formation of Ultrathin Silicon Nitride Gate Dielectric Film Employing Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
Proceedings of International Workshop on Basic Aspect of Non-equilibrium Plasmas Interacting with Surface (BANPIS), O2-2, 9-10, Jan.28-30, 2000, Nagasaki, Japan.

18. M.Hori, M.Nakamura, M.Ito and T.Goto (Invited)
Behaviors of $CF_x(x=1-3)$ Radicals and Polymeric Species in High-Density Fluorocarbon Plasmas
3rd International Workshop on Fluorocarbon Plasma, Sarcenas, France.

19. S.Tada, S.Takashima, M. Hori, M. Ito, S. Den, Y. Sakamoto, T. Goto
Nitrogen Atoms in a Compact Electron Beam Excited Plasma
Proceedings of XV th Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, 390-391, Aug., 2000, Miskolc-Lillafured, Hungary.

20. M.Hori, S.Takashima, S.Tada, A.Kono, T.Goto
Absolute Density Measurement of Hydrogen and Nitrogen Atoms in High Density Reactive Plasma Using Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Employing a Microcharge Hollow-Cathode Lamp
Proceedings of XV th Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, 322-323, Aug., 2000, Miskolc-Lillafured, Hungary.

21. K.Tei, H.Funakoshi, H.Ito, M.Hori, T.Takeo, T.Goto
Depression of Pressure Limit of Diamond Growth in an Inductively Coupled Plasma
The 2000 Fall Materials Research Society Meeting, Boston, U.S.A.

22. S. Tada, S. Takashima, M. Ito, M. Hamagaki, M. Hori, T. Goto
Deposition of DLC films using multi-hole-grid electron-beam excited plasma,
Proceedings of XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 18a45,
July 18, 2001, Nagoya, Japan.

23. E. Iwasaka, Y. Mizutani, M. Matsutani, K. Murata, S. Takashima, M. Hori, T. Goto
Formation of Preferentially Oriented Microcrystalline Silicon Thin Films in Pulse modulated UHF plasma CVD, Proceedings of XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 18a12, July 18, 2001, Nagoya, JAPAN.
24. Y. Mizutani, E. Iwasaka, M. Matsutani, K. Murata, S. Takashima, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa, T. Tsukada
Kinetics of Hydrogen Atoms in UHF SiH₄/H₂ Plasma for High Microcrystalline Silicon Thin Films Formation, Proceedings of XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 18a16, July 18, 2001, Nagoya, JAPAN.
25. M. Matsutani, E. Iwasaka, Y. Mizutani, K. Murata, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa, T. Tsukada
Surface Reaction Probability of Precursors for Microcrystalline Silicon Films in UHF SiH₄/H₂ plasma CVD, Proceedings of XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 18a20, July 18, 2001, Nagoya, JAPAN.
26. H. Funakoshi, K. Teii, S. Takashima, H. Ito, M. Hori, T. Takeo, T. Goto
Control of Ion and Radical Fluxes in the Limitation of Low-Pressure Diamond Formation, Proceedings of XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 2, 33-34, July 18, 2001, Nagoya, Japan.
27. M. Hori, K. Teii, H. Funakoshi, H. Ito*, T. Takeo, T. Goto
Initial Growth Process of Diamond Formation in Low-Pressure Inductively Coupled Plasma, Proceedings of XXV International Conference Phenomena in Ionized Gases, 2, 103-104, July 18, 2001, Nagoya, Japan.
28. H. Ito, H. Funakoshi, K. Teii, M. Ito, M. Hori, T. Takeo, T. Goto
Microcrystalline Diamond Film Formation in Low-Pressure Inductively Coupled Plasma using di-t-Alkyl Peroxide, Proceedings of XXV International Conference Phenomena in Ionized Gases, 2, 143-144, July 18, 2001, Nagoya, Japan.

29. Masaru Hori (Invited)
Synthesis of Highly Oriented Microcrystalline Silicon Films in Pulse-Time-Modulated Ultrahigh-Frequency Silane Plasmas, The 54th Annual Gaseous Electronics Conference, KW1 1, October 9-12, 2001, Penn State University University Park, Pennsylvania, U.S.A.
30. H. Nagai, S. Takashima, T. Tanaka, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto
Behavior of N, H Radicals and Etching of Organic Low-k Film Employing N₂/H₂ and N₂/NH₃ plasmas, XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 17a88, July 17, 2001, Nagoya, JAPAN.
31. H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto
Organic Low-k Film Etching in Inductively Coupled Plasma Employing N₂/H₂ and N₂/NH₃ Gases, American Vacuum Society 48th International Symposium, Oct 29-Nor 2, 2001. San Francisco, U.S.A..
32. H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto
Radical Reaction Mechanism of Organic Low-k Film etching Employing N-H Plasmas, Frontiers of Surface Engineering 2001, the 6th Asian Surface Finishing Forum, The 5th Asia-Pacific Interfinish Congress, Third Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, The 4th Japan-Korea Symposium on Plasma and Thin Technology D4-21, 357, Oct 29-Nor 2, 2001, Nagoya, JAPAN.
33. H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto
Etching of Organic Low-k Film in ICP and UHF Plasma Employing N₂/H₂ and N₂/NH₃ Gases, 2001 Internatinal Dry Process Symposium, VI-6, Nov 9-10, 2001, Tokyo, JAPAN.

国内会議

50 件

研究成果

1. 研究の目的と概要

21世紀を担う高度情報通信、環境・省エネルギー産業を実現する電子デバイスの製造技術として、プラズマを利用した機能性薄膜形成やエッチングは最も重要なプロセス技術である。このプラズマでは、ラジカルが薄膜形成やエッチングの表面反応を支配しているため、ラジカルの組成や密度を制御することが強く望まれている。

我々は、これまで、赤外半導体レーザ吸収分光法によるラジカルのその場計測法を開発し、シリコン系では SiH_3 、酸化シリコン膜のエッチングでは CF_2 、炭素系薄膜では CH_3 が重要な役割を果たしていることを解明してきた。次世代のプラズマプロセスでは、これらの重要なラジカル種の密度を高くすることが望まれている。プラズマ中のラジカルは、主として原料ガスの種類とプラズマ中の電子温度・電子密度によって決定されるガスの解離過程から生成される。

本研究では、デバイスプロセスで用いられるシラン系ガス、フルオロカーボン系ガス、炭化水素系ガス、窒化ガス等を用いたプラズマにおいて、電子温度を直接制御したり、種々のプラズマ源を組み合わせたりすることで電子温度・電子密度を変化させ、種々のガス構造に対するラジカルの生成過程とプロセスを制御するのに重要なラジカルの解明及び各種プロセスへの応用を目的とした。

まず、電子ビーム励起プラズマ (EBEP) により、極低圧条件において窒素プラズマを生成し、EBEP の励起電子ビームの電流および加速電圧を制御してプラズマ密度ならびに窒素ラジカルの絶対密度の関係について調査を行い、窒素ラジカル密度の直接制御が可能であり、極低圧下での高密度窒素ラジカル源として非常に有効であることが明らかとなった。さらに、磁気記憶媒体デバイス製造プロセスへの EBEP の応用を目指し、多孔グリッドを用いた小型の EBEP を開発し、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) の成膜プロセスやガラス基板の表面クリーニングプロセスへの応用を図り、ポリマー成分の少ない特性の DLC の CVD 成膜を電氣的に浮いたディスク基板の両面に行うことに成功した。これらの成果に関しては、第2章から第4章で詳細を述べる。

また、ダイヤモンドプロセスにおいては CH_3 、 H 、 OH ラジカル等を C ラジカルに対して密度を増やす (単色化する) ことと、イオンに対する中性ラジカルの比を制御することで 1.3Pa という低圧力においてナノ結晶ダイヤモンドの合成にはじめて成功した。

微結晶シリコンプロセスにおいては、UHF 帯 (500MHz) のシラン/水素プラズマにおいて、0.5eV の低電子温度を実現し、プラズマをパルス変調することによって H ラジカルに対する Si ラジカルの比 (Si/H) が精密に制御できることを

見出した。また、Si/H 比の制御と SiH₃/H 比の制御により、微結晶シリコン膜の結晶化率と結晶配向性の両者を制御できることを見出した。これにより、結晶化率 94%で (111) あるいは (220) 配向を有する多結晶シリコン薄膜を合成することに成功した。

さらに、低誘電率有機薄膜は超大規模集積 (ULSI) 回路において信号遅延を低減する有望な層間絶縁膜として注目されているが、その微細加工プロセスプラズマによる低誘電率有機薄膜のエッチングメカニズムの解明と制御が求められている。500MHz の UHF 帯プラズマを用いることにより従来の 13.56MHz のプラズマに対して N₂/H₂/NH₃ プラズマ中で N ラジカル密度を飛躍的に増加できることを見出し、この単色化ラジカルプロセスを用いることにより低誘電率有機薄膜の異方性極微細加工を実現した。

これらダイヤモンドプロセス、微結晶シリコンプロセス、低誘電率有機薄膜微細加工プロセスの研究成果の詳細は、第 5 章に添付した論文に記述されている。

以上、3 年間の本研究をとおして、窒素ラジカル源開発、DLC・ダイヤモンド/微結晶シリコン・低誘電率有機薄膜微細加工プロセスにおいてガスとプラズマ源等を組み合わせることでプロセス上重要なラジカル密度の比率を制御して単色に近づけることによりプロセスの制御が可能なることを明らかとし、当初の計画をほぼ達成することができた。

2. EBEP を用いた極低圧における窒素プラズマの生成と窒素ラジカルの絶対密度の測定

2.1 はじめに

窒素原子は光エレクトロニクスデバイス、磁気デバイスや ULSI などの分野で窒化物材料の合成で重要な役割をしている。近年、Ⅲ-V 属窒化物半導体のような高品質の窒化物はプラズマ源支援の分子線エピタキシー (MBE) によって低圧で合成することに成功した。^{1), 2)} プラズマ支援の MBE の場合、 10^{-2} Pa 以下の圧力で動作可能であり、低エネルギーの窒素原子が高密度で生成可能であることが求められる。一般的に窒素分子は高い結合エネルギーを持つため、窒素分子の高い解離効率を達成することは困難である。³⁾ それゆえ、超低圧下で高密度の窒素原子を生成するプラズマ源が強く求められている。また、プロセスの均一性およびデバイスダメージを避けるためにプラズマパラメータの制御性と安定性も要求される。

現在まで、材料プロセスのために窒素原子を生成する多くのプラズマ源が開発されてきた。Higgins ら⁴⁾ は永久磁石を用いたマイクロ波プラズマによってコンパクトな窒素原子源を開発し、0.4 Pa において窒素分子の高解離効率を達成した。しかしながら、この研究では窒素原子の絶対密度は間接的に窒素ガスの圧力帰ることによってのみ評価されており、窒素原子の絶対密度は正確に測定されていなかった。高い解離効率を持つ新規プラズマ源を開発するためには、窒素原子の絶対密度を測定し、測定した窒素原子密度を基にプラズマ源の特性を評価することが不可欠である。Bishop ら⁵⁾ はシリコン窒化膜を堆積するために電子ビームを用いた手法を報告した。この研究では、冷陰極を用いたグロー放電電子銃が使われ、冷陰極は主にイオン衝撃により維持されるため十分な電子電流を確保するためには、1 Pa 以上の圧力で kV 以上の放電電圧を必要とする。

一方、本研究で用いられた EBEP システムは低圧条件下で低電子エネルギーの大電流の電子ビームを発生させることができる。⁶⁾ イオン化と解離に対して十分なエネルギーを持つ大電流の電子ビームが直接プラズマ生成領域に導入されるので、EBEP は超低圧下においても安定したプラズマを維持することが可能である。さらに、電子ビームの電流量とエネルギーを独立に制御できるので、プラズマ中の分子の解離とイオン化を精密に制御でき、ガスを代えることで書房のラジカルの密度を飛躍的に増加させるラジカルの単色化が大きい期待できる。

本章では、低圧領域で電子ビーム電流と加速電圧を制御することにより窒素ガスを用いた場合の窒素原子密度と電子密度等の関係について調べた結果を述べる。窒素原子の絶対密度は我々が開発した真空紫外吸収分光法により評価した。

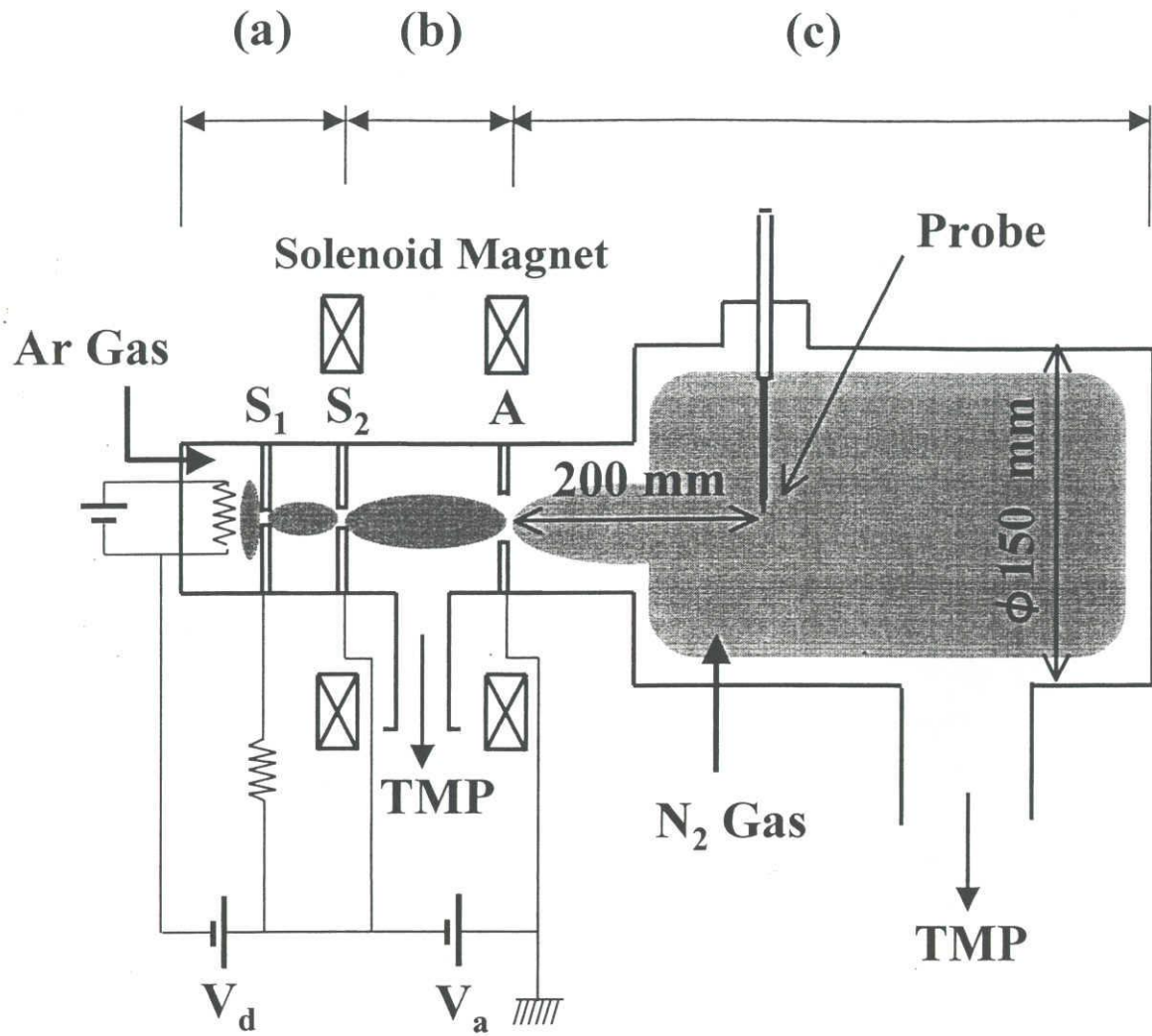
7), 8) 電子密度は Langmuir プローブ法により評価した。

2.2 EBEP システムと実験装置

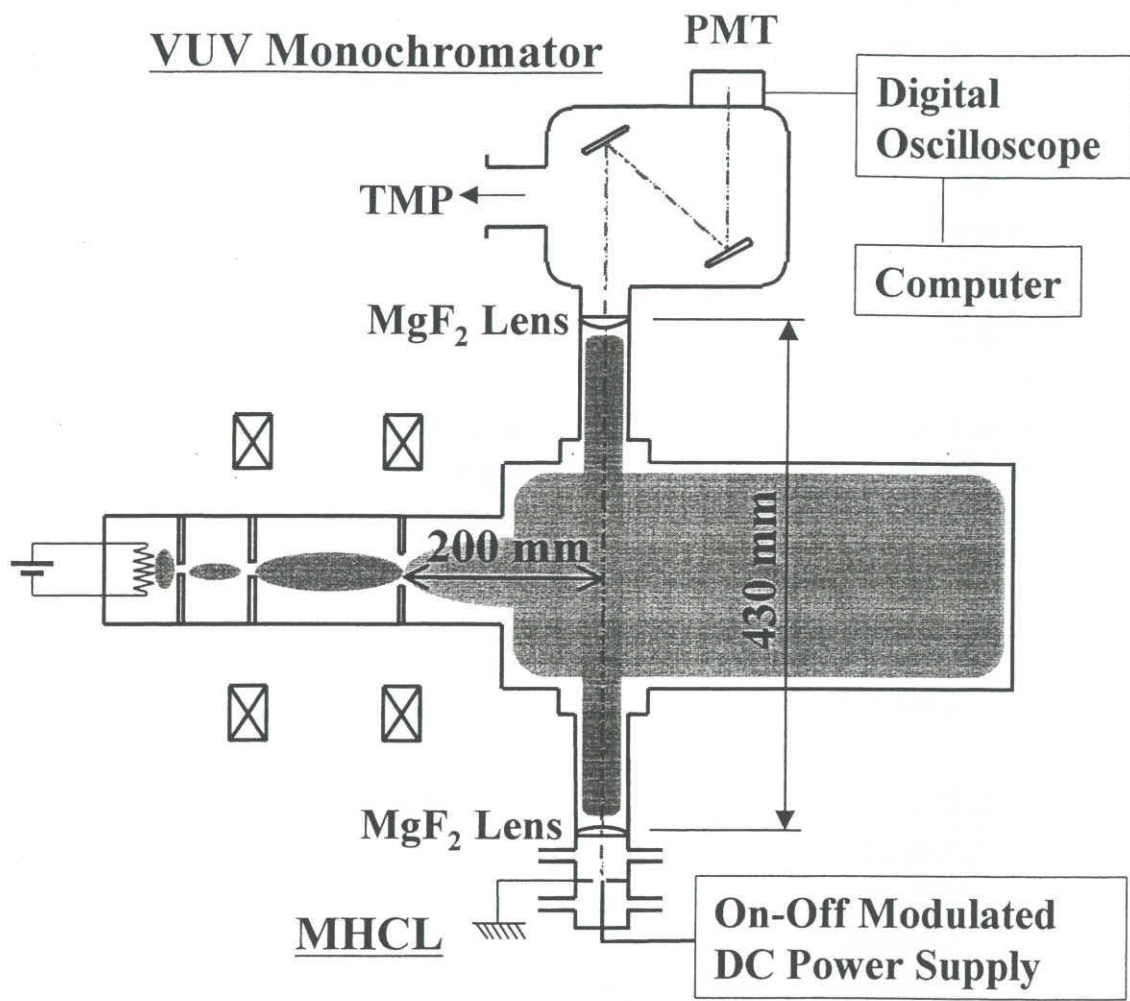
図 2.1 に実験装置を示す。EBEP は (a) プラズマカソード領域、(b) 電子加速領域、(c) EBEP 領域の 3 つの部分から成り立っている。プラズマカソード領域では、DC 放電プラズマが生成される。プラズマカソード領域で生成された電子は加速電圧 V_a によって加速され、ソレノイド電磁石によってできた磁場に沿って EBEP 領域に導入される。電極 S_1 , S_2 と A の開口の直径はそれぞれ 5, 8, 15mm である。Ar ガスがプラズマカソード領域に導入され、電子加速領域に配置された作動排気装置により真空引きされている。EBEP 領域のチャンバは直径 150mm, 長さ 500mm のステンレスでできている。窒素ガスはこの EBEP 領域のチャンバに導入され、もう一つのターボ分子ポンプにより真空引きされている。EBEP 領域での真空到達度は 5×10^{-4} Pa で、電子ビーム加速領域から EBEP 領域に流れ込む Ar の分圧は 3×10^{-3} Pa であった。EBEP 領域での動作圧力は窒素ガス流量 7, 14, 28, 56 sccm のときそれぞれ 5×10^{-2} , 0.1, 0.2, 0.4 Pa となるように設定した。電子密度を測定するため、Langmuir シングルプローブが EBEP 領域の中心で、電子ビーム加速領域の電極 A からの距離 200mm の位置に設置した。本実験では電子密度はプローブの電子飽和電流から測定した。プローブに直接流入する電子ビーム電流は本研究での実験条件では電子飽和電流より本質的に少ないので、測定された電子密度は電子ビームによって大きくは影響されなかった。

図 2.2 に我々が開発した N_2 マイクロホロカソードランプ (N_2 -MHCL) を用いた真空紫外吸収分光 (VUVAS) システムを EBEP 装置に組み込んだ窒素原子密度測定用の実験装置を示す。真空紫外分光器 (ARC VM-502) と N_2 -MHCL は EBEP チャンバに対して図のように対称な位置に配置されている。窒素原子密度測定のため窒素原子の $^4P_{5/2}$ - $^4S_{3/2}$ 遷移の 119.95nm と $^4P_{1/2}$ - $^4S_{3/2}$ 遷移の 120.71nm の真空紫外のラインを用いた。 N_2 -MHCL からの紫外光は 10Hz の On-Off 変調がかけられ、 MgF_2 レンズにより平行にされ、チャンバを横切ってもう一つの MgF_2 レンズで真空紫外分光器に集光される。集光された光はシリケートシンチレータにより可視光に変換されて電子増倍管 (PMT) により検出されデジタルオシロスコープで記録される。詳細については参考文献 7 に記されている。

本実験では、 N_2 -MHCL の上記遷移の発光プロファイルはローレンツ幅とドップラー幅の比が 1.1 のフォークトプロファイルとして仮定した。⁸⁾ EBEP の吸収ラインプロファイルは EBEP で生成された窒素原子は分子とチャンバ壁との衝突で十分緩和されているので、300K のガウシアンプロファイルと仮定した。このような過程の基に吸収強度を得ることによって EBEP の窒素原子の絶対密度を算出することができる。⁹⁾



⊗ 2.1 Schematic diagram of EBEP system: (a) plasma cathode region; (b) electron acceleration region; and (c) EBEP region.



⊠ 2.2 Schematic diagram of VUVAS employing the MHCL with the EBEP system.

2.3 N₂-EBEP における窒素原子の絶対密度と電子密度の測定

窒素ガス圧力 5×10^{-2} Pa で EBEP 電子ビーム電流を変化させたとき窒素原子密度と電子密度を測定した結果を図 2.3 に示す。電子ビームの加速電圧は 120V 一定とした。窒素原子密度は電子ビーム電流 4A で $1.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ から 10A で $6.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ まで電子ビーム電流を増加させるにつれて単調に増加した。

窒素分子の解離率は圧力 5×10^{-2} Pa で電子ビーム電流 10A において 4.9% に到達した。4A から 10A まで増加させるにつれて電子密度も $4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ から $8.1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ まで増加した。これから見積もられるイオン化率は 10A のとき 0.65% になった。

図 2.4 に電子ビーム加速電圧を変化させたときの窒素原子密度と電子密度の変化を示す。窒素ガスの圧力は図 2.3 と同様 5×10^{-2} Pa とした。電子ビーム電流は 6A 一定とした。加速電圧を 60V から 120V まで増加させるにつれて窒素原子密度は $1.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ から $3.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ まで増加した。電子密度は $4.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ から $5.1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ までわずかに増加した。EBEP の加速電圧による窒素原子密度と電子密度の変化は窒素分子の解離と電離の断面積によって説明することができる。電子衝突による窒素分子の解離断面積は 30eV の電子エネルギーの閾値から急激に増加して 100eV まで徐々に増加している。¹⁰⁾⁻¹²⁾ 一方、窒素分子の電離断面積は 50eV 付近の極大の閾値から 100eV まではほぼ一定である。¹³⁾ 我々の実験では EBEP の電子ビーム成分のエネルギー領域は加速電圧に対応する 60eV から 120eV までであると考えられる。それゆえ、60V から 120V まで加速電圧を変化させたとき電子密度の変化は窒素原子密度の変化と比較して少なかったことは、これらの断面積の違いとよく一致している。

これらの結果から低圧力下で十分な窒素原子密度と電子密度を得るために 100V の電子ビーム加速電圧は十分であることが分かる。散乱された電子による合成材料のダメージを避けるためにはより低い加速電圧を選ぶほうがよい。そのような場合には、プロセスのために十分な窒素原子密度や電子密度は加速電圧を上げる代わりに電子ビーム電流を増加させることによって実現可能である。このように EBEP は、ラジカル比率はほぼ一定で密度を増加させることがかろうであり、プロセスで重要なラジカルの密度を飛躍的に増加させるラジカルの単色化が容易な装置であることが分かる。

図 2.5 は窒素原子密度と電子密度の圧力依存性を示す。電子ビーム電流と加速電圧はそれぞれ 10A と 120V 一定としている。窒素原子密度は 0.4Pa で $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ まで増加した。そのときの電子密度は $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ であった。これから算出される解離率と電離率はそれぞれ 2.0% と 0.51% であった。圧力が 5×10^{-2} Pa のときの解離率と電離率はそれぞれ 4.9% と 0.65% であったことから、圧力が上がるにつれて解離率と電離率双方とも減少していることがわかる。これは圧力が

高くなるにつれて電子ビームが分子と衝突により散乱され、チャンバ壁に電子があたってロスが増加することによるものと考えられる。

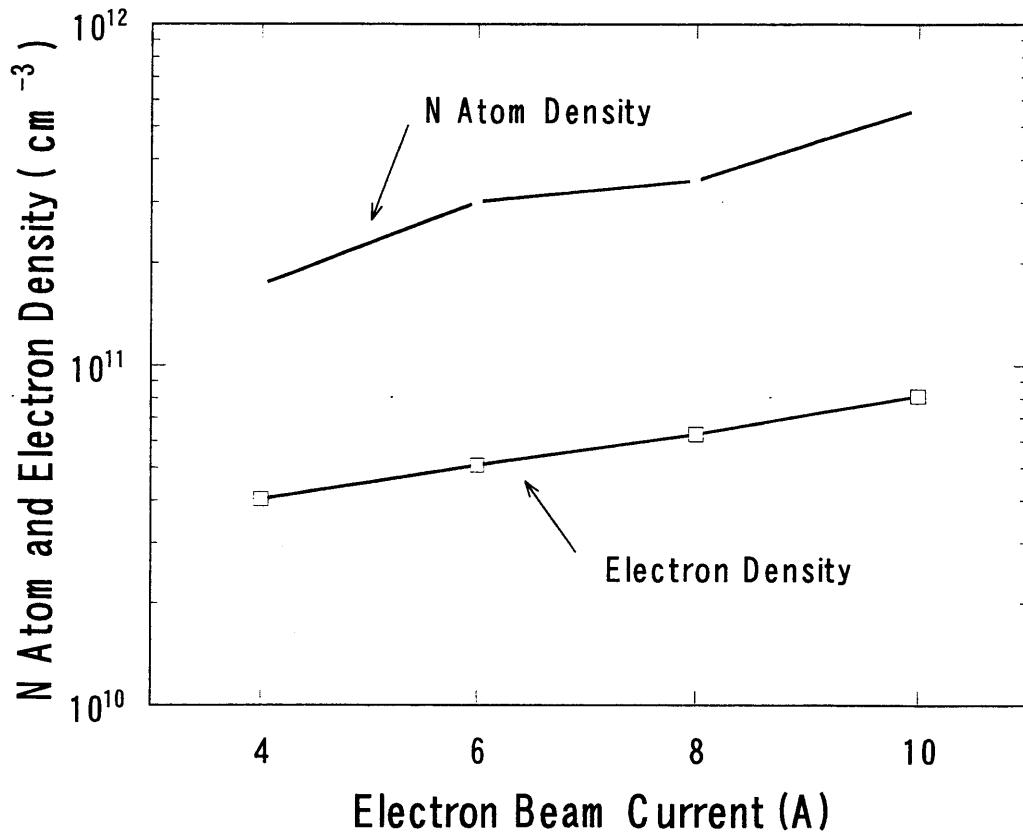
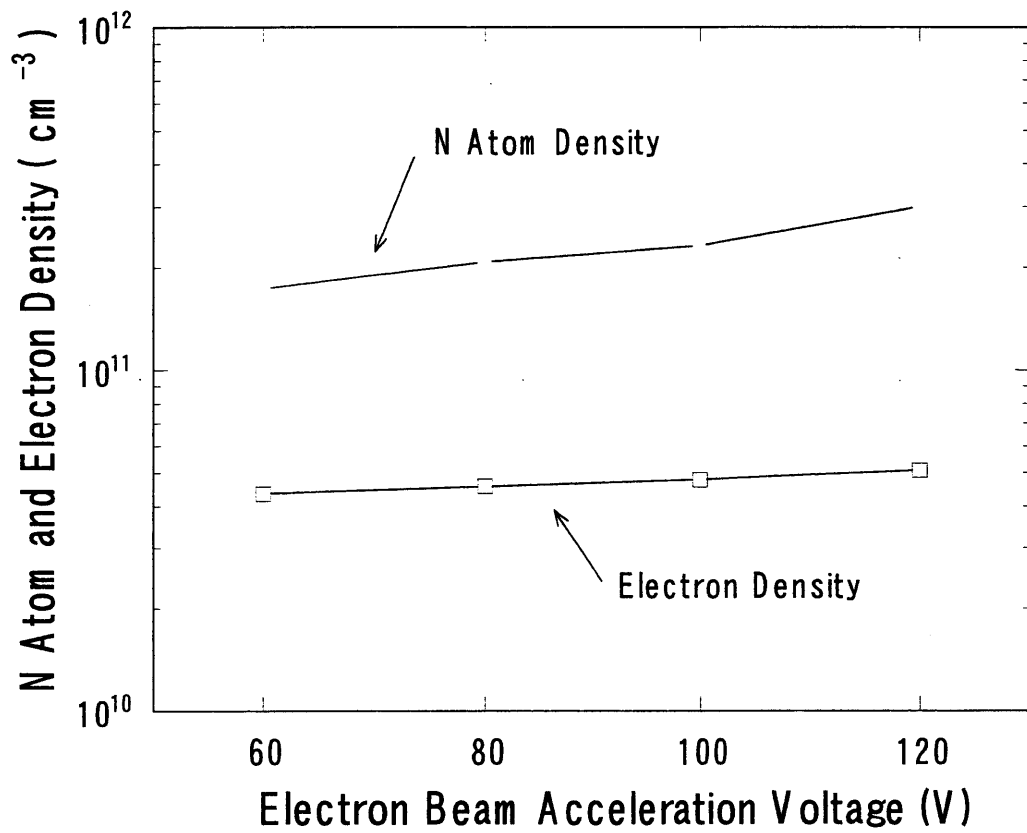
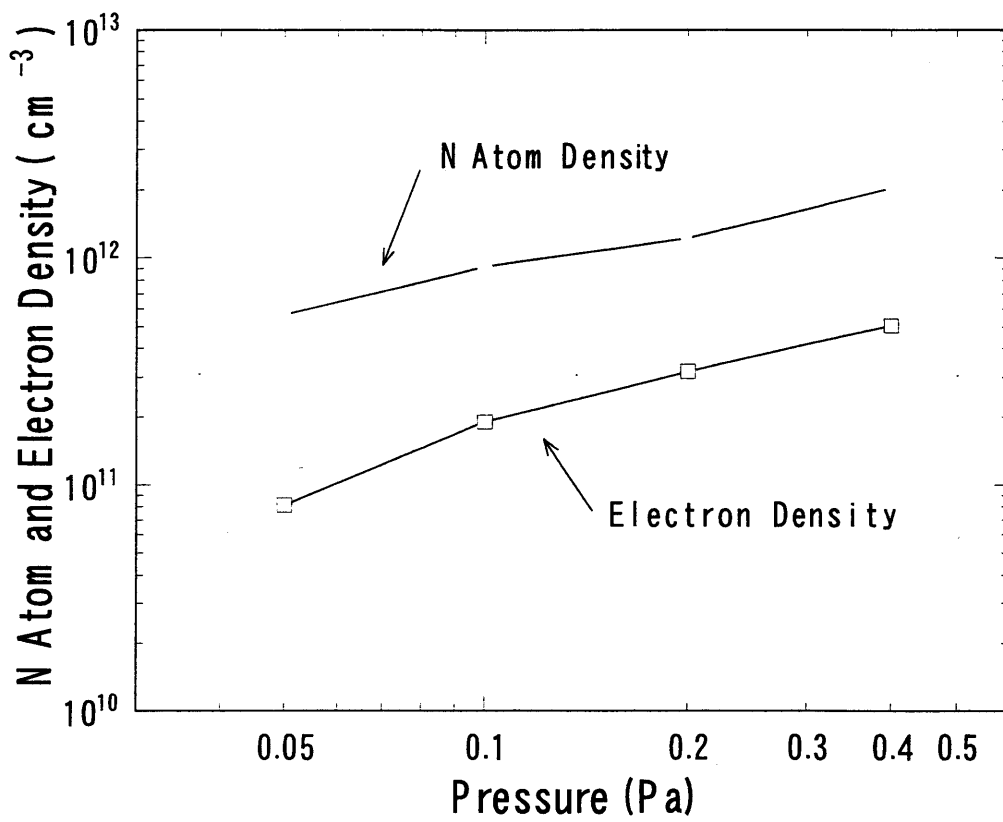


図 2.3 Dependence of N atom density and electron density on electron-beam current.



⊠ 2.4 Dependence of N atom density and electron density on electron-beam acceleration voltage.



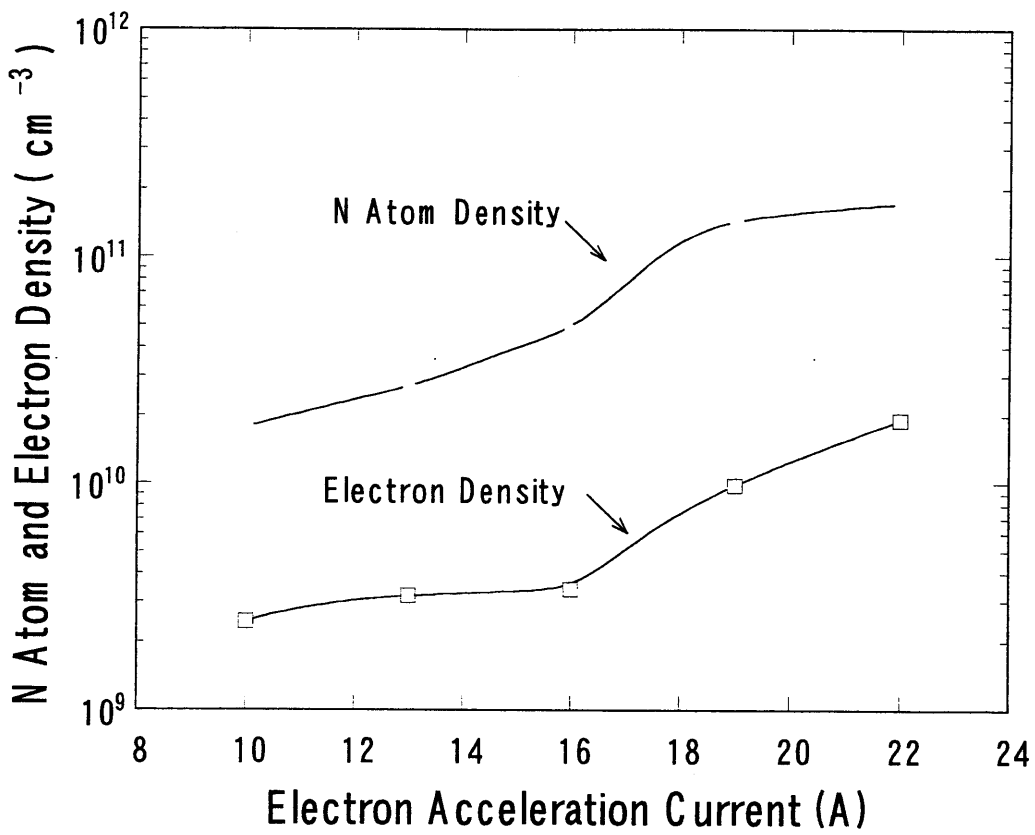
⊠ 2.5 Dependence of N atom density and electron density on N pressure.

2.4 超低圧 (9×10^{-3} Pa) 下での EBEP による窒素原子密度の振る舞い

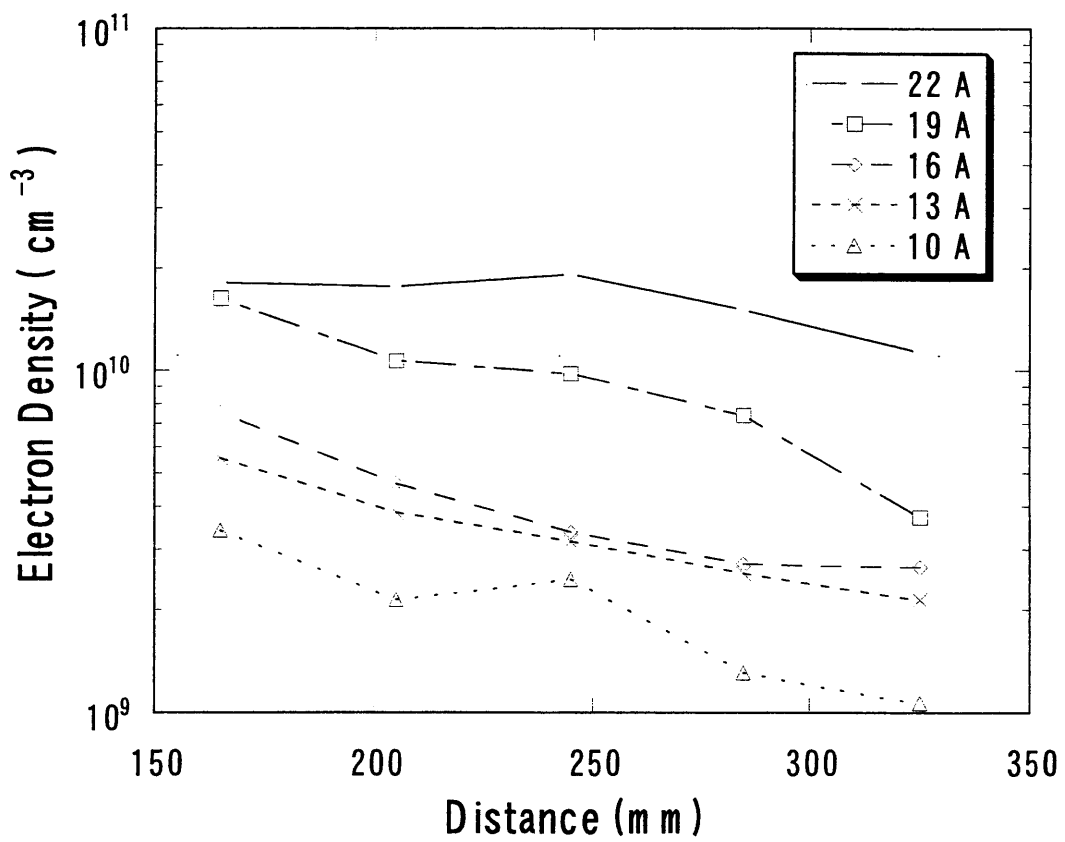
9×10^{-3} Pa の超低圧下で EBEP システムを動作させるため、電極 A (最終電極、図 2.1 参照) の開口半径を 15mm から 10mm へと変更した。これにより EBEP 領域での真空到達度は 5×10^{-4} Pa で、電子加速領域から EBEP 領域へ流入する Ar の分圧は 1.5×10^{-3} Pa まで下げることが成功した。窒素ガス 1sccm を流したとき、EBEP 領域での圧力が 9×10^{-3} Pa となるように設定した。EBEP 領域内での電子ビーム軸方向の電子密度分布を測定するため、電子ビームの軸に沿って Langmuir シングルプローブが動けるようにした。また、EBEP の電子ビームプロファイルを評価するために、電子ビーム軸に対して垂直に動作できる平板プローブを EBEP の電極 A から 245mm の位置に設置した。

図 2.6 に窒素ガス圧力 9×10^{-3} Pa での電子ビーム加速電圧を変化させたときの窒素原子密度と電子密度を示す。図 2.6 の電子密度は VUVAS の光軸と同じ位置でのチャンバ中心で測定された。前節から低圧で EBEP により高い窒素原子密度を得るのに加速電圧は 100V で十分であった。そのため、この実験では電子ビーム加速電圧は 100V 一定とした。窒素原子密度は電子ビーム加速電流とともに増加し、22A のとき $1.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ となり、電子密度も $1.9 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ に達した。これから、解離率と電離率は 7.2% と 0.8% となった。窒素原子密度と電子密度双方とも電子ビーム加速電流が 16A のところで急激に増加する傾向を示した。図 2.7 には、異なった電子ビーム加速電流に対して EBEP システムの電極 A からの距離の関数として電子密度をプロットした。これから、EBEP 領域のすべての位置で電子密度が電流 16A で急激に増加していることが分かる。この急激な変化は、EBEP 領域に実際に注入される電子ビーム電流の変化によるものと考えられる。

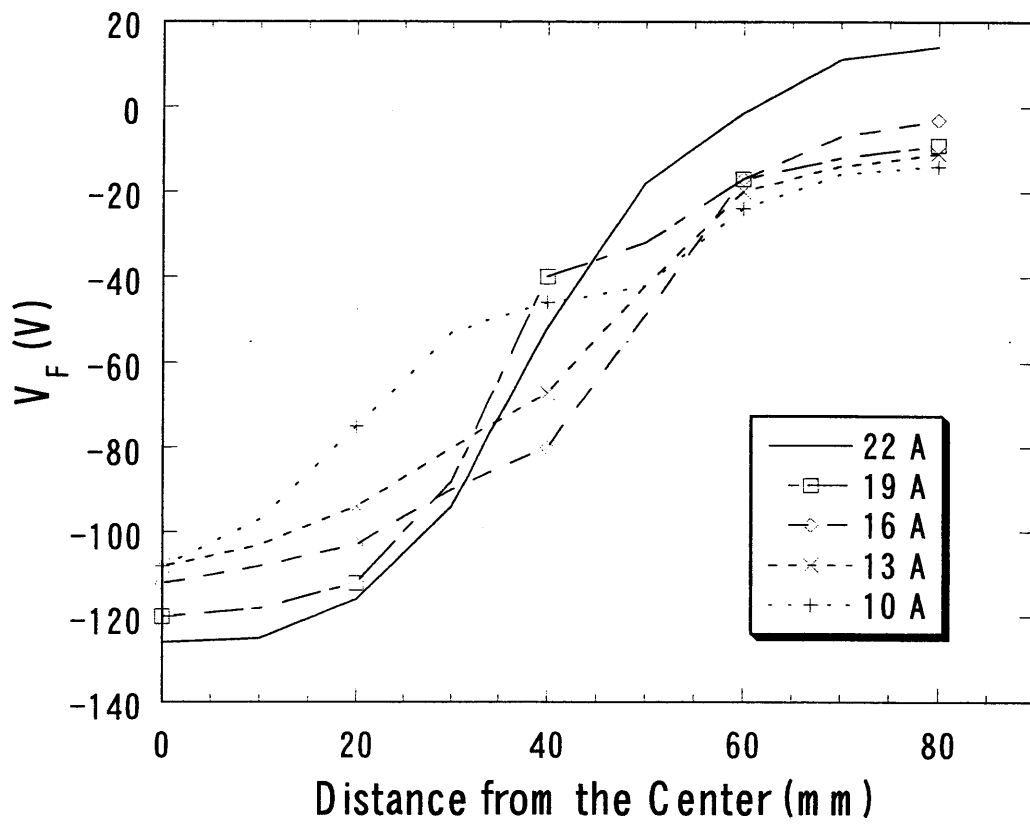
この理由を明確にするため、EBEP 領域での電子ビームプロファイルを電子ビーム軸方向に垂直に向けて設置した平板プローブにより測定した。その平板プローブにより決定される浮動電位 (V_f) はプローブ表面に流れ込む高エネルギー電子の量に対応する。EBEP 領域における V_f の半径方向の分布は EBEP システムから出てくる電子ビーム成分の分布に対応する。この測定結果を図 2.8 に示す。 V_f の分布のプロファイルは電子ビーム加速電流が増えるにつれて急峻になっている。特に、プロファイルの変化は 16A から 19A で顕著である。これらの結果は電子ビーム成分がよく収束されており、19A から 22A の領域で EBEP 領域に効率よく導入されていることを示している。プラズマ密度を減少するに従い、電子の空間電荷効果により、EBEP 領域に電子ビームを導入することが難しくなる。そのため、上記結果は、EBEP システムから引き出される電子ビームプロファイルの最適化がこのような超低圧下においてさらに低い電子加速電流で電子密度と窒素原子密度をより高くするための一つの解になることを示している。



☒ 2.6 Dependence of N atom density and electron density on electron acceleration current at pressure of 9×10^{-3} Pa.



⊠ 2.7 Axial profiles of plasma densities at various electro acceleration currents. 0 mm is the position of the electrode A.



⊠ 2.8 Radial profiles of floating potentials at various electro acceleration currents. 0 mm is the center position of the chamber and 75 mm is the position of the chamber wall.

2.5 まとめ

窒素ガスを用いた EBEP において窒素原子の絶対密度を VUVAS により調べた。プラズマの特性評価は Langmuir シングルプローブを用いて行った。窒素ガス圧力 $5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 、電子ビーム電流 10A 電子ビーム加速電圧 120V においてプラズマチャンバ内の電子密度が $8 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ という条件で、窒素原子密度は $6 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ であった。この結果は窒素分子の 4.9% が解離されていることを示している。それゆえ、 $5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ という低圧条件下でさえ窒素分子の高い解離効率が達成されており、電子ビーム電流と電子ビーム加速電圧を変えることにより、EBEP は窒素原子密度を精密に制御可能であることを示している。

さらに、 $9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ という超低圧力下において EBEP の窒素原子の絶対密度の振る舞いを調べた。電子ビームプロファイルは Langmuir シングルプローブと平板プローブを用いて調べられた。電子加速電流 22A において加速電圧 100V において電子密度が $1.8 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ となり、プラズマチャンバ内の窒素原子の絶対密度は $1.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 、解離率は 7.2% と見積もられた。このように $9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ という超低圧力下においてでさえ、窒素分子の高い解離効率が達成でき、窒素原子密度を電子ビーム加速電流を変えることで制御できることが明らかとなった。それゆえ、EBEP は超低圧下で動作する単色窒素原子（ラジカル）源、たとえば MBE システム用の窒素ラジカル源として大変有望である。

第 2 章の参考文献

- [1] T. D. Moustakas, T. Lei, and R. J. Molnar, *Phys.*, B 185, 36, (1993).
- [2] S. H. Cho, H. Sakamoto, K. Akimoto, Y. Okada, and M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, L236, (1995).
- [3] Y. Wang, R. J. Van Brunt and J. K. Olthoff, *J. Appl. Phys.*, 83 (2), 703, (1998).
- [4] D. P. Higgins, R. W. McCullough, J. Geddes, M. Schlapp, J. Woolsey, E. Salzborn, and H. B. Gilbody, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 103, 508, (1995).
- [5] D. C. Bishop, C. A. Emery, J. J. Rocca, L. R. Thomson, H. Zarnani, and G. J. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, 44, 598, (1984).
- [6] T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi, and S. Namba, *J. Vac. Sci. & Technol.*, B 5, 366, (1987).
- [7] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3929, (1999).
- [8] S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda, in *Proceedings of the 17th Symposium on Plasma Processing*, published by Division of Plasma Electronics, The Japan Society of Applied Physics, 117, (Nagasaki Brick Hall, Nagasaki, Japan, 2000).
- [9] A. C. G. Mitchell and M.W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1971).
- [10] H. F. Winters, *J. Chem. Phys.*, 44, 1472, (1966).
- [11] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakamoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nichimura, and T. Takayanagi, *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 15 (3), 985, (1986).
- [12] P. C. Cosby, *J. Chem. Phys.*, 98 (12), 9544, (1993).
- [13] D. Rapp and P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.*, 43, 1464, (1965).

3. コンパクト EBEP 源を用いた低圧窒素プラズマ中の窒素原子の振る舞い

3.1 はじめに

低圧で動作する高密度プラズマプロセスは様々なデバイスを加工するとき薄膜堆積や表面改質などに広く用いられている。高精度、高信頼性でそのようなプロセスを行うためには、ラジカル、電子密度や電子温度の制御は非常に重要となる。EBEP 源は電子ビーム電流とエネルギーを独立に制御できるので、高精度で信頼性の高いプロセスが期待できる。¹⁾⁻³⁾ 特に、窒素分子の高解離率の達成は窒素分子の高い結合エネルギーのため困難であるので、低圧で高い窒素原子密度が得られるラジカル源が強く求められている。第 2 章では、 9×10^{-3} Pa という超低圧で動作する EBEP 内での窒素原子密度と電子密度を調べた結果、電離と解離に十分なエネルギーをもつ電子ビームの電流を増やすことで、窒素原子密度と電子密度が増加することが分かった。この結果は、EBEP が超低圧下で動作可能な窒素ラジカル源として有用であることを示している。しかしながら、第 2 章で用いた EBEP 源は差動排気系と電磁石を有する大きなシステムであり、ラジカル源としてサイズを小さくすることは非常に難しい。そこで、様々な用途に EBEP 源を利用するためには、差動排気系と電磁石を必要としないコンパクトなシステムとすることが必要である。多孔グリッドを用いたコンパクト EBEP 源のコンセプトは浜垣らによって提案された。⁵⁾

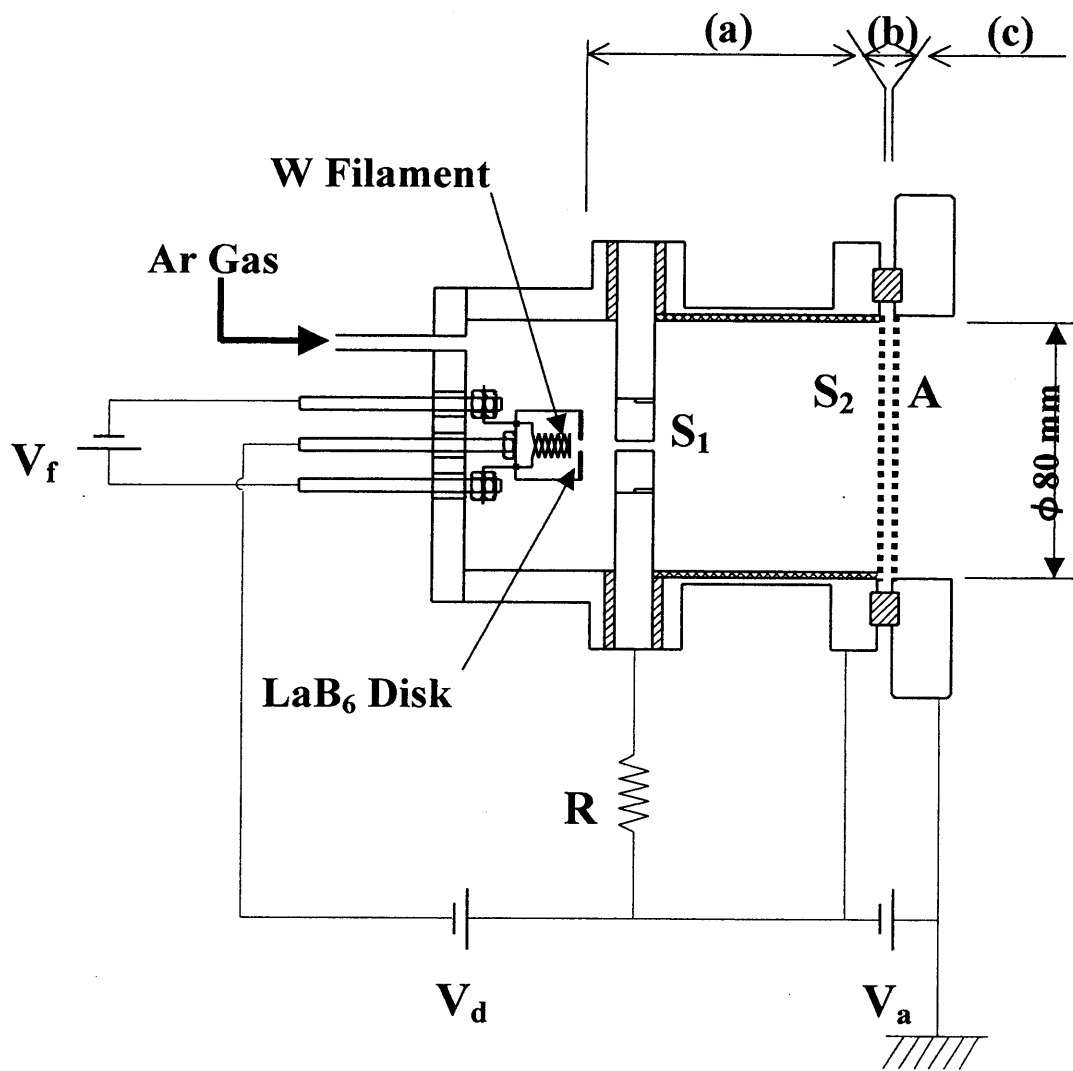
本章では、 5×10^{-2} Pa の低圧での窒素プラズマ生成に応用するため新しく設計された多孔グリッドを持つ新規コンパクト EBEP 源について述べる。プラズマ中の窒素原子の絶対密度、電子密度と電子温度を第 2 章と同様な手法で評価した。^{6), 7)}

3.2 新規コンパクト EBEP 源

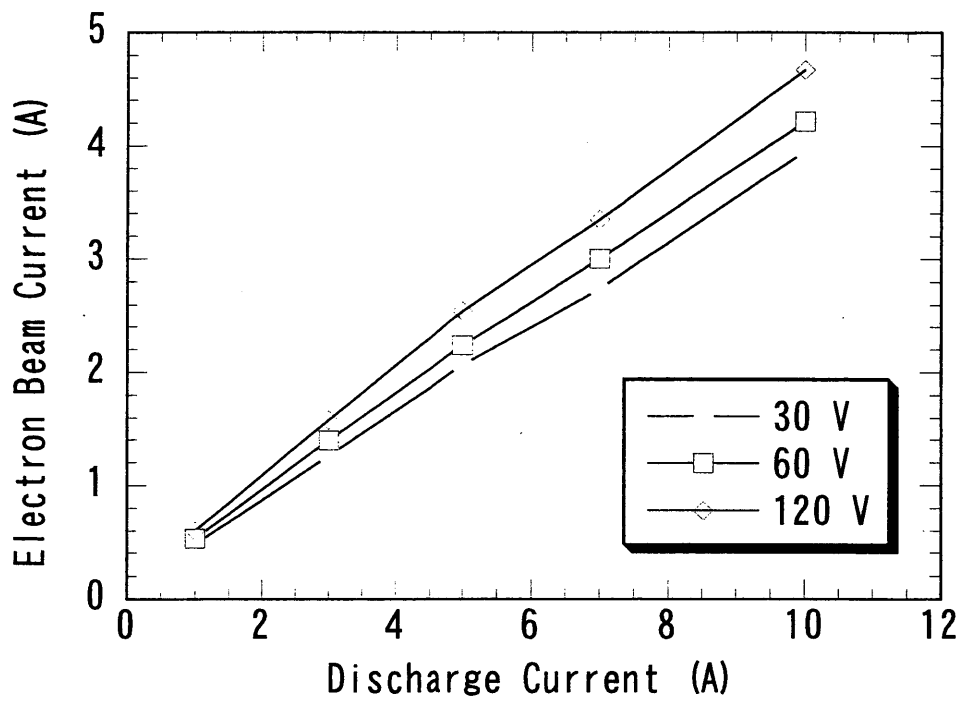
新規 EBEP 源の概略を図 3.1 に示す。EBEP 源は (a) プラズマカソード領域、(b) 電子加速領域、(c) EBEP 領域の 3 つの部分からなる。この基本的なコンセプトは第 2 章の実験で用いた従来の EBEP 源と変わらないが、コンパクト EBEP 源は電子加速領域が特別な構造をしている。プラズマカソード領域から EBEP 領域へ電子を引き出すために、差動排気系と電磁石を持つ従来型の EBEP 源で用いている単孔グリッドの代わりに一対の多孔グリッドを用いている。差動排気系と電磁石を排除する結果として、プラズマ源は全長 200mm、外径 150mm と非常に小型となった。グリッドは、厚さ 1mm の平板に直径 80mm の面積に 1353 個の 1.5mm 径の穴が空けられている。グリッドの材質としては熱耐性の高いグラファイトを用いた。これらの一対のグリッドはグリッド間でプラズマが生成しないように 1mm の間隙をおいて平行に設置されている。ギャップ間でプラズマが生成されな

い限りプラズマカソード領域と EBEP 領域は電氣的に絶縁されており、電子はこれらの領域の電位差によってプラズマカソード領域から EBEP 領域へ引き出される。電位差はこれらのグリッド間にかけての電圧 (V_a) に対応するため、これらのグリッドから引き出される電子のエネルギーは V_a を変化させることで制御される。タングステン (W) フィラメントを付随する LaB_6 円盤が熱カソードとして使われている。 LaB_6 円盤が DC プラズマを生成するのに十分な電子を放出するように円盤は裏側に配置された W フィラメントにより加熱される。 LaB_6 は熱カソードとして良い材質であるが壊れやすいのでフィラメントとして使うことは難しい。そのため、 LaB_6 を円盤状にして W フィラメントで加熱する熱カソードとして使用している。W フィラメントの役割は単に LaB_6 円盤を加熱するだけなので、図に示すように円筒カバーで覆うことによりプラズマから保護され、結果として長寿命となっている。

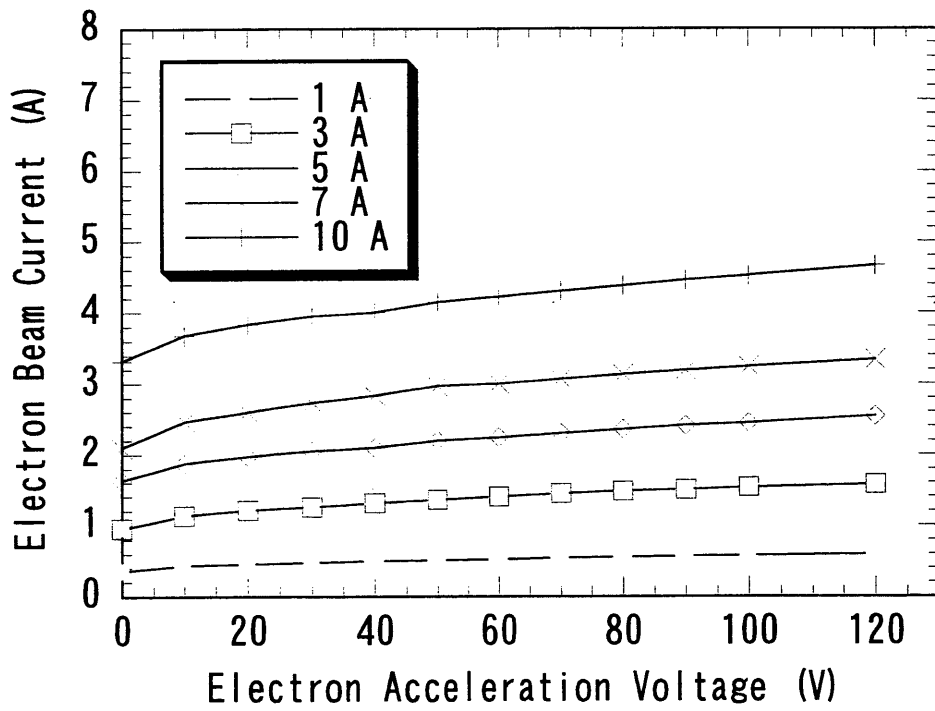
本コンパクト EBEP 源の典型的な特性は $5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ の圧力下で Ar プラズマを用いて調べた。図 3.2 に電子ビーム加速電圧が 30, 60, 120V のときの、DC 放電電流に対する電子ビーム電流の関係を示す。電子ビーム電流は各加速電圧において放電電流に対して線形的に増加した。図 3.3 には様々な DC 放電電流での電子ビーム加速電圧に対する電子ビーム電流を示してある。これから電子ビーム電流は DC 放電電流の増加とともに線形的に増加するが加速電圧に対しては 40V 以上では飽和した。これらの結果から、電子ビーム電流は主に DC 放電電流によって制御できることが分かる。このように電子ビーム電流と電子ビームエネルギーの独立制御がコンパクト EBEP 源においても達成できた。



☒ 3.1 Schematic diagram of compact EBEP source.



⊠ 3.2 Dependence of the electron-beam current as a function of discharge current. The Ar gas pressure was set to 5×10^{-2} Pa.



⊠ 3.3 Dependence of the electron beam current as a function of electron-beam acceleration voltage for various discharge currents. The Ar gas pressure was set to 5×10^{-2} Pa.

3.3 実験装置

図 3.4 に実験装置を示す。EBEP 領域のチャンバは直径 150mm、長さが 500mm の円筒形ステンレス製である。プラズマカソード領域の DC 放電を維持するためにカソード領域に Ar ガスが導入される。窒素ガスは EBEP 領域のチャンバに直接導入され、プラズマカソード領域に導入した Ar ガスと一緒にターボ分子ポンプによって真空引きされる。チャンバの到達真空度は 5×10^{-4} Pa で、Ar ガスをプラズマカソード領域から 2.2 sccm 導入したとき、圧力は 4×10^{-2} Pa まで増加した。EBEP 領域の窒素の分圧は窒素のガス流量を 7、14、28、56 sccm と変化させることで 5×10^{-2} 、0.1、0.2、0.4 Pa に設定した。

電子密度を測るために、Langmuir シングルプローブを多孔グリッドから 100mm のところへ設置し、チャンバの半径方向に動くようにした。この実験では、第 2 章の実験同様、電子密度はプローブの飽和電子電流から算出した。

図 3.5 に窒素原子密度を測定するための VUVAS システムを取り付けた装置図を示す。⁷⁾⁸⁾ VUVAS システムの詳細は第 2 章で述べた。

3.4 コンパクト EBEP における窒素原子の絶対密度と電子密度

電子ビーム電流を 4A、電子加速電圧を 120V としたときの圧力に対する窒素原子密度と電子密度を図 3.6 に示す。窒素原子密度と電子密度は窒素ガス圧力とともに増加した。窒素ガス分圧が 0.4 Pa のとき窒素原子密度と電子密度はそれぞれ $2.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ と $1.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ となった。0.4 Pa での解離率は 0.3% と見積もることができる。

図 3.7 に窒素圧力に対する電子温度を示す。これから、圧力が増加すると電子温度が減少しており、加速電圧による大きな変化がないことが分かる。特に 0.4 Pa において 1eV 以下の電子温度が得られている。EBEP 源によって生成されるプラズマはプラズマ源から引き出される電子とガス分子の衝突によってのみ維持される。プラズマ内には電子の他の加熱メカニズムは存在しない。それゆえ、このような非常に低い電子温度を 0.4 Pa という低圧で得ることができる。

低圧域での窒素原子の生成の振る舞いを確かめるために、 5×10^{-2} Pa という窒素ガス圧力において窒素原子密度と電子密度を調べた。加速電圧 120V で電子ビーム電流に対する窒素原子密度と電子密度を図 3.8 に示す。電子密度は電子電流を 2A から 4A に増加させるにともない $9.5 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ から $1.9 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ まで線形的に増加した。また、窒素原子密度も $4.3 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ から $6.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ まで増加し、解離率は 0.55% と評価された。第 2 章の従来型の EBEP により得られた電子密度と窒素原子密度は電子ビーム電流が 4A のとき同条件でそれぞれ $4.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ であった。これらの値はコンパクト EBEP 源で得られた値より大きい。これは、従来型の EBEP 源は EBEP 領域においても磁場が存在する

ため、電子サイクロトロン運動や電子トラッピングの効果により電子とガス分子との衝突確率が増えていることが原因と考えられる。

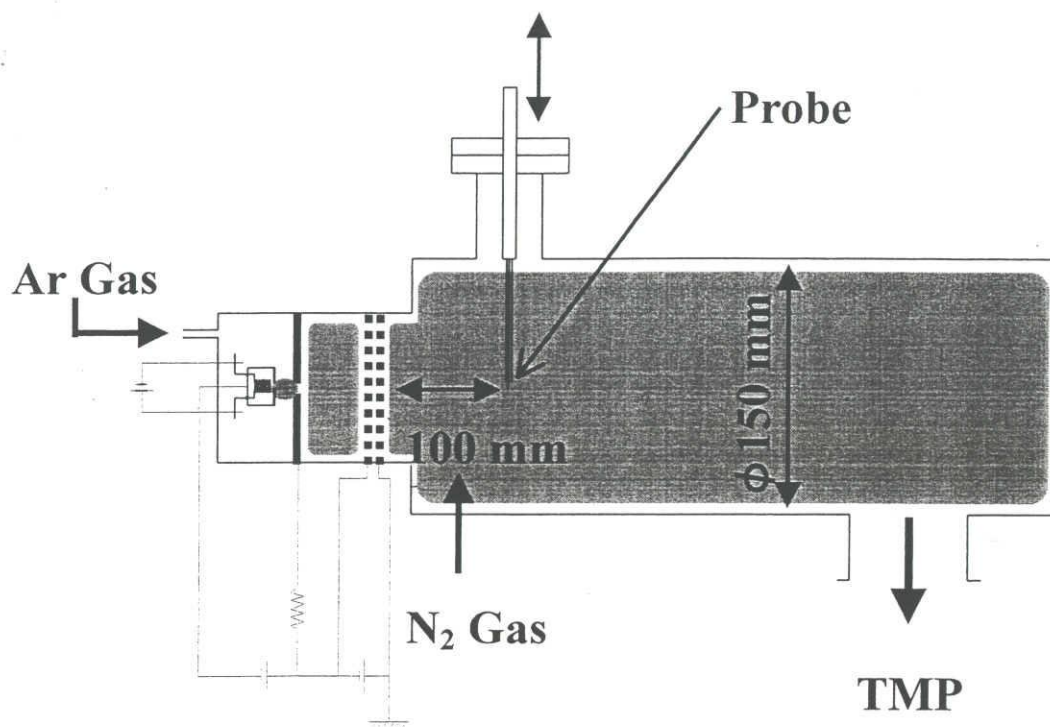
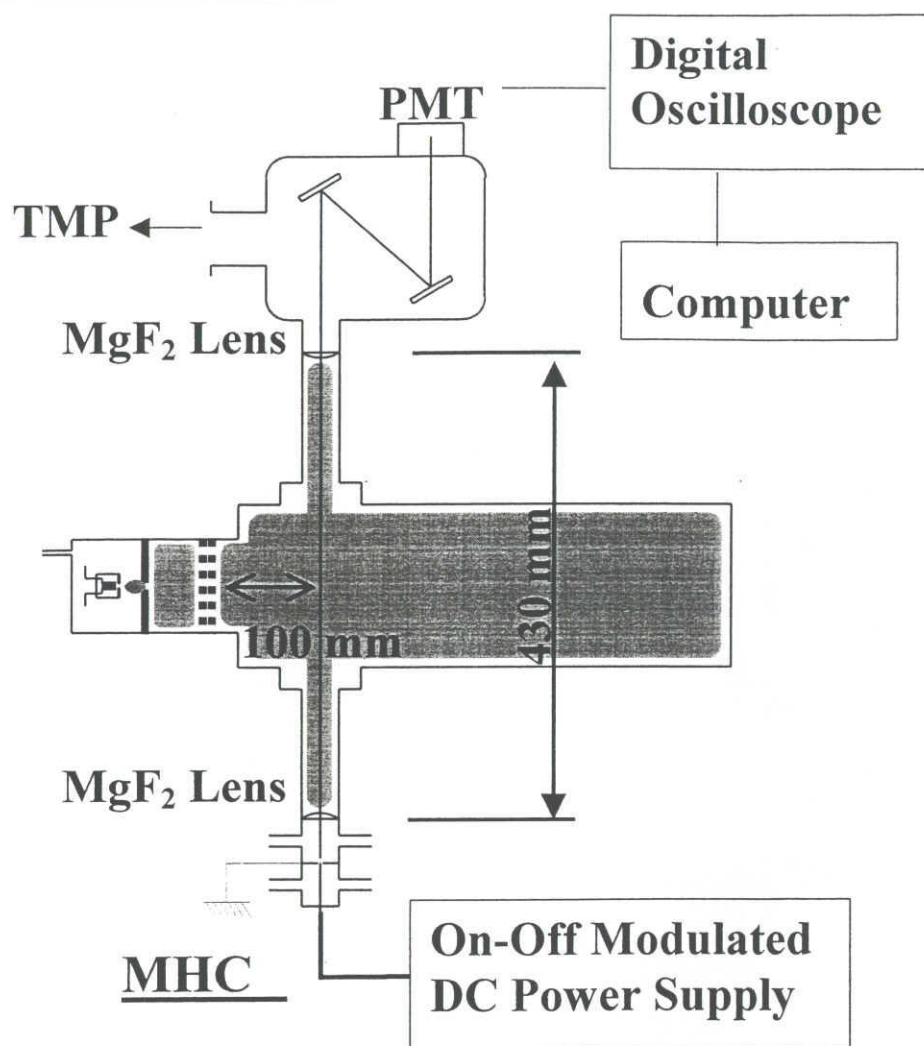
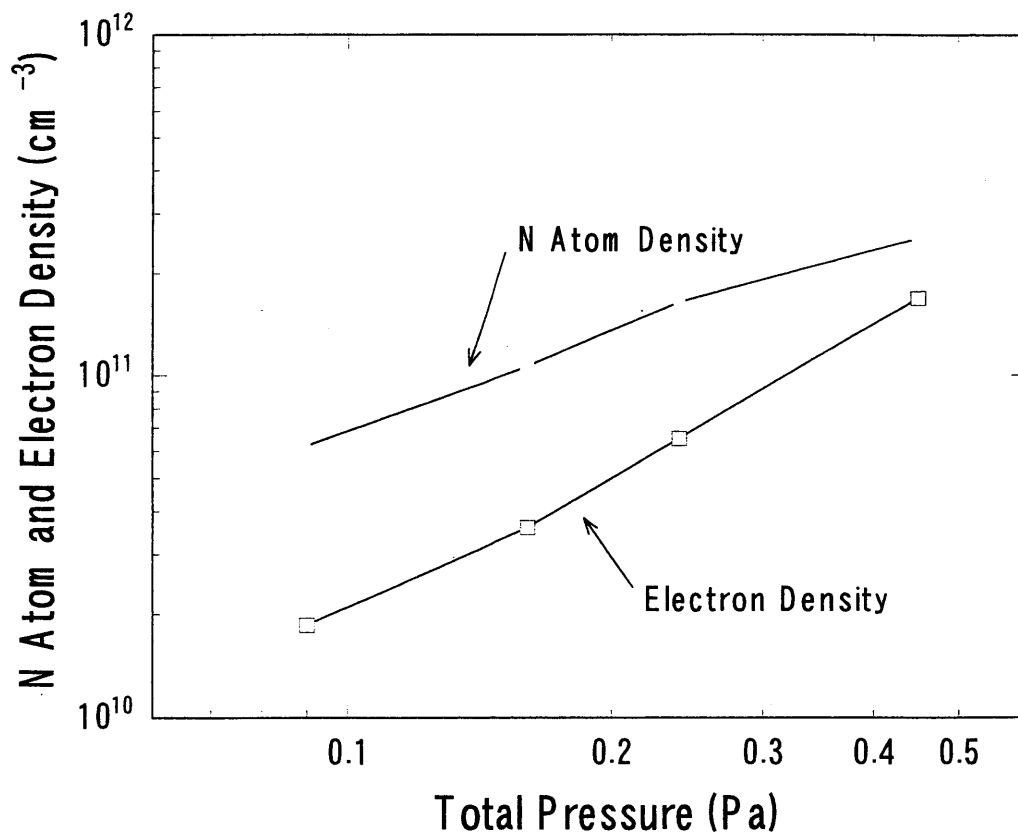


図 3.4 Schematic diagram of experimental setup with movable Langmuir probe.

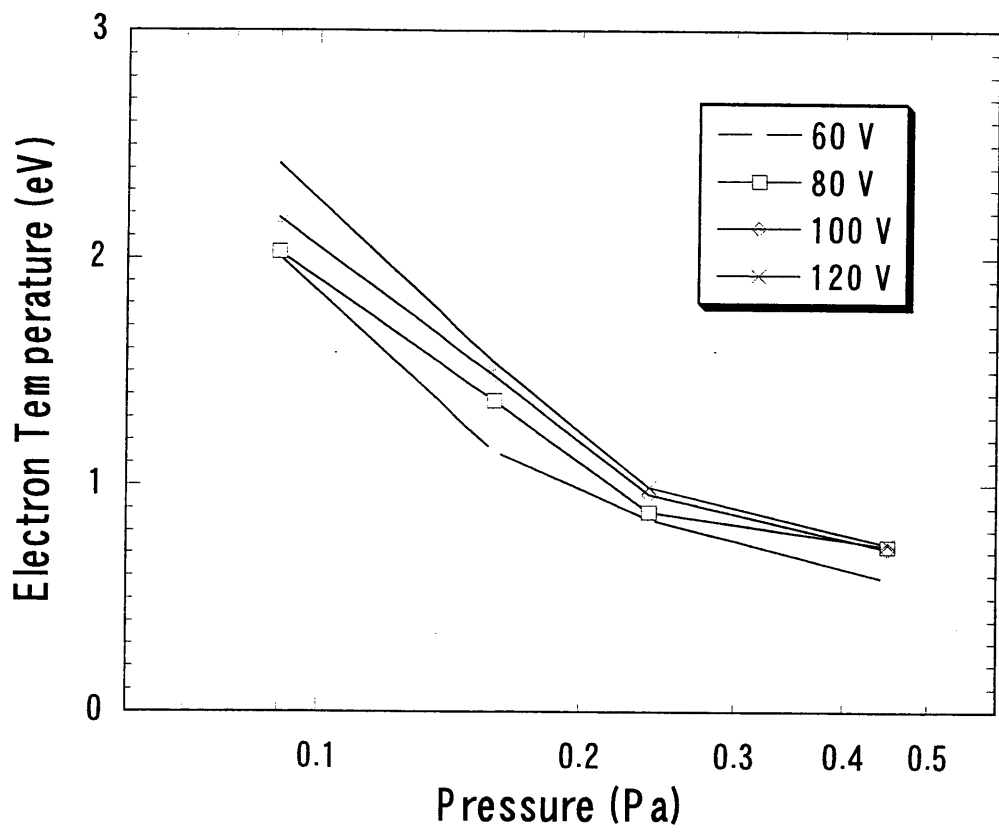
VUV Monochromator



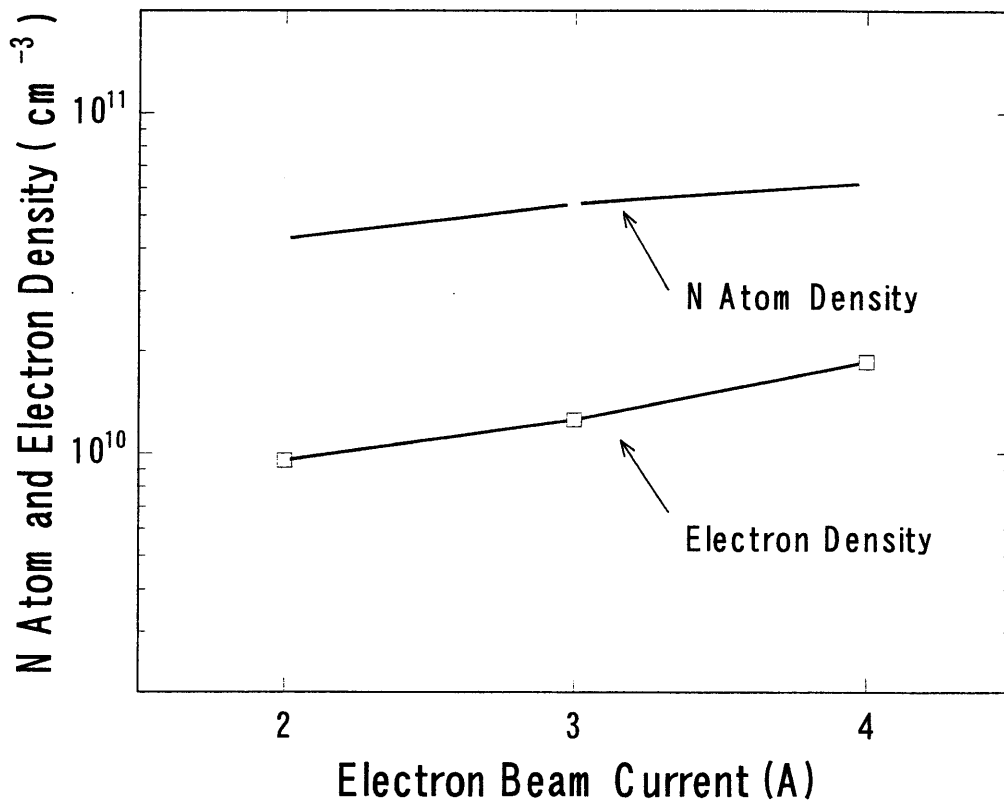
☒ 3.5 Schematic diagram of VUVAS employing the MHCL.



⊗ 3.6 Dependence of N atom and electron density on pressure.



⊠ 3.7 Dependence of electron temperature on pressure.

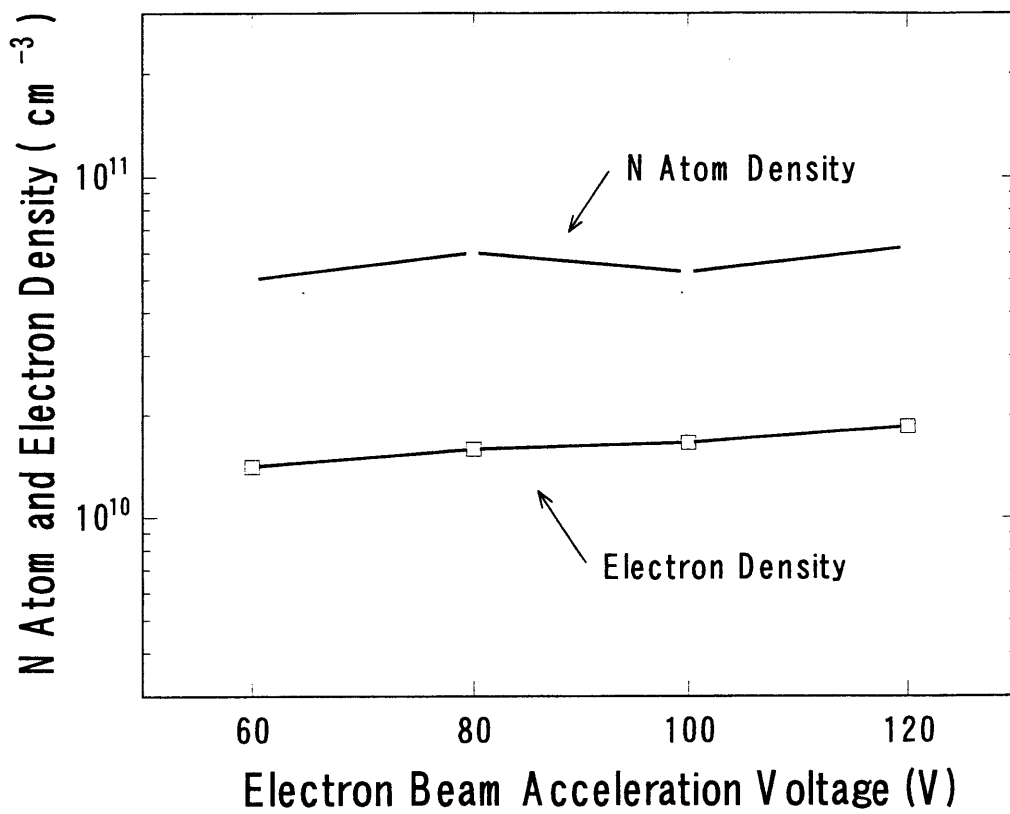


☒ 3.8 Dependence of N atom and electron density o electron-beam current.

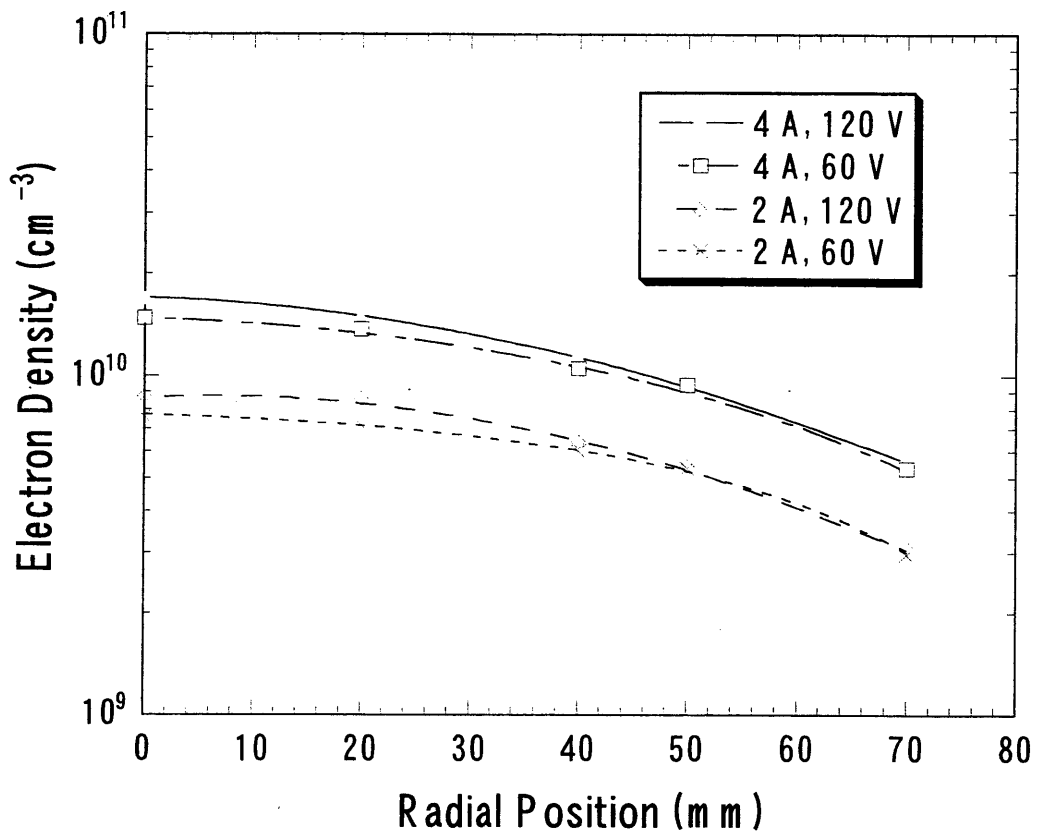
しかしながら、コンパクト EBEP 源は従来型の EBEP に比べ窒素密度は低い、窒化プロセスに対しては十分適用可能な能力を有していることが分かった。電子電流が 4A のときの加速電圧に対する窒素原子密度と電子密度を図 3.9 に示す。窒素原子密度と電子密度は加速電圧の増加とともに少しだけ増加した。図 2.4 に示した従来型の EBEP と比較して加速電圧に対する窒素原子密度の増加が少ないことが分かる。コンパクト EBEP は EBEP 領域で磁場がないためチャンバ壁での電子の消滅が大きい、電子消滅量の差が加速電圧に対する窒素原子密度の変化に影響を与えている可能性がある。

$5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ の圧力での電子密度の径方向プロファイルを図 3.10 に示す。電子ビーム電流と加速電圧によるプロファイルの大きな変化は従来型の EBEP と異なり観測されなかった。

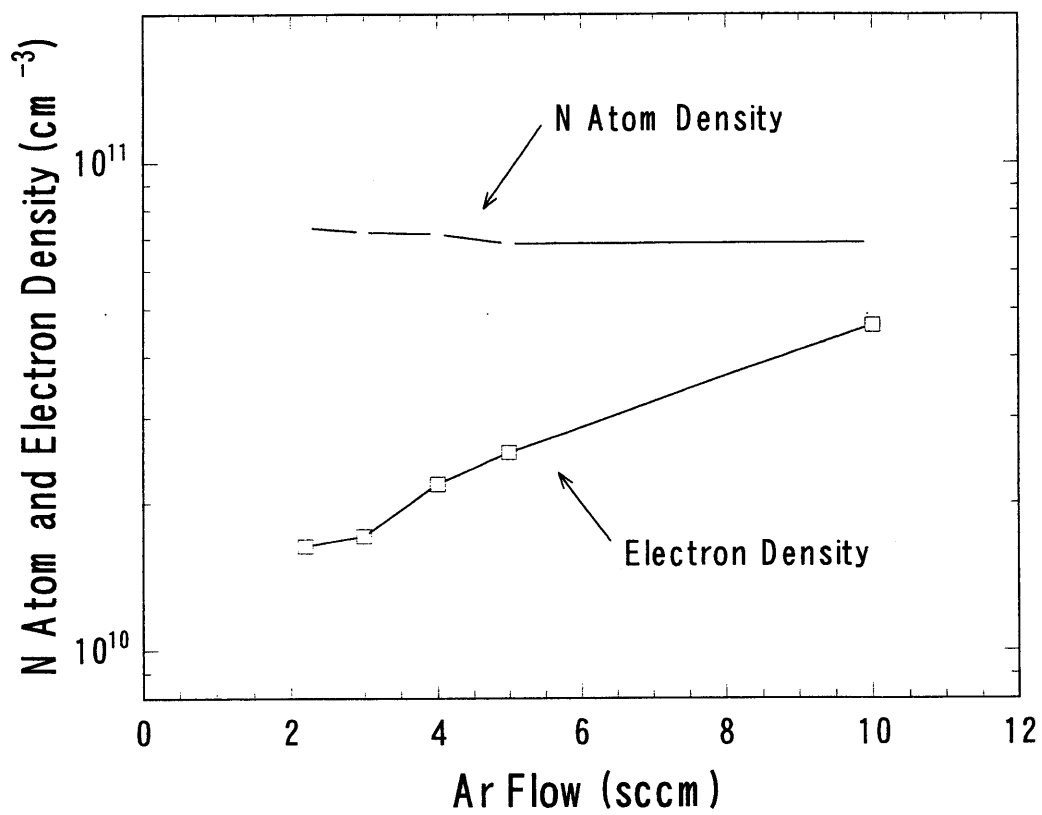
さらに、窒素ガスに混入する Ar ガスの窒素原子密度への影響を調べるために、窒素ガス分圧は一定にして Ar ガス流量を変化させることにより Ar ガス分圧を変えた場合の窒素原子密度の変化を測定した。図 3.11 に Ar ガス流量に対する窒素原子密度と電子密度を示す。ここで窒素ガス流量は 7sccm 一定とした。Ar ガス流量が 2.2sccm のとき Ar と窒素ガスの全圧力は $9 \times 10^{-2} \text{Pa}$ で 10sccm のときは 0.2Pa となった。電子ビーム電流と加速電圧はそれぞれ 4A、120V と一定とした。電子密度は Ar 流量増加とともに圧力も増加しているので増加したが、窒素原子密度はほとんど変化しなかった。これらの結果は Ar の流量や分圧は窒素原子の生成にはほとんど寄与していなく、窒素原子は窒素分子とコンパクト EBEP 源から引き出されるビーム電子との衝突によってのみ生成されていることを示している。



⊠ 3.9 Dependence of N atom density and electron density on electron-beam acceleration voltage.



⊠ 3.10 Radial profiles of the electron density in the EBEP for different electron-beam currents and acceleration voltages.



⊠ 3.11 Dependence of N atom density and electron density a function of Ar gas flow rate at N_2 gas flow rate of 7 sccm.

3.5 まとめ

多孔グリッドを用いた新規コンパクト EBEP 源を開発し、低圧力領域での窒素ラジカル生成に適応した。窒素ガス分圧 0.4Pa において窒素原子密度 $2.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 、電子密度 $1.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ が得られた。従来がたの EBEP と比較して少し小さい値となったが、他のプラズマ源と比較して $5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ という低圧力でも安定して高密度プラズマが生成され、電子温度は 1eV 程度のプラズマとなることが分かった。さらに、電子ビーム電流と電子ビーム加速電圧を独立に変化することが可能で、窒素原子密度と電子密度を精度よく制御できることも分かった。

また、プラズマカソード領域に流す Ar の流量を変化させても窒素の解離率への影響はほとんどなくラジカルの単色化をするための制御性が非常に高いことが証明された。

第3章の参考文献

- [1] J. Uramoto, Research Report of Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya, IPPJ-237, (1975).
- [2] J. Uramoto, J. Vac. Soc. Jpn., 20 (5), 170, (1977).
- [3] T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi, and S. Namba, J. Vac. Sci. & Technol., B 5, 366, (1987).
- [4] S. Tada, S. Takashima, M. Ito, M. Hori, T. Goto, and Y. Sakamoto, J. Appl. Phys., 88 (4), 1756, (2000).
- [5] M. Hamagaki and T. Hara, J. Vac. Soc. Jpn., 36 (3), 200, (1993).
- [6] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda, Appl. Phys. Lett., 75, 3929, (1999).
- [7] S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda, in Proceedings of the 17th Symposium on Plasma Processing, published by Division of Plasma Electronics, The Japan Society of Applied Physics, 117, (Nagasaki Brick Hall, Nagasaki, Japan, 2000).
- [8] A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms (Cambridge Univ. Press, Cambridge), (1971).

4. コンパクト EBEP 源を用いたダイヤモンドライクカーボンの堆積

4.1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) と呼ばれる sp^3 結合を持つ水素化アモルファスシリコン (a-C:H) は学問的にも技術的にも非常に注目されている。^{1), 2)} 特に、磁気記憶媒体の耐摩耗用コート膜としての研究が最も注目され、難しい試みの一つとなっている。10Gb/in² 以上の記録密度を実現するために、ヘッドとディスクの間隔が 25nm 以下にする必要がある。したがって、ハードディスクの表面コート膜の厚さは 5nm 程度までとなる。³⁾ 近年、DC-スパッタによる a-C:H は良好な機械的/摩擦的な特性を持っていたが、将来の近接または接触式の記憶方式の厳しい要求を満たすことは困難である。特に、a-C:H の超薄膜の摩擦や摩耗耐性が超高密度媒体には不適切であることが明らかとなってきた。超高硬度、高密度の DLC 膜は a-C:H 膜の限界を打破することが可能である。

DLC 膜は固体ソース (Vacuum Plasma Arc, ion beam sputtering, etc.) からまたはハイドロカーボンガスを使ったグロー放電 (DC, RF, Microwave, ECR, etc.) によって通常形成される。^{1), 2), 4)} しかしながら、現在または将来の超高密度磁気媒体の製造に使えるようにするためには、まだ多くの技術的な課題が残されている。特に、ガラス基板を使う場合、表面に十分なイオン衝撃得れるぎ一を与えることが難しい。一般に、基板表面の電位を制御するためには DC または RF バイアスが印加される。DC バイアスは絶縁体基板や電氣的に浮いた基板に対しては使えない。RF バイアスは、絶縁体基板や浮動電位の基板に対しては基板裏面に平板電極を必要とする。一方、EBEP においては絶縁体基板上の表面電位は電子ビームのエネルギーを変えることで 20~100V の範囲で制御が可能である。

^{5), 6)}

本章では、電氣的に浮動な基板の上にコンパクト EBEP を用いて DLC の堆積を行った。直径 80mm の円盤基板上に均一な堆積を実現するために EBEP 源の最適化を行った。電子ビームエネルギーを変えることによって形成された薄膜の特性はラマン分光法による結果を基に議論する。

4.2 実験装置

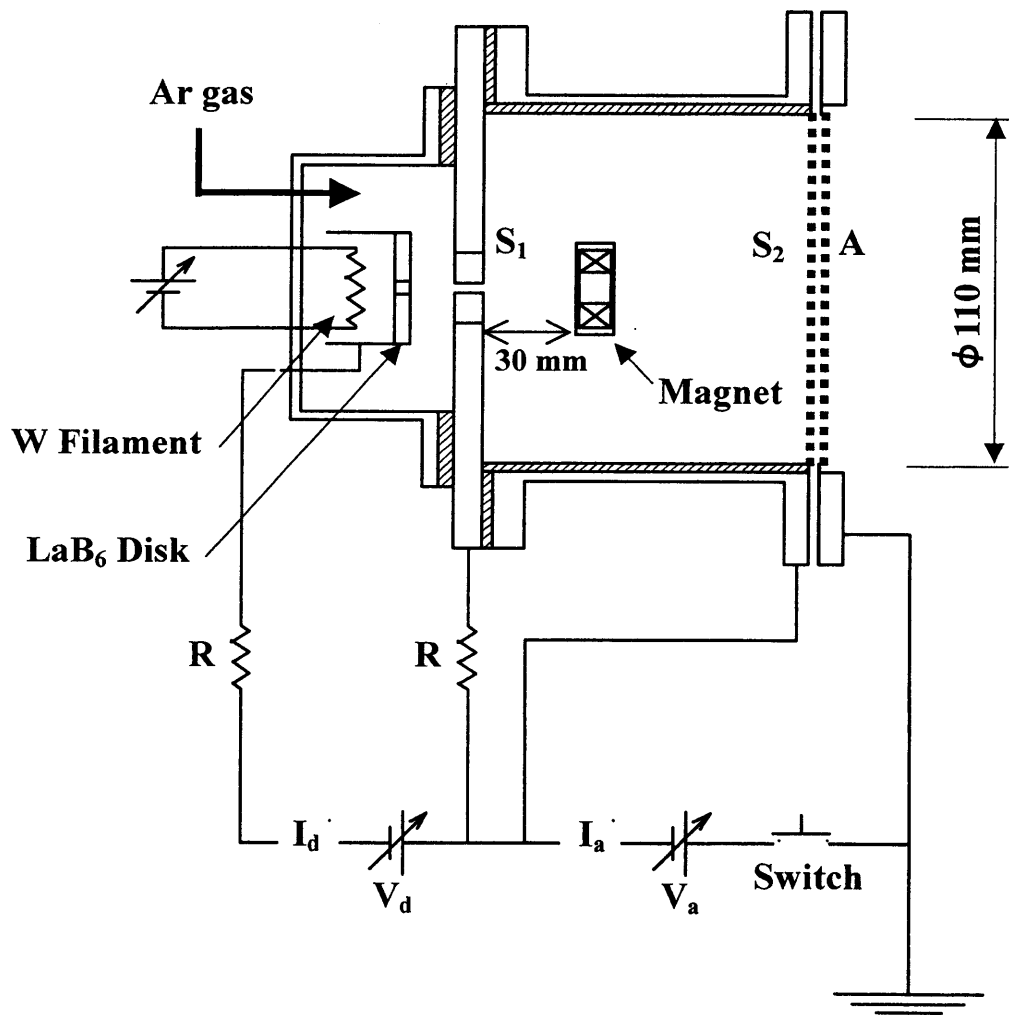
コンパクト EBEP 源の装置図を図 4.1 に示す。DC 放電プラズマは LaB6 円盤からなるカソードから出た電子によって維持されている。DC 放電プラズマ領域は反応性ガスがカソード室に流入しないように 3mm の開口径の電極 S_1 によって分離されている。DC 放電プラズマ領域から引き出された電子ビームは一对の多孔グリッド (S_2 と A) によって加速され、EBEP 領域に導入される。電子ビームはガスの電離と解離に十分なエネルギーを持っているので、プラズマは低圧でも安定して生成が可能である。第 3 章では、コンパクト EBEP 源は窒素プラズマの

生成に使われていが、本章では直径 80mm の基板に均一に膜堆積を行うため、コンパクト EBEP 源にさらなる改良を加えた。DC 放電領域の直径を 120mm まで拡大し、グラファイト製のグリッドは直径 110mm のところに 2mm 径の穴を多数空けた。また、径方向に磁化されたサマリウムコバルト磁石をプラズマカソード領域に設置することで直径 80mm の領域で均一なプラズマを得ることができた。サマリウムコバルト磁石は外径が 25mm、内径が 10mm、幅 10mm でステンレス製の円筒カバーで覆われている。サマリウムコバルト磁石に磁場強度は、表面で 100mT 以上であった。この磁石は電極 S_1 から 30mm 離して設置した。

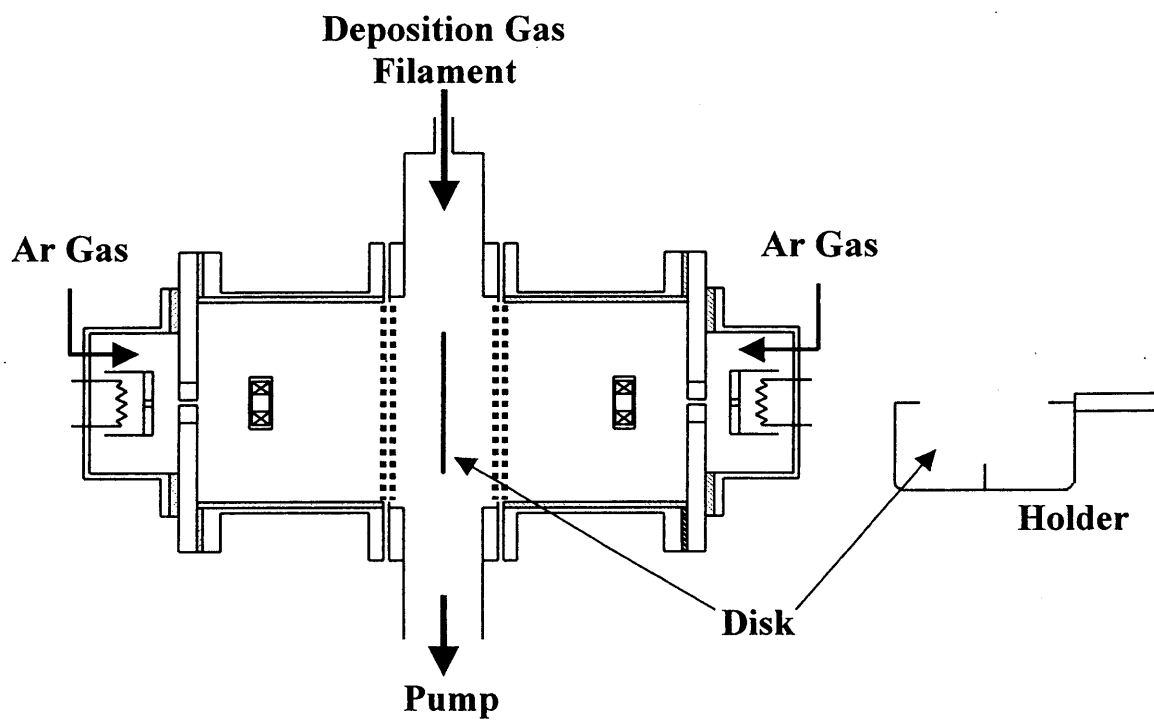
プラズマ源の評価をするために、直径 0.5mm 長さ 3mm の円筒プローブを用いてイオン電流密度とプラズマの浮動電位を測定した。

図 4.2 に薄膜堆積のための実験装置図を示す。二つのコンパクト EBEP 源がステンレス製のチャンバを挟んで対向して設置された。二つのプラズマ源のグリッド間の距離は 60mm となった。基板は図に示すように基板ホルダによって二つのプラズマ源の真中に設置された。浮動電位は基板の端に接触している基板ホルダのつめを使って測定した。堆積用のガスは両方のプラズマ源からの DC 放電プラズマ用の Ar ガスと一緒にターボ分子ポンプで真空引きされる。それゆえ、チャンバ内は堆積用のガスと Ar の混合である。本実験では、トルエン (C_7H_8) ガスかエチレン (C_2H_4) ガスが堆積用のガスとして使った。

膜厚は直接接触針段差計を用いて測定され、膜質測定は波長 514.5nm の Ar イオンレーザによるラマン分光法により行われた。



☒ 4.1 Schematic diagram of the compact EBEP source with magnet unit.



☒ 4.2 Schematic diagram of the deposition system using compact EBEP source and the substrate holder.

4.3 膜の均一性

図 4.3 に基板中心からの距離に対する膜厚の分布を示す。3.5 sccm の Ar ガスが二つのプラズマ源から導入され、堆積用の C_7H_8 ガスが流量 3sccm でチャンバ内に導入された。EBEP 源の放電電流は 10A 一定とし、加速電圧を 50V から 100V まで変化させた。磁石を用いた場合の電子ビーム電流は 2.5A と 2.7A、磁石なしの場合は 3.6A と 3.8A とした。堆積中の基板温度の上昇効果を軽減するために、堆積は 5 秒だけ実行し、それを 30 秒ごとに 10 回行った。図に示すように磁石なしの場合膜厚は中心で厚い放物線的な分布を示したが、磁石を用いた場合膜厚分布は非常に平坦になった。これらの結果から磁石を使うことで膜の均一性が飛躍的に向上することが分かった。

電子ビームのプロファイルとプラズマの均一性を調べるために、Ar プラズマ中でのプローブ測定を行った。磁石を用いない場合の径方向の浮動電位とイオン電流密度のプロファイルが図 4.4 (a) と図 4.4 (b) に示してある。二つの EBEP 源の Ar 流量は 3.5 sccm ずつ一定とし、放電電流は 10A とし、加速電圧を変化させた。ここで、浮動電位分布はプラズマ源から引き出された電子ビーム電流の分布に対応する。図 4.4 (a) から、電子ビーム電流は中心でピークを持ち、周囲に向かって急激に減少する。電子ビーム電流の径方向プロファイルはプラズマ源の DC 放電プラズマの分布に大きく影響されるので、DC 放電プラズマは径方向にかなり不均一になっていると考えられる。プラズマは S_1 電極の小さい穴から S_2 グリッドの方へ出射されるため、DC 放電プラズマ領域では径方向へは広がりにくい。図 4.4 (b) のイオン電流密度のプロファイルから EBEP で生成させるプラズマの径方向分布は放物線的になる。この分布は電子ビームの径方向の分布によるものであると考えられる。

図 4.5 (a) と 4.5 (b) に磁石を使用した場合の浮動電位とイオン電流密度の分布を示す。図 4.5 (a) に示すように、浮動電位分布のプロファイルは中心から約 40mm のところで二つのピークを持つ。電子ビーム分布の変化は DC 放電の径方向分布の変化に対応すると考えられる。この変化の一つの理由としては、中心に磁石があるため DC 放電領域で Ar が周囲にかたよったことが挙げられる。もう一つの理由は磁石の強い磁場によって周囲に電子が閉じ込められているためであることが挙げられる。このような理由により、DC 放電プラズマの径方向分布は 2 つのピークを持った構造になったと考えられる。図 4.5 (b) より、イオン電流密度は半径 40mm の範囲内で均一になっていることが分かる。これは、中心から 40mm のところでピークをもつ電子ビーム電流で生成されたプラズマが拡散して、基板上で均一になっていると説明できる。イオン電流密度の中心に対する非対称性はプローブ自身の影響によるものと考えられる。

これらの結果から、電子ビームプロファイルの制御が膜の均一性を制御する

カギとなることが分かった。

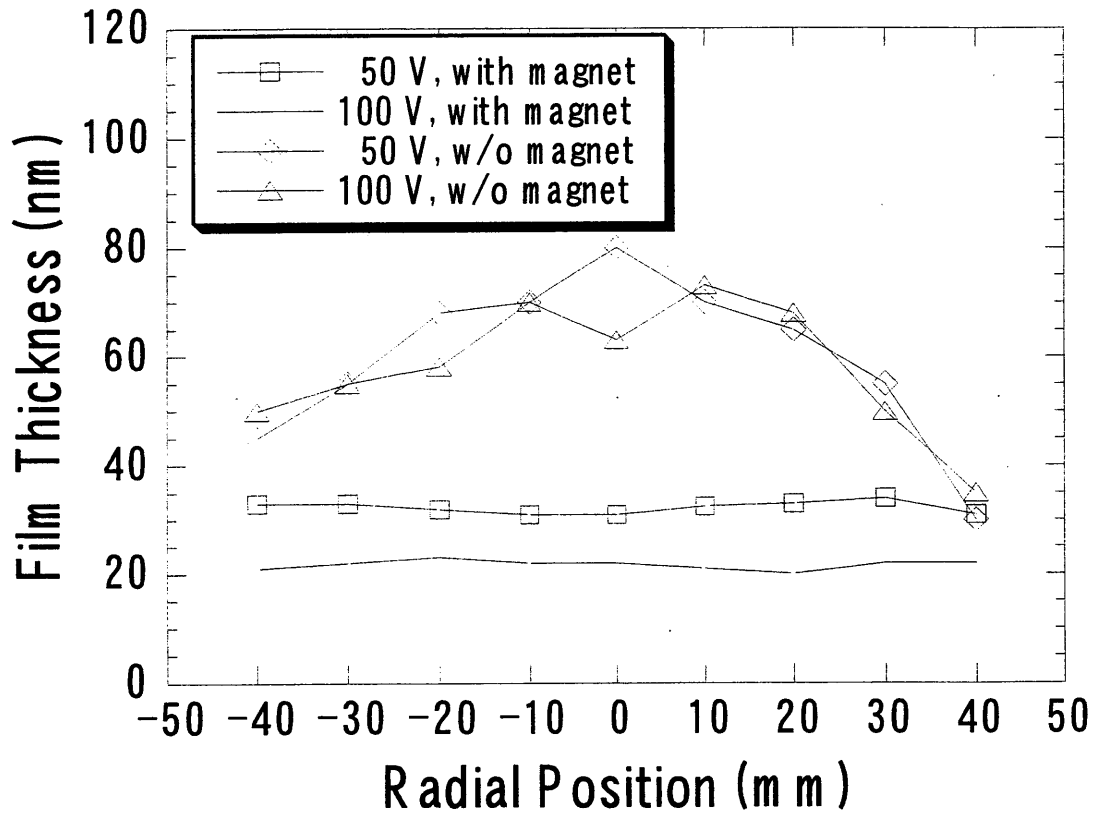
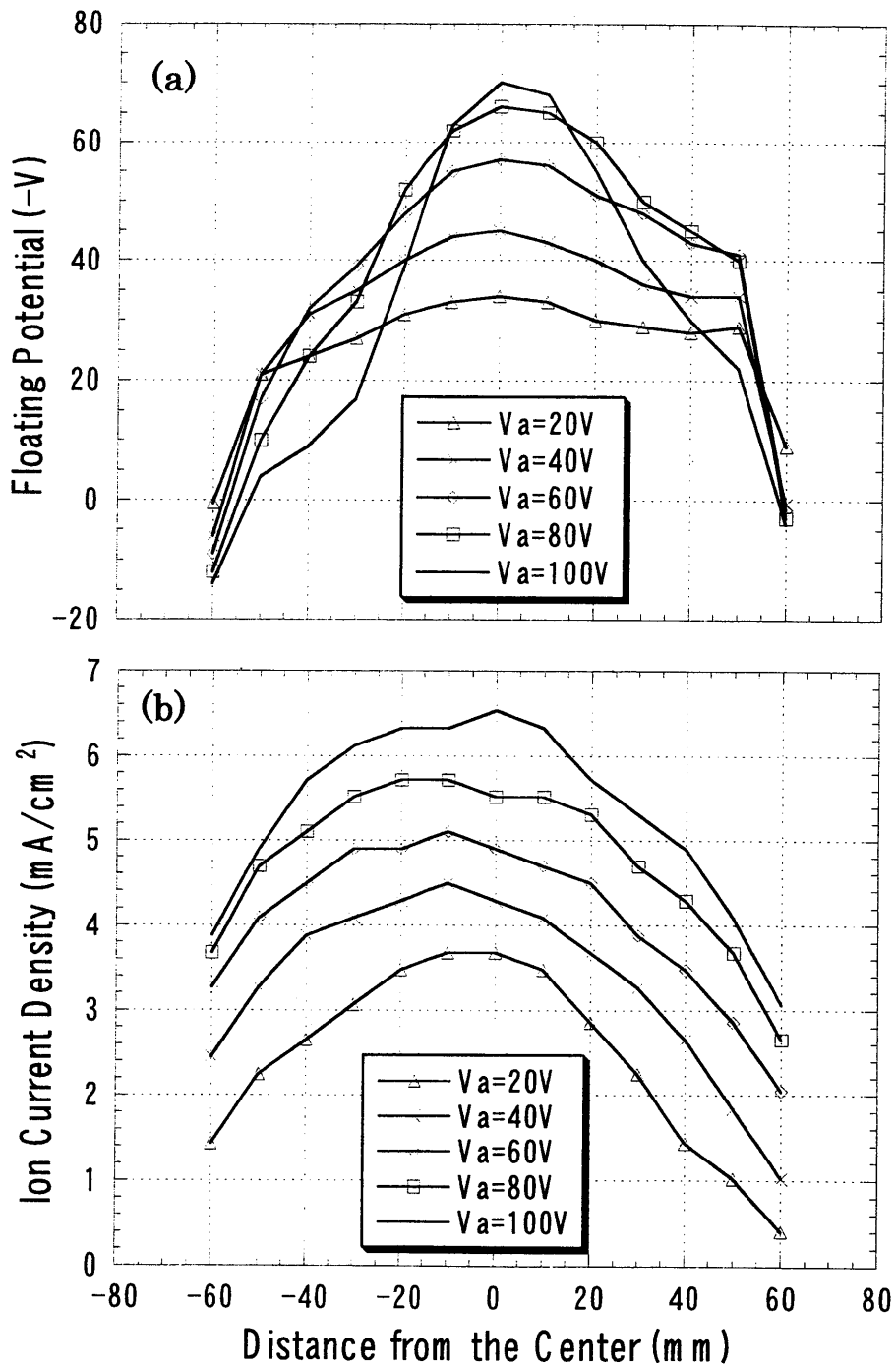
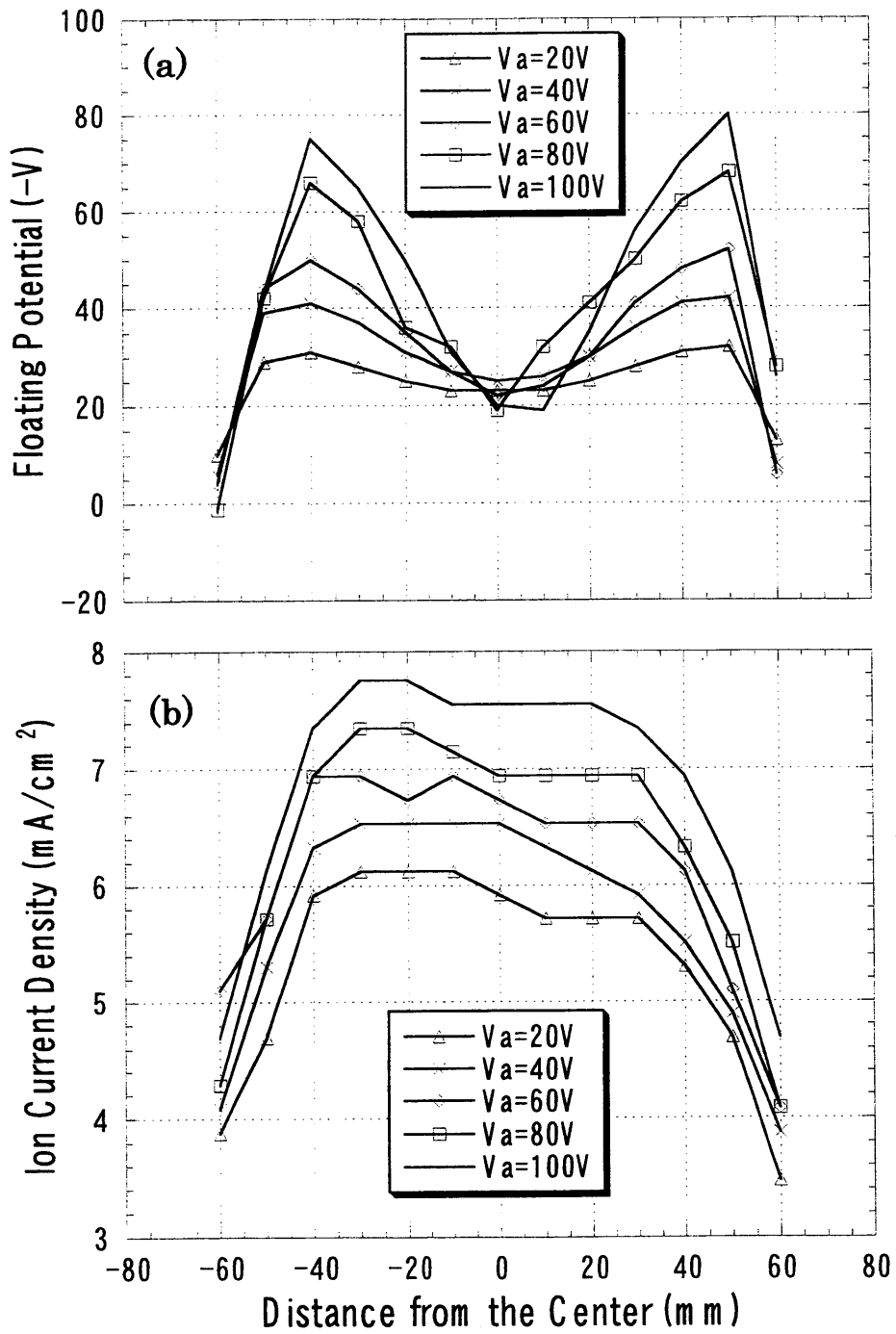


図 4.3 Radial profiles of film thickness on Si wafer of 100 mm diameter with and without the use of the magnet unit. The discharge current of the EBEP sources is 10 A and the beam acceleration voltage are set to 50 V and 100 V.



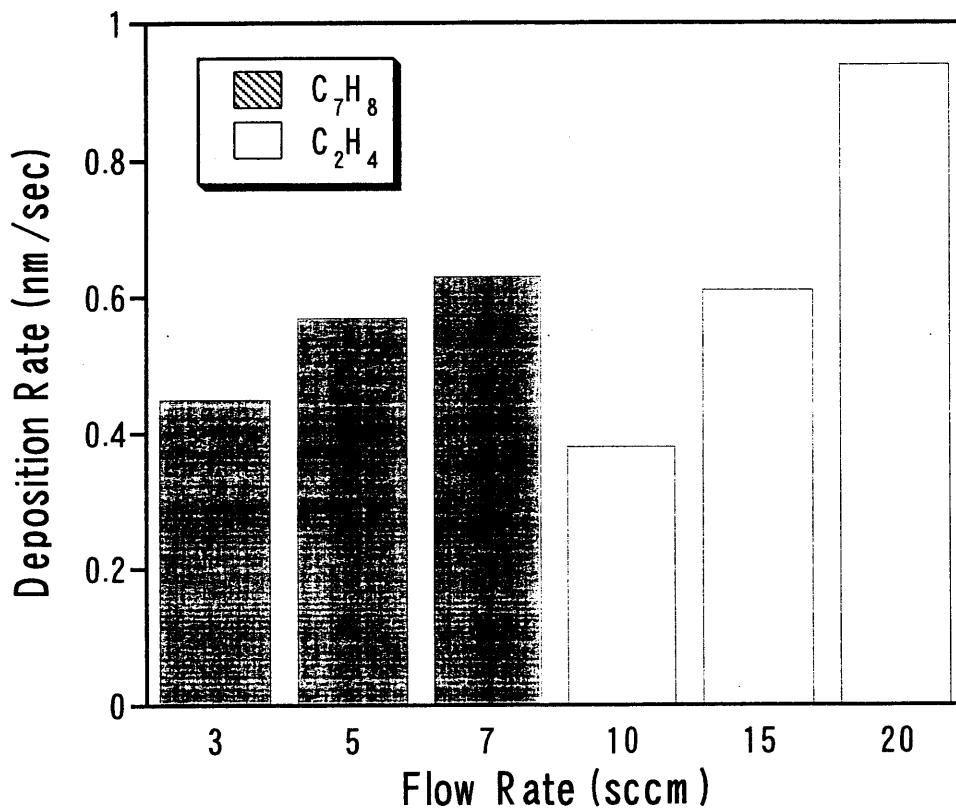
⊠ 4.4 Radial profiles of (a) floating potential, and (b) ion current density for different beam acceleration voltage without the magnet unit.



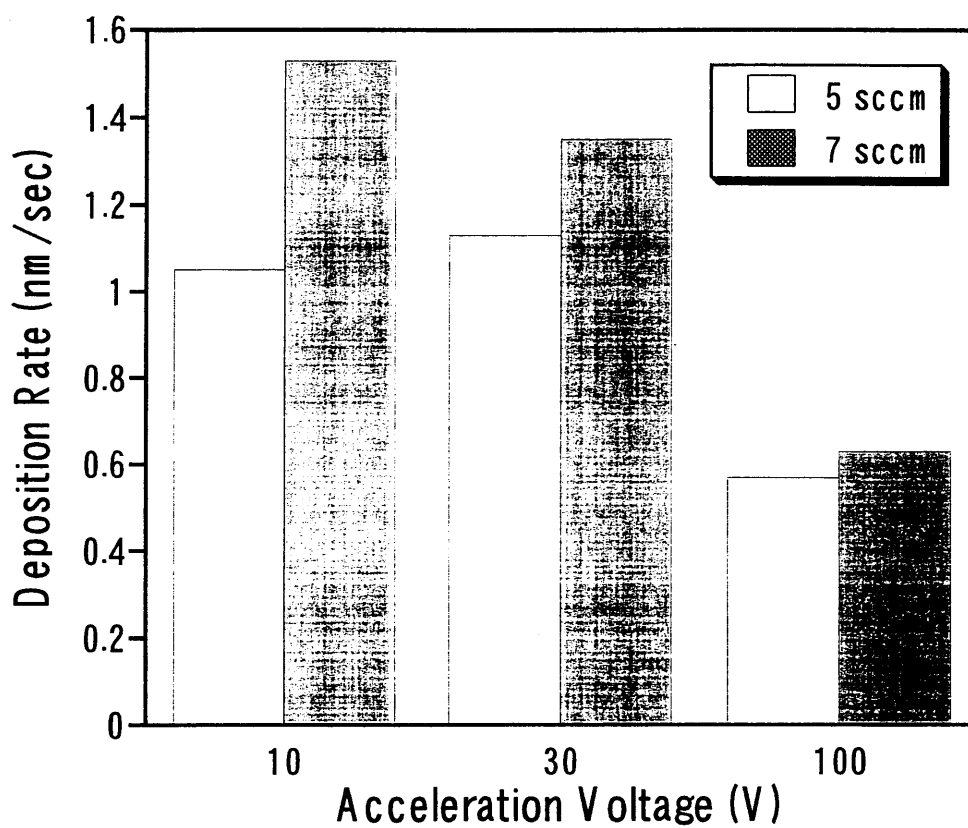
⊠ 4.5 Radial profiles of (a) floating potential, and (b) ion current density for different beam acceleration voltages with the magne unit.

4.4 堆積速度

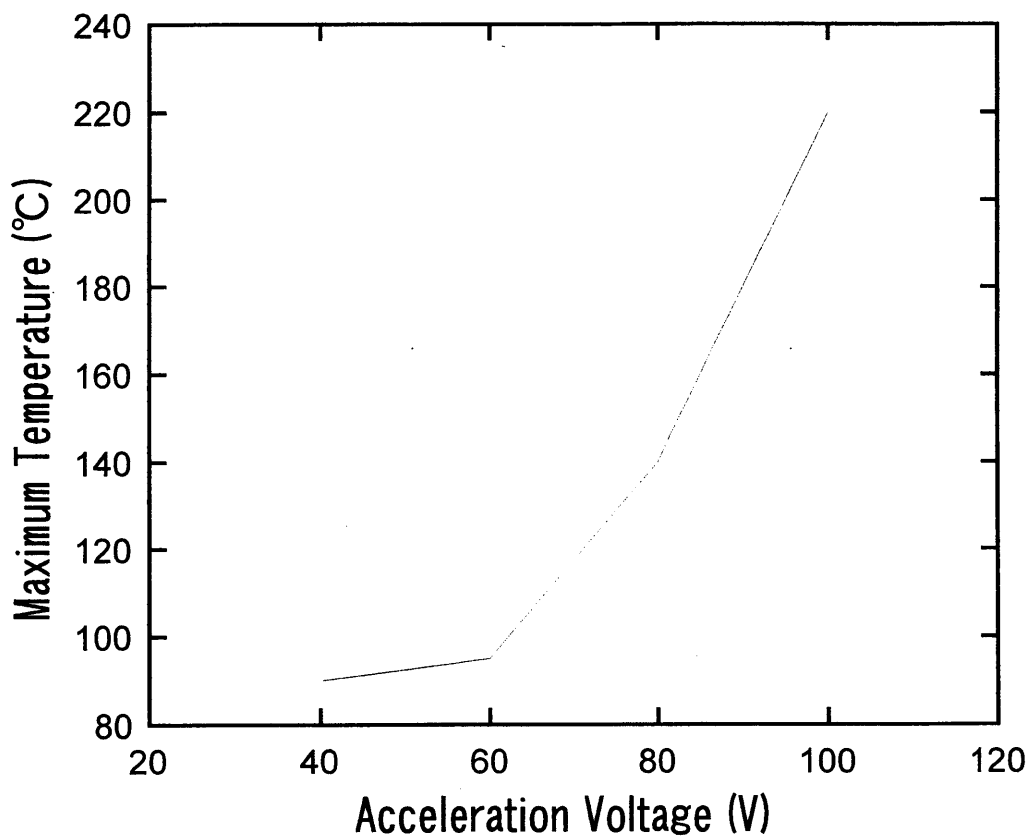
図 4.6 に C_7H_8 または C_2H_4 ガス流量による膜堆積速度の比較を示す。Ar 流量は 3.5sccm、放電電流は 10A 一定とした。同じ流量では、 C_7H_8 ガスによる堆積速度の方が C_2H_4 による速度より速いことが分かった。この堆積速度の違いは C_7H_8 の質量がより高く、電離エネルギーがより低いことによると思われる。詳細は他の文献で議論されている。²⁾ 実際の製造を考えると、この研究ではさらなる実験のために堆積速度が速い C_7H_8 ガスを選んだ。図 4.7 に、 C_7H_8 ガス流量が 5 と 7sccm のときの堆積速度に対する加速電圧の依存性を示す。堆積速度は加速電圧とともに減少した。これは、後で記述する膜形成メカニズムの違い、および/または、堆積中の温度の影響によるものと考えられる。図 4.8 に Ar プラズマ中でサーモラベルを使って計測した基板温度の最大値を示す。基板温度は 5 秒という短い時間の中に急激に上昇して、加速電圧とともに増加することが分かった。それゆえ、堆積速度に対する基板温度上昇の効果は 5 秒の堆積時間といえども無視できないことが分かる。



⊠ 4.6 Dependence of film growth rate on flow rate of C_2H_4 gas and C_7H_8 gas. Ar flow rate to each source is 3.5 sccm. The discharge current of the EBEP sources is 10 A and the beam acceleration voltage are set to 100 V.



⊠ 4.7 Dependence of film growth rate on beam acceleration voltages with C_7H_8 gas flow rate of 5sccm and 7 sccm. Ar flow rat to each source is 3.5 sccm. The discharge current of the EBE sources is 10 A.



☒ 4.8 The maximum substrate temperature for 5 seconds in A plasma as a function of beam acceleration voltage. Ar flow rate t each source is 3.5 sccm. The discharge current of the EBEP source is 10 A and the beam acceleration voltage are set to 100 V.

4.5 ラマン分光法による膜質の評価

金属層で表面がコートされた直径80mmのガラス円盤にダイヤモンドライクカーボン膜の堆積を試みた。円盤はホルダにセットされ、電気的には浮動電位にある。膜質はラマン分光法により調べられた。図 4.9 に加速電圧を変えて形成した膜のラマン分光測定結果を示す。双方のプラズマ源に流す Ar の流量はそれぞれ、3.5 sccm 一定とした。DC 放電電流は 10A 一定とした。典型的な DLC 膜の特性としてラマンプロファイルに 1550cm^{-1} (G peak) あたりに幅の広いピークを持つ。ハイドロカーボンガスで形成した DLC フィルムの特性はラマン分光法の蛍光強度に対する G ピークの強度の比から評価できる。ラマン分光法の高いバックグラウンド強度は膜内の C-H ポリマーによる蛍光であると報告されている。より硬い膜を得るためには、膜中の水素含有量を減らすことが重要である。^{2), 8), 9), 10)} 本研究では、G ピークとバックグラウンドの強度差に対する G ピーク強度の比 (B/A) を膜質の評価に用いた。この比が 1 に近づくと、膜中のポリマー成分が小さくなることを意味する。

図に示すように、B/A が加速電圧 30V のとき 4.59、40V のとき 2.25、50V のとき 1.83 であった。ポリマー成分は電子ビーム加速電圧を上げるにつれて少なくなっていることが分かる。負のイオンシースが電子ビームにより基板上に作られ、より高いイオン衝撃エネルギーがより高い加速エネルギーのときに得ることができる。膜密度がポリマー成分が減少することで増加しているため、加速電圧が上がるにしたがい、堆積速度は減少すると考えられる。図 4.10 に C_7H_8 ガス流量が 7 と 3 sccm のときのラマンスペクトルを示す。加速電圧は 40V で一定としている。B/A は 7 sccm のとき 3.03、3 sccm のとき 2.06 となった。これは、 C_7H_8 ガスの流量が少ないとき、良質の膜特性が得られていることを示している。膜成長への微粒子の寄与がより低い流量では減少するので、相対的にイオン衝撃の効果が増大し、より良い膜特性が得られたと考えられる。

上記結果からさらに高い電子ビーム加速電圧によりさらに良い膜特性が得られると考えられる。しかしながら、約 80V より高い加速電圧をかけると自己バイアスによるイオンシースが時々消えるという現象が観測された。イオンシースが消えたとき、基板の電圧はグラウンド電位まで落ちる。このシースの消滅の過程を調べるために、70V の加速電圧にパルス状の電圧を加えた。図 4.11 (a) と (b) は Ar プラズマと Ar/ C_7H_8 プラズマ中でモニターした基板電圧 (Vf) と加速電圧 (Va) を示す。70V の DC 電圧に $2\mu\text{s}$ の約 200V の電圧を印加した。図 4.11 (a) に示すように、Ar プラズマ中では、基板電圧がビーム加速電圧に追従しているが、Ar/ C_7H_8 プラズマ中では DC 電圧が 70V くらいときは基板電圧には約 70V の自己バイアスがかかっている。しかしながら、Ar プラズマと同様の $2\mu\text{s}$ 、約 200V の電圧を重畳すると同時に基板電圧はグラウンドレベルまで落ちて、約 $8\mu\text{s}$ 間そ

の状態が続いた。これは、現状のデータからはまだ推測の域をでないが、堆積ガス雰囲気では基板表面の圧力が CH 分子の解離や水素の脱利によって増加しており、ビーム電子によるシース中での電離によりシースが消滅しているのではないかと考えられる。

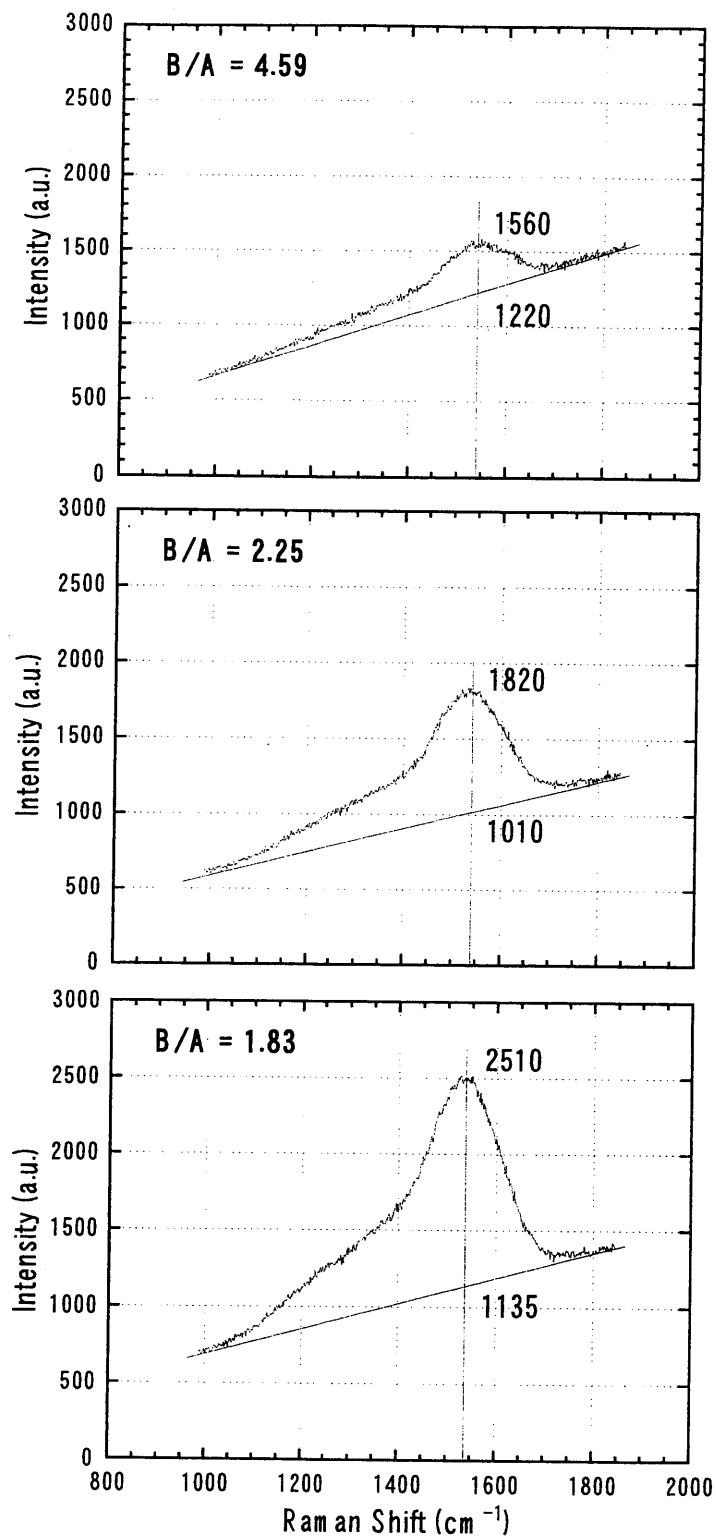
図 4.12 に本システムの最適条件（放電電流 10A、加速電圧 70V、 C_7F_8 ガス流量 3 sccm）で堆積した膜のラマンスペクトルを示す。このとき、円盤の両側に B/A 値が最も低い 1.5 の膜が得られた。

4.6 まとめ

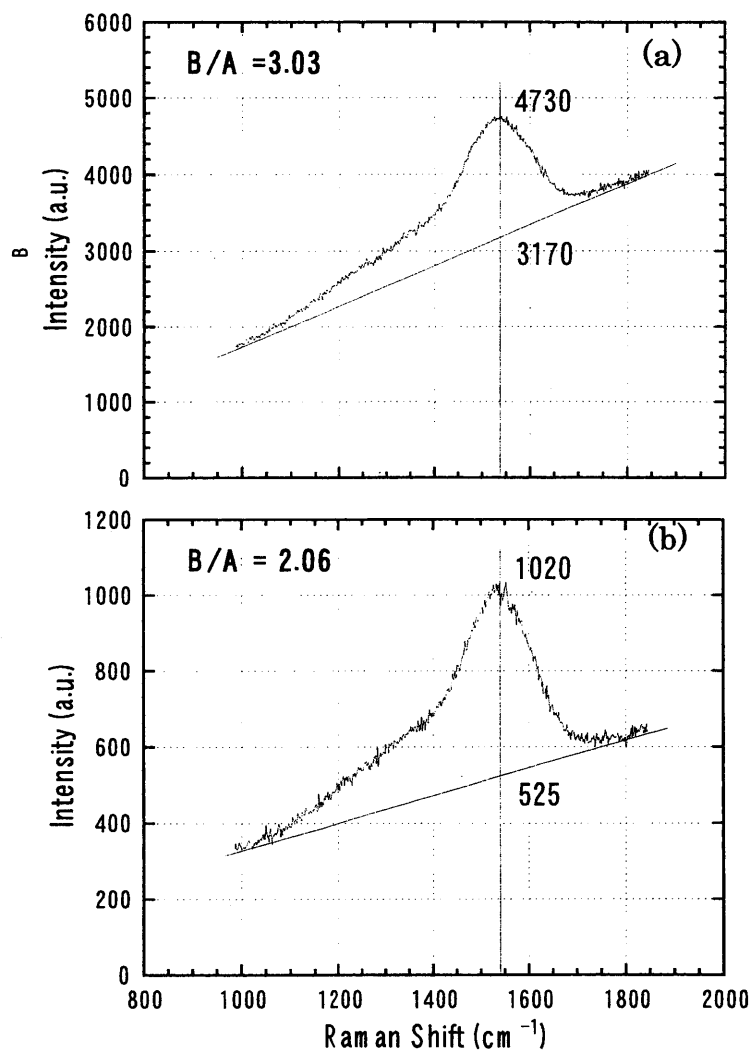
コンパクト EBEP 源を利用することで、基板上に DLC 膜を堆積した。膜の均一性はコンパクト EBEP の DC 放電プラズマ領域に磁石を置くことで向上した。DLC 膜を形成するためにイオン衝撃エネルギーは浮動電位の基板に対し入射するビーム電子に起因する自己バイアスによって得られた。ラマンスペクトルから高い加速電圧により、より良い膜特性が得られることが分かった。本システムで最も良い膜質を得るため、放電電流が 10A のとき最適条件（加速電圧：70V、 C_7F_8 ガス流量：3sccm）が得られた。この結果はコンパクト EBEP 源が磁気記憶媒体の製造における DLC 膜形成用装置としても有望であることを示している。

第 4 章の参考文献

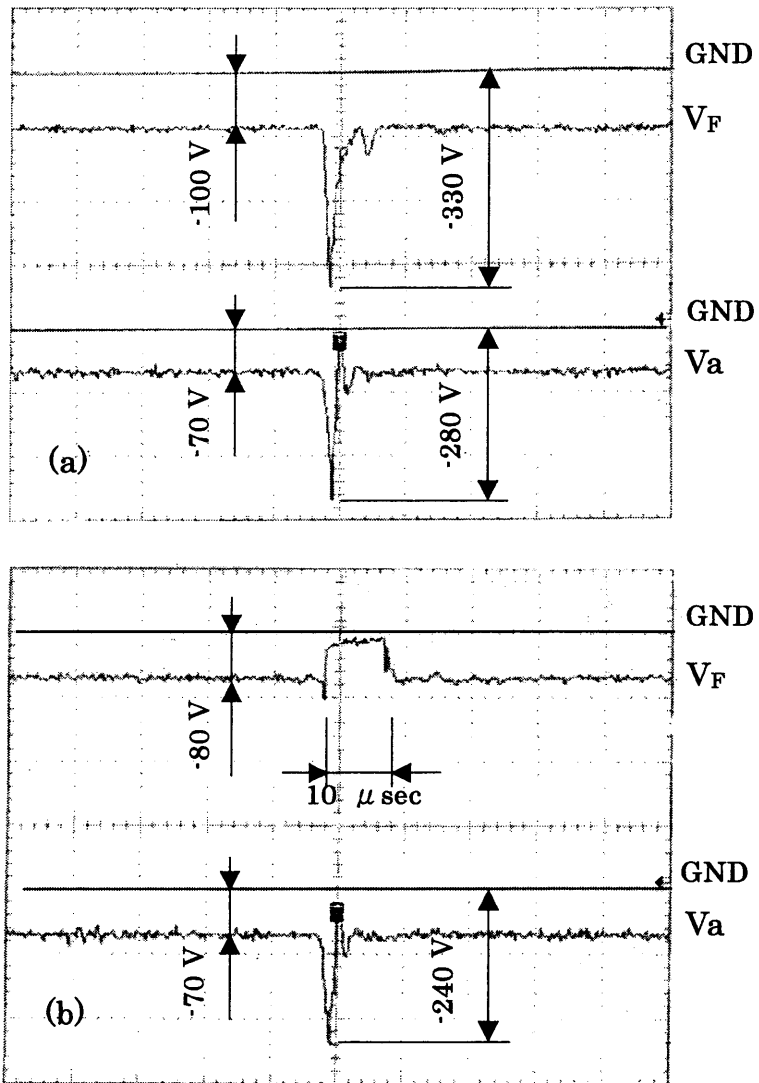
- [1] J. C. Angus, P. Koidl, and S. Domitz, in *Plasma Deposited Thin films*, edited by J. Mort and F. Jansen, 89 (Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1988).
- [2] *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*, edited by R. E. Clausing, L. Horton, J. C. Angus, and P. Koidl, (Plenum, New York, 1991).
- [3] E. S. Murdock R. F. Simmons, and R. Davidson: Roadmap for 10Gb/In2 media Challenges, *IEEE Trans. Magn.*, 28, 3078, (1992).
- [4] C. V. Deshpandey and R. F. Bunshah, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 2294, (1989).
- [5] M. Hamagaki and T. Hara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L383, (1994).
- [6] H. Saito, S. Tada, T. Suzuki, H. Muto, M. Hamagaki, and Y. Sakamoto, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 42, 401, (1999).
- [7] M. Hamagaki and T. Hara, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 36 (3), 200, (1993).
- [8] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and T. Akamatsu, *J. Appl. Phys.*, 64, 6464, (1988).
- [9] I. Nagai, A. Ishitani, and H. Kuroda, *J. Appl. Phys.*, 67, 2890, (1990).
- [10] J. Robertson, *Diamond and Related Materials*, 3, 361, (1994).



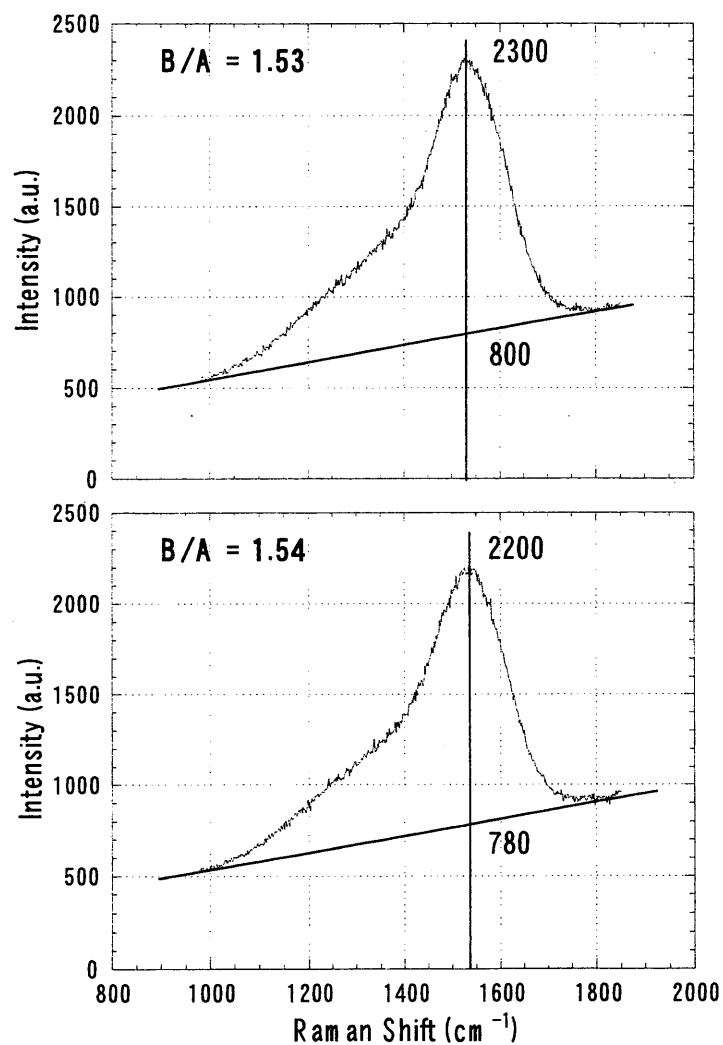
☒ 4.9 Raman spectroscopy of the films produced at different beam acceleration voltages of 30, 40, 50 V. C₇H₈ gas flow rate is 5 sccm. Ar flow rate to each source is 3.5 sccm. The D discharge current is fixed at 10 A.



⊠ 4.10 Raman spectroscopy of the films produced at different C_7H_8 gas flow rate of (a) 7 sccm and (b) 3 sccm. Ar flow rate at each source is 3.5 sccm. The beam acceleration voltage is fixed at 40 V. The DC discharge current of the sources were fixed at 10 A.



⊗ 4.11 The substrate voltage monitored by oscilloscope (a) in Ar plasma and (b) in Ar/ C_7H_8 plasma.



⊠ 4.12 Raman spectroscopy of the films on each side of the disk C_7H_8 gas flow rate is 3 sccm. Ar flow rate to each source is 3. sccm. The beam acceleration voltage is 70 V. The DC discharge current is 10 A.

5. 添付論文

ダイヤモンド関連

- [1] H. Ito, K. Teii, M. Ishikawa, M. Ito, M. Hori, T. Takeo, T. Kato, T. Goto,
Diamond deposition and behavior of atomic carbon species in a low pressure inductively
coupled plasma, Jpn. J. Appl. Phys., 38, Part1 (7B), 4504-4507, 1999.
- [2] K. Teii, H. Ito, M. Hori, T. Takeo, T. Goto
Kinetics and role of C, O, and OH in low-pressure nanocrystalline diamond growth, J.
Appl. Phys. 87(9), 4572-4579, 2000.
- [3] H. Ito, K. Teii, H. Funakoshi, M. Hori, T. Goto, M. Ito, T. Takeo
Loss kinetics of carbon atoms in low-pressure high density plasmas, J. Appl. Phys., 88(8),
4537-4541, 2000.
- [4] K. Teii, M. Hori, and T. Goto
Dual-electrode biasing for controlling ion-to-atom flux ratio during ion-assisted
deposition of diamond, J. Appl. Phys., 89(9), 4714-4718, 2001.
- [5] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, and K. Yoneda
Absolute concentration and loss kinetics of hydrogen atom in methane and hydrogen
plasmas, J. Appl. Phys., 90(11), 5497-5503, 2001.

微結晶シリコン関係

- [6] K. Murata, Y. Mizutani, E. Iwasaka, S. Takashima, M. Hori, T. Goto, S. Samukawa and
T. Tsukada
Growth of Preferentially Oriented Microcrystalline Silicon Film Using Pulse-Modulated
Ultrahigh-Frequency Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., 40, Part2 (1A/B), L4-L6, 2001.
- [7] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, and K. Yoneda
Behavior of hydrogen atoms in ultrahigh-frequency silane plasma, J. Appl. Phys., 89, 9,
4727-4731, 2001.

低誘電率有機薄膜微細加工関係

- [8] H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto
Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film
etching in high density N_2/H_2 and N_2/NH_3 plasmas, J. Appl. Phys., 91(5), 2615-2621,
2001.
- [9] H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto
Etching of Organic Low-k Film in ICP and UHF Plasma Employing N_2/H_2 and N_2/NH_3
Gases, 2001 International Dry Process Symposium, VI-6, Nov 9-10, 2001, Tokyo, JAPAN.