永久磁石による電子サイクロtron共鳴放電を用いた CH₄/H₂ プラズマの成膜への応用*

安井 利明**・大家 泉**・村井 晶**
田原 弘一**・吉川 孝雄**

(受理1996年12月1日, 掲載決定1997年1月11日)

Application of ECR-CH₄/H₂ Plasma Using Permanent Magnets to Film Deposition

Toshiaki YASUI, Izumi OYA, Akira MURAI,
Hirokazu TAHARA and Takao YOSHIKAWA

(Faculty of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama 1-3, Toyonaka, Osaka)

(Received December 1, 1996, Accepted January 11, 1997)

1. はじめに

ダイヤモンド薄膜は、その優れた特性から切削工具や半導体材料など様々な応用が期待されているため、プラズマCVD法等の成膜法が盛んに研究されている¹⁾。特に、2.45 GHzのマイクロ波による電子サイクロtron共鳴(ECR)放電を用いたプラズマCVD法は、他のプラズマCVD法よりも更に低圧下でダイヤモンド薄膜の合成が可能であり、また高密度かつクリーンなプラズマにより不純物の混入が少ない良質の薄膜の合成が期待できる。しかし、ソレノイドコイルを用いたECRプラズマ源では、装置の複雑化・大電力化が避けられず、大面積成膜には不向きと考えられる。本研究では以前に永久磁石を用いたプラズマの生成法を研究し、0.1 Pa以下の圧力で大面積プラズマの生成の可能性を示した^{2,3)}。この永久磁石を用いたECRプラズマ源によりプラズマCVD法でダイヤモンドが成膜できれば、装置を簡素化・省電力化できるため大面積成膜が容易になると考えられる。そこで本研究では、この永久磁石を用いたECRプラズマ源をダイヤモンド薄膜合成に応用するために、数Paの圧力下でのプラズマの生成実験を行った。更に、H₂ガスにCH₄/H₂/O₂ガスを用いて、そのプラズ

Fig. 1 ECR plasma source for diamond deposition.

マの診断を行うと共に成膜実験を行った。

2. 実験装置

Fig. 1に永久磁石を用いたECRプラズマ源を示す。放電室は、内径160 mmの石英ガラス製でその上面にSmCo磁石(10×20×5 mm)がリングカスプ状に4列配置されている。各磁石はステンレス板で覆われてお

* 平成8年10月31日 第37回真空に関する連合講演会で講演

** 大阪大学基礎工学部 (〒560 大阪府豊中市待兼山町1-3)

Table 1 Deposition condition

Microwave power (W)	800
Chamber pressure (Pa)	2.17
Total flow rate (sccm)	255
CH ₄ concentration (%)	4.0
O ₂ concentration (%)	2.0
Bias voltage (V)	+40
Substrate temperature (°C)	600
Substrate	Si(100)

Fig. 2 Spatial profile of plasma at 70 mm downstream from the magnet surface.

り、その背面を水冷されている。ECR 面 (87.5 mT) は永久磁石表面から約 6 mm 下方に平面状に生成される。2.45 GHz のマイクロ波は石英ガラス製放電室の側面から入射され、磁石表面に形成される ECR 領域でプラズマを生成する。H₂ ガスは放電室上面のガスポートから供給される。基板ホルダーは、放電室下面に設置されており、磁石表面からの距離は可変となっている。また基板ホルダーは、その背面から基板に対しバイアス電圧の印加とヒーターによる加熱ができる構造となっている。

本研究では、まず H₂ ガスを用いて、基板前面でのプラズマ密度と電子温度の空間分布を静電単探針で調べた。また、CH₄/H₂/O₂ ガスを用い、プラズマ中で生成される粒子種を発光分光分析により同定し、その発光強度の圧力及びガス流量比に対する依存性を調べた。基板ホルダー中心に測定窓を設け、プラズマ中心部での発光を分光器に導き分光測定を行った。そして最後に、CH₄/H₂/O₂ を用いて成膜実験を行った。その成膜条件を Table 1 に示す。得られた薄膜は、走査型電子顕微鏡

Fig. 3 Peak intensities of emission spectra from plasma for various pressures.

(SEM) 観察・X 線光電子分光法 (XPS)・ラマン分光法を用いて評価した。

3. 実験結果と考察

磁石表面から 40 mm 下方での空間分布は、壁面近傍でプラズマ密度及び電子温度が高く、中心部に向かい減少していた。これは H₂ ガスの圧力の増加により、マイクロ波がその入射窓の近傍で強く吸収されているためと考えられる。しかし基板位置が磁石表面から離れるに従い、放電室中心部でのプラズマ密度は高くなり、磁石表面の下方 70 mm 付近で最大となった。この時の空間分布を Fig. 2 に示す。圧力の増加と共に電子温度は壁面近傍でやや増加するが、プラズマ密度は放電室全体で同様である。マイクロ波電力 800 W、圧力 2.17 Pa の時、半径 70 mm の領域でカットオフ密度を超える高密度プラズマが生成されている。以下の実験では、基板をこの位置に固定して行った。

CH₄/H₂/O₂ ガスを用いてプラズマ中心での発光を測定した結果、Hβ, Hγ, CH, CO, OH の各スペクトルが観測された。H, OH は非ダイヤモンド相の除去に必要な粒子と考えられている。Fig. 3 に各スペクトルの発光強度の圧力依存性を示す。圧力の増加と共に各発光強度が増加するが、1.5 Pa 以上で増加しなくなり、特に CH の発光強度は 1.5 Pa 以上で減少する傾向にある。CH₄:O₂=2:1 に固定し、CH₄ 濃度を変化させた結果を Fig. 4 に示す。CH₄ 濃度の増加と共に CH の発光強度は増加するが、CO, OH の発光強度は 5 % を境に減少している。一方、H の発光強度は 5 % 以上でやや増加している。

Fig. 4 Peak intensities of emission spectra from plasma for various CH₄ concentration.

Fig. 5 XPS spectrum for deposited film.

この発光分光分析の実験結果を参考に、Table 1に示す成膜条件で2時間の成膜実験を行った。得られた薄膜の表面のXPS分析の結果をFig. 5に示す。薄膜表面にC1s結合及びSi-C結合が生成されており、Si基板上への炭素粒子の堆積が確認された。特に、Si-C結合のビ

Fig. 6 Raman spectrum for deposited film.

ークはダイヤモンド膜形成の核形成に必要と考えられる。しかし、SEMによる表面観察からは基板上に結晶の存在は確認できなかった。さらにラマン分光分析を行った結果、Fig. 6に示すように得られた膜は1350, 1580 cm⁻¹付近にピークを持つグラファイトカーボン膜であった。基板の加熱温度が600℃とダイヤモンド成膜としては低く、非ダイヤモンド相の除去が進まなかったためではないかと考えられる。

4. まとめ

永久磁石を用いたプラズマCVD源により、H₂ガスを用いた実験で圧力2.17 Paの時、直径160 mmの領域で一様かつ高密度プラズマの生成が可能であった。このプラズマ源でCH₄/H₂/O₂ガスを用いて成膜を行ったところ、Si基板上にSi-C結合をもつグラファイトカーボンが成膜された。今後、基板温度を更に上げた成膜実験を行う予定である。

〔文 献〕

- 1) 田原弘一, 三山彰一, 安井利明, 尾上憲一, 吉川孝雄: 高温学会誌, **19** (1993) 160.
- 2) 安井利明, 中瀬清隆, 田原弘一, 吉川孝雄: 真空, **38** (1995) 163.
- 3) T. Yausi, H. Tahara and T. Yoshikawa: J. Vac. Sci. & Technol. **A13** (1995) 2105.