ECR プラズマを用いた高品質薄膜形成*

天沢敬生** 及川秀男** 廣野 滋** 松尾誠太郎**

Deposition of High Quality Thin Films Using ECR Plasma /
Takao AMAZAWA, Hideo OIKAWA, Sigeru HIRONO and Seitaro MATSUO

Key words: ECR, electron cyclotron resonance, aluminum oxide film, silicon dioxide film, amorphous carbon film

1. はじめに

近年のエレクトロニクス技術は、高精細のパーソナルコンピュータやデジタルビデオなどに代表されるように、画像をはじめとした大量データの高速処理に特徴付けられる。このような処理を行ううえで、超高速の論理演算 LSI のほか、各種の半導体メモリや磁気ディスク、光ディスクのような記憶装置、さらには液晶などのディスプレイ装置が必要となる。これらの素子や装置の飛躍的な性能向上を支える基本となる技術が微細化技術と薄膜化技術である。特に薄膜化の進展は急速であり、最先端の素子では 1~2 nm と薄膜としての限界に近い要求がある。

ECR (Electron Cyclotron Resonance) を用いた薄膜成長技術は、このような高品質極薄膜の領域を得意とすることから、ここ数年、様々な分野での利用が広がっている。最近の ECR 成膜装置は開発当初から大きく進歩し、固体

ソースを用いた分岐結合型 ECR 装置として実用に供せられている。Al や Si などの固体ターゲットソースを用い、ECR の高い反応性を利用することによって、従来の PVD (Physical Vapor Deposition) の容易さで CVD (Chemical Vapor Deposition) レベル以上の高品質の各種化合物薄膜を自由に形成することができる。CVD のような危険なガスを用いる必要はなく、特別な基板加熱も不要であるなどの利点から、今後、半導体薄膜や金属薄膜への展開が期待されている。

本稿では、最近の ECR 成膜技術に関して、急速に利用が広がっている Al_2O_3 や SiO_2 などの高耐圧の絶縁膜を中心に、今後の展開が期待される金属や半導体、アモルファスカーボン膜の形成について概説する。

2. ECR の原理と成膜装置

2.1 ECR プラズマとは

磁界 B の中にある電子 (電荷 $-q$) はローレンツ力 ($-qv \times B$) を受けて回転運動すなわちサイクロトロン運動する。このサイクロトロン周波数と同一の周波数 (qB/m) を持つ振動電界 (マイクロ波) を加えると共鳴が起こり、電子を効率的に加速することができる。これが電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance, ECR) であり、磁力線の周りを高速回転する電子とガス分子との衝突により高密度プラズマの発生が可能となる。ECR 条件を満足する磁束密度は、マイクロ波周波数 2.45 GHz の場合で 875 Gs である。ECR を用いることにより、無電極かつ低ガス圧で高密度のプラズマが得られ、エッチングのほか、CVD やスパッタ成膜など、幅広く利用される。

2.2 一般的 ECR プラズマ装置と成膜への効果

上述の原理を具体化した初期の ECR プラズマ装置を図

及川秀男

1970 年学習院大学理学部修士課程修了、理学博士。1970 年日本電信電話公社電気通信研究所に入社。1991 年より NTT アフティ社に勤務。現在に至る。研究分野：薄膜形成と解析、蒸着、スパッタ、CVD、ECR 法

廣野 滋

1977 年名古屋大学工学部応用物理学科修士課程修了、工学博士。1977 年日本電信電話公社電気通信研究所に入社。1999 年より NTT アフティ社に勤務。現在に至る。研究分野：磁気記録用保護膜、磁気記録用磁性薄膜、薄膜形成 (ECR, MBE)

松尾誠太郎

1972 年九州大学工学部修士課程修了、工学博士。1972 年日本電信電話公社電気通信研究所に入社。1999 年より NTT アフティ社に勤務。研究分野：反応性イオンエッチング、ECR プラズマ応用加工技術・装置の開発など

* 原稿受付 平成 12 年 2 月 9 日

** NTT アフティ (株) (東京都三鷹市下連雀 4-16-30, NTT 武蔵野研究開発センタ内)
天沢敬生

1973 年東京理科大学理工学部電気工学科卒、工学博士。1973 年日本電信電話公社電気通信研究所に入社。1999 年より NTT アフティ社に勤務。現在に至る。研究分野：LSI メタライゼーション、薄膜形成

図1 初期の ECR プラズマ装置

1に示す¹⁾。円筒状のプラズマ室の周囲に磁気コイルを配置し、プラズマ室内の適当な領域に ECR 条件を与える磁束密度 875 Gs を発生させる。この状態でプラズマ室内にガスを導入し、マイクロ波を印加することにより、0.01 Pa 台の低圧力で安定なプラズマが維持される。発生したプラズマは試料室に向かう発散磁界との相互作用によりプラズマ流として試料室に引き出され、10~30 eV 程度のエネルギーをもって試料表面に入射する。

ECR により高品質な薄膜が形成される最大の理由は、このようにエネルギー制御された大量のイオンが照射するなかで薄膜成長が進むことである。基板に入射するイオンのエネルギーが 50 eV 程度以上になると、イオンが基板内に入り込んだり、基板を構成する原子がたたき出されたり、あるいは基板に欠陥を発生させるなどにより、薄膜の不純物汚染やラフネスなどの問題を引き起こす。逆に蒸着法のように熱的なエネルギーのみで成膜する場合には、入射粒子のエネルギーは 0.1 eV という低いオーダーであり、基板表面で十分なマイグレーションができなくなる。これに対し ECR 成膜では、圧力などを変えることによって、照射イオンのエネルギーを適切な値に制御することが可能である。基板表面に到達した原子は薄膜成長に最も適したエネルギーを与えられて表面上をマイグレーションし、十分に安定な位置にとどまることができる。化合物薄膜においては、化学的に安定となるような高い結合力も期待できる。また、成膜中の圧力が低く、CVD におけるような不要な反応生成物などの汚染が発生することも無い。このように ECR プラズマは、理想に近い薄膜成長環境を提供することから、緻密・平滑性に優れたバルクの物性に近い薄膜の形成が可能となる。さらに、化合物を含むほとんどの薄膜形成において特別な基板加熱を必要としないことから、高温プロセスを嫌う様々な目的にも利用しうる。

2.3 最近の ECR 成膜装置

近年、実用に供せられている ECR 装置は、いくつかの点で大きく進化したものである。その代表例を図2および図3に示す^{2)~5)}。本装置の第1の特徴は、薄膜原料を固体ソースから供給している点である。プラズマ流の周囲に配置したリング状のターゲットに DC または RF 電力を印加することで、各種金属元素などがスパッタされ、基板表面に到達する。このとき、ECR による活性かつ高密度のプラズマの作用により、無加熱で高品質の化合物薄膜を得ることができる。例えば、ターゲットが Si の場合、Ar ガスを用いると Si 膜が成膜され、Ar+O₂ ガスでは SiO₂ 膜、Ar+N₂ では Si₃N₄ 膜が成膜される。SiH₄ ガスを用いる CVD と異なり、水素フリーな膜が得られるほか、危険なガスを全く用いない優れた環境適合性も ECR の利用が広

図2 固体ソース ECR プラズマ成膜装置

図3 最近の固体ソース ECR プラズマ成膜装置 (AFTEX-7600. 6 インチ C to C 枚葉全自動処理)

図4 固体ソース ECR 成膜の膜厚均一性

まる一因となっている。

本装置の第2の特徴は、ECR プラズマ源に分岐結合型を用いている点である。従来の方式では、マイクロ波はプラズマチャンバ内に垂直方向から直接導入されていた。このため、真空導入窓の石英板に成膜材料が付着し、金属の成膜に難点があったほか、メンテナンスの点で量産には不向きであった。分岐結合型では、マイクロ波をいったん2方向に分岐し、導入窓をターゲットの陰となる位置に配置する構造とすることで、膜付着を防止した。これにより、量産を行う生産現場においても安定な稼働が実現された。

第3の特徴は大口径化の工夫である。ECR プラズマ源はマグネットを用いているため、その分、装置が大型化するという難点がある。そこで、小さなプラズマ源で大口径化を実現するために、基板を傾斜回転する方法をとっている。図4は、基板面内の膜厚分布が傾斜角によって変化する様子を示している。傾斜角を30°にすることで、6インチで±2%の均一性が得られており、8インチでも±3%以内となることがシミュレーションされている。

3. 高品質薄膜の形成

これまでに固体ソース ECR プラズマを用いて成膜されている薄膜材料を、その用途とともに表1に示す。ECR で成膜できる材料は、絶縁性薄膜から金属、半導体薄膜のほとんどすべてであり、用途も半導体レーザーやLSI, GMR ヘッド, TFT などと、多岐にわたっている。現在、生産ラインで用いられている材料は Al_2O_3 や SiO_2 などの絶縁膜であるが、金属や半導体薄膜についても幅広い分野で ECR 成膜の開発研究が活発化している。

3.1 酸化膜

Al_2O_3 や SiO_2 に代表される金属酸化物の成膜に共通した重要な特徴は、 O_2 流量の大小によってメタルモードと酸化物モードの区別が存在することである。これら酸化物の成膜には、金属ターゲットと Ar/O_2 混合ガスを用いる。図5は、 SiO_2 膜の成膜速度と屈折率を O_2 流量に対してプロットしたものである⁶⁾。成膜速度は低 O_2 流量側で高く、5 SCCM 以上で急激に低下している。これは、 O_2 流量が

表1 ECR 薄膜材料とその用途

	薄 膜 材 料	用 途
絶縁性薄膜	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ta}_2\text{O}_5$	レーザ端面コート
	$\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{ZnO}, \text{HfO}$	GMR, TMR ヘッド
	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{AlN}$	LSI ゲート絶縁膜
	STO, BST, PZT	(DRAM, FRAM)
		LSI バリア ($\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$)
導電性薄膜	Al, Au	X 線マスク
	Ti, Ta, W, Mo	拡散バリア
	TiN, TaN	シリサイド
	Fe, Cr, FeN, CoCr	
	ITO	
半導体薄膜	a-Si, poly-Si	TFT, 太陽電池
	a-C, DLC	コーティング

図5 SiO_2 膜の成膜速度と屈折率の酸素流量依存性 (Ar 流量: 30 SCCM, マイクロ波パワー: 500 W, RF パワー: 500 W)

低い場合には、ターゲットから原子状の Si が飛び出しているのに対し、 O_2 流量が大きくなると、ターゲット表面がスパッタ率の低い酸化物で覆われてしまうためと考えられる。屈折率は O_2 流量約 2 SCCM 以上で SiO_2 のバルク値 1.48 に近い値になっている。 O_2 流量 2~5 SCCM の領域をメタルモード、5 SCCM 以上を酸化物モードと呼ぶ。いずれも基板には SiO_2 膜が形成されるが、ターゲット表面でスパッタされる物質が金属か酸化物かの違いがある。 SiO_2 以外にもすべての金属酸化物の成膜はこのような特性となる。メタルモードでは成膜速度が大きく取れ、一方、酸化物モードは絶縁特性に優れるという特徴を持ち、用途に応じて使い分けができる。屈折率制御が主体となるレーザ端面コートではメタルモードが用いられる。Auger による組成分析によれば、 SiO_2 や Al_2O_3 などのメタルモード、酸化物モード両者とも stoichiometry を満足しており、差異はみられない。ただし、屈折率が増大する程度にまで O_2 流量を下げた場合には膜内酸素量は減少する。 O_2 流量の大きい酸化物モードでは、屈折率がわずかに小さくなる傾向がみられるが、物理的性質は両者でほとんど変わらない。ECR 薄膜は表面平滑性にも優れ、

(a) スパッタ膜
($R_{\max}=5.3$ nm)

(b) ECR 膜
($R_{\max}=0.48$ nm)

図6 Al_2O_3 膜の表面粗さ (膜厚 100 nm)

図7 $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ MOS キャパシタの高周波 C - V 曲線

膜の凹凸は原子レベルである。図6は、 Al_2O_3 膜の AFM 像を、一般のスパッタ膜と比較したものである。RF スパッタ膜の最大粗さ $R_{\max}$ が 5.3 nm であるのに対し、ECR 膜は 0.48 nm と小さい。

絶縁膜の基本的な電気特性に関しては、MOS キャパシタを用いて評価した。p 型 3~5 $\Omega\cdot\text{cm}$ の Si(100) 基板上に、 SiO_2 や Al_2O_3 などの各種 ECR 絶縁膜を形成し、その上に抵抗加熱方式のマスク蒸着により Al 電極を形成した。図7は、成膜時の酸素流量を 2~7 SCCM に変えて成膜した SiO_2 膜に対する C - V 特性の変化を示している。酸素流量が 2 SCCM と少ない場合には C - V 曲線が負側に大きくシフトしており、Si-SiO₂ 界面に大きな界面電荷が発生している。酸素流量が増えるに従ってシフト量は小さくなり、酸化モードとなる 5 SCCM 以上で理想曲線に近づいている。図8は、 C - V 曲線の負側へのシフト量を表すフラットバンド電圧 V_{FB} の SiO_2 膜厚依存性である。 V_{FB} と膜厚の関係は図内に示すように直線となり、その傾きは界面固定電荷量 Q_{ss} を表している。同図から、成膜時に基板加熱することで、傾きすなわち固定電荷が減少し、基板温度 400°C では、LSI として実用可能なレベルである $5\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ が得られている。絶縁膜として Al_2O_3 や Ta_2O_5 膜を用いた MOS キャパシタにおいてもほぼ同様の挙動を示した。物性的な評価ではほとんど区別がつかないメタルモードと酸化モードではあるが、界面電荷量

図8 V_{FB} の SiO_2 膜厚依存性

図9 SiO_2 膜の抵抗率

に関してはある程度の差異が存在する結果となっている。これは、メタルのダングリングボンドによるものと考えられる。一般的なキャパシタ評価においては、高温アニールと低温の水素アニールを組み合わせた特性安定化が不可欠であるが、上記の評価は全くアニール無しで行っている。ECR 成膜では、as depo においても十分にダメージが小さいことが理解される。

C - V 特性の酸化膜容量から絶縁膜の誘電率を求めることができ、 SiO_2 で 4, Al_2O_3 で 7~10 の値が得られた。 Ta_2O_5 を用いた MOS 構造では、 Ta_2O_5 と Si 基板との間に SiO_2 層が形成されて等価的な誘電率は 7 程度となったが、あらかじめ Ar ガスのみで Ta 膜を形成してから Ta_2O_5 膜を成膜したものは約 25 と高い誘電率が得られた。

絶縁特性に関しては、MOS 構造の微少電流測定により評価した。図9は、膜厚 2~40 nm の SiO_2 膜の抵抗率を印加電圧に対してプロットしたものである。絶縁耐圧は 2 nm の極薄膜まで 10 MV/cm 以上のレベルであり、高温で熱酸化した SiO_2 と同等の優れた特性が得られている。以上のデータは酸化モードで成膜した SiO_2 膜のものであるが、メタルモードでも同様な特性であった。 Al_2O_3 の場合には、酸化モードでは図9に近い特性を示したが、メタルモードでは耐圧が 5 MV/cm 程度にまで低下した⁷⁾。

また、 Ta_2O_5 膜でも 5 MV/cm 前後の耐圧であった。

以上に述べた二元の金属酸化物以外にも、STO (SrTiO_3) や BST ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$) など、あらゆる種類の酸化物薄膜に関して、化合物自身またはモザイク状のターゲットを用いて成膜することができる。特に ECR による STO 膜は低温成膜でも高い誘電率が得られ、50 GHz でも誘電損失の劣化が見られないことが報告されている⁸⁾。

3.2 窒化膜（絶縁膜）

Si_3N_4 や AlN などの各種窒化物についても、 Ar/N_2 混合ガスプラズマを用いることにより、基板加熱無しで形成することができる。これら窒化物に関しては、メタルモードと酸化物モードのような明確な区別は見られず、成膜速度は N_2 流量の増加とともに徐々に低下するのみである。しかし、ある程度以上の N_2 流量ではバルクの組成比に近づき、屈折率はほぼ一定となる。 O_2 と N_2 の両方のガスを添加して屈折率を自由に制御した SiON のような三元化合物薄膜を形成することも容易である。

Si_3N_4 や AlN などの窒化膜の絶縁特性は酸化膜よりは低く、耐圧は 5 MV/cm 程度である。これら窒化膜は、応力が高い材料ではあるが、耐薬品性が高く、ダイヤモンドに次ぐ硬度を有することなどの特性を生かし、様々な用途に用いられる。

3.3 金属および半導体薄膜

導入窓への膜付着を防止した分岐結合型 ECR 装置が開発されて以来、Al や Ti、Ta などの各種金属薄膜のほか、TiN、TaN のような窒化物、Si 薄膜などが検討されている。これら結晶性を有する薄膜では、イオン照射の効果は、主に結晶性の改善やそれに伴う反応や応力の制御性に表れる。

特に Ta 薄膜は、高品質、低応力の特性を生かし、X 線マスク材料として利用されている。Ta 薄膜を一般的なスパッタ法で形成した場合には、抵抗率 $150 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の $\beta\text{-Ta}$ となる。ところが、ECR を用い Xe ガスプラズマ中で成膜したところ、 150°C 程度の加熱で $\alpha\text{-Ta}$ 膜となることが判明した⁹⁾。 $\alpha\text{-Ta}$ 膜の抵抗率は $13\sim 18 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ と低く、結晶粒径も $1 \mu\text{m}$ 程度と大きかった。近年 LSI 配線用のバリア膜として注目されている TiN や TaN 薄膜は、 Ar/N_2 ガスプラズマ中で容易に成膜できる。図 10 は ECR-TaN 膜の Cu に対するバリア耐性を、一般のスパッタ膜と比較したものである¹⁰⁾。熱処理後の ECR 膜を通した Cu の拡散量はスパッタ膜に比べて 1 けた以上低く抑えられている。高融点金属では、成膜条件によっては結晶粒界に 1 nm 近い空隙ができることが報告されており、このような粒界の性質が ECR プラズマ照射によって改善されているものと考えられる。

半導体薄膜としては、Gao らによる Si のエピタキシャ

図 10 TaN 膜を通した Cu の拡散
Cu/TaN/SiO₂ 構造で 650°C 、30 分の熱処理を行い、Cu を除去した後に SIMS 分析した。

図 11 ECR カーボン膜の摩耗深さのイオン加速電圧依存性

ル成長の報告がある¹¹⁾。Si 基板上にエピタキシャル成長する場合、基板に正バイアスを印加して ECR によるイオンエネルギーをやや低減した方がエピタキシャル条件のマージンが広がる結果が得られている。

3.4 アモルファスカーボン膜

ハードディスクの媒体やヘッドには、現在 10 nm レベルの薄層カーボン保護膜が用いられており、今後の高密度化とともになお一層の薄層化と高耐久性化が求められている。ECR 成膜法で作成したカーボン膜は、著しい高耐摩耗性の実現できるため、将来の保護膜として有望である¹²⁾¹³⁾。

固体ソース ECR 成膜でカーボン膜を作成する場合、イオン流による軽いエッチングを併用しながら成膜する手法が有効である。この照射イオンの電流密度と加速電圧を独立に制御するため、基板に RF バイアスを印加する手法を用いた。図 11 にイオン電流を $7.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に固定した場合の、照射イオンの加速電圧がカーボン膜の摩耗特性に及ぼす影響を示す。薄層膜の耐久性を評価するため、ダイヤモンド探針を装着した AFM を用い、nm レベルの摩耗特性を評価した¹⁴⁾。カーボン膜の膜厚は 40 nm である。加

図12 ECR およびRF スパッタカーボン膜の摩耗特性

速電圧が50 V までは摩耗特性が減少し、150 V 程度まではほぼ一定値をとる。加速電圧が150 V を超えると急激に摩耗量が増大する。50 V までの加速電圧条件下、成膜中はイオン照射により膜のエッチングは生じるものの、成膜したサンプルにイオンのみを照射した場合には、エッチングが生じない。この条件下では、カーボン膜中に組み込まれた原子に対するエッチングは生じないことから、成長表面を拡散している原子や基板側の最表面の原子と結合しているものの、ダングリングボンドが多く結合力が低い原子のみがエッチングされるものと考えられる。強く結合した原子に対するエッチング能はなく、結合が弱い原子のみを選択的にエッチングするため、膜そのものの硬度が増大し、耐摩耗性が向上したものと予想している。

ECR カーボン膜の特長を明らかにするため、標準的な成膜手法であるRF スパッタ法によるカーボン膜との比較を行った。図12に両カーボン膜と比較のためのダイヤモンド(100)面の摩耗特性を示す。RF スパッタカーボン膜の摩耗特性はECR カーボン膜に比べ劣っている。この膜では、低ガス圧な膜ほど、摩耗特性が向上する。ECR 膜はイオン照射条件により摩耗特性が異なり、図11で示したように、低加速電圧(50 V 以下)で作成した膜より高加速電圧(50~150 V)で作成した膜の方が摩耗特性に優れている。特に高加速電圧で作成した膜の摩耗特性は、ほぼバルクダイヤモンドの摩耗特性に匹敵し、高い耐摩耗特性を示す。このECR カーボン膜は、次世代のハードディスク用保護膜として有望な候補と考えられる。

4. お わ り に

固体ソース ECR 成膜に関して、薄膜の物性や電気的性質に及ぼすイオン照射の効果に焦点を当てて概説した。ECR プラズマの特徴は低エネルギー、高イオン密度にあり、成膜中にそれぞれの材料および特性に適したエネルギーのイオンを照射することによって、目的とする性能を

引き出すことが可能となる。ECR プラズマ技術は、単なる原理応用のフェイズから一歩踏みだし、実用技術としての完成段階に入っている。今後は、新材料探索が活発化しているLSI やディスプレイの分野などで、高品質極薄膜のニーズがますます強まることが予想され、ECR の利用が広がっていくものと思われる。

参 考 文 献

- 1) S. Matsuo, M. Kiuchi and T. Ono : ECR Low-Energy Ion Equipment and Its Application to Deposition and Etching, Proc. 10th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technology '86, Tokyo, (1986) 471.
- 2) T. Ono, C. Takahashi and S. Matsuo : Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition Technique Using Raw Material Supply by Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 8, (1984) L 534.
- 3) C. Takahashi, M. Kiuchi, T. Ono and S. Matsuo : An Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition Technique Employing Magnetron Mode Sputtering, J. Vac. Sci. Technol., **A 6**, 4, (1988) 2348.
- 4) T. Ono, H. Nishimura, M. Shimada and S. Matsuo : Electron Cyclotron Resonance Plasma Source for Conductive Film Deposition, J. Vac. Sci. Technol., **A 12**, 4, (1994) 1281.
- 5) M. Shimada, T. Ono, H. Nishimura and S. Matsuo : Application of Electron Cyclotron Resonance Plasma Source to Conductive Film Deposition, J. Vac. Sci. Technol., **A 13**, 3, (1995) 815.
- 6) T. Amazawa, T. Ono, M. Shimada, S. Matsuo and H. Oikawa : Ultrathin Oxide Films Deposited Using Electron Cyclotron Resonance Sputter, J. Vac. Sci. Technol., **B 17**, 5, (1999) 2222.
- 7) M. Shimada, T. Amazawa, T. Ono, S. Matsuo and H. Oikawa : Ultrathin Al_2O_3 and AlN Films Deposited by Reactive Sputter Using Advanced Electron Cyclotron Resonance Plasma Source, Proc. Fifth Int. Symp. Sputtering and Plasma Processes (ISSP '99), (1999) 123.
- 8) K. Ikuta, M. Tsukada and H. Nishimura : Low-Temperature Deposition of SrTiO_3 Thin Films by Electron-Cyclotron-Resonance Sputtering for Monolithic Microwave Integrated Circuits Operating in the mm-Wave Band, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, Pt. 1, 4 A, (1998) 1960.
- 9) H. Nishimura, T. Ono, M. Oda and S. Matsuo : Tantalum Metallization Using an Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Source Coupled with Divided Microwaves, J. Vac. Sci. Technol., **A 15**, 3, (1997) 707.
- 10) T. Ono, T. Amazawa, H. Nishimura and S. Matsuo : Tantalum and Tantalum Nitride Films Deposited by Electron Cyclotron Resonance Sputtering as Barriers to Copper Diffusion, J. Vac. Sci. Technol., **B 17**, 5, (1999) 2385.
- 11) J. Gao, H. Nakashima, J. Wang, K. Iwanaga, D. Gao, K. Furukawa and K. Muraoka : Effect of Substrate Bias on Si Epitaxial Growth Using Sputtering-Type Electron Cyclotron Resonance (ECR) Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, Pt. 2, 11 B, (1999) L 1293.
- 12) S. Hirono, S. Umemura, Y. Andoh, T. Hayashi and R. Kaneko : High Wear Durability of ECR-Sputtered Carbon Films, IEEE Trans. MAG., **14**, (1998) 1729.
- 13) 廣野 滋, 梅村 茂, 林 孝好, 金子礼三 : ECR スパッタ法によるカーボン膜, トライボロジスト, **45**, 3, (2000) 204.
- 14) R. Kaneko, S. Oguchi, T. Miyamoto, Y. Andoh and S. Miyamoto : Micro-tribology for Magnetic Recording, STLE Special Publication, SP-29, (1990) 31.