有磁場マイクロ波プラズマ気相合成装置内に付着した
炭素薄膜の酸素プラズマによるエッチング全 炯敏^{*1}・八田 章光^{*2}・伊藤 利道^{*1}

(受理1998年12月3日, 掲載決定1999年3月6日)

Oxygen Plasma Etching of Carbon Films Unintentionally Deposited on Chamber
Walls in Magneto-Active Microwave Chemical Vapor Deposition SystemHyeongmin JEON^{*1}, Akimitsu HATTA^{*2} and Toshimichi ITO^{*1}^{*1}(Department of Electrical Engineering, Osaka University, Suita, 565-0871 Osaka)^{*2}(Department of Electronic and Photonic Systems Engineering,
Kochi University of Technology, 782-8502 Kochi)

(Received December 3, 1998, Accepted March 6, 1999)

Carbon films deposited unintentionally on substrate holder and reactor walls significantly influenced on diamond nucleation and growth using magneto-active microwave plasma chemical vapor deposition method (MPCVD). In this study, the etching process of such carbon films for a reproducible cleaning process has been investigated. In order to clarify the effect of magneto-active microwave pure-oxygen plasma, CO₂ and CO products were mainly measured as functions of treatment time, plasma pressure, microwave power and substrate bias voltage. The results obtained show that there are three time regions in the etching process which may depend on the spatial distributions of the oxygen-related radicals and the carbon films in the chamber. It is found that relatively inefficient etching proceeded in the third stage, the origin of which is discussed.

1. 緒 論

有磁場マイクロ波プラズマ気相合成法 (magneto-active MPCVD) は、低圧下で高密度プラズマを容易に発生できるため、ダイヤモンド薄膜合成の大量化や低温プロセス化に満用されている¹⁾。しかし、CVD装置内に堆積した炭素系膜がダイヤモンドの核形成や成長過程に影響を及ぼすことが問題となっている²⁾。特に基板を装着する基板ホルダーや高密度プラズマが発生する空間領域の周辺の反応容器内壁では、イオン衝撃を受けやす

く、また温度が高くなりやすいため、反応容器内に形成された励起種により堆積した炭素系膜のエッチングが生じる。このため、プラズマ中の励起種の種類や分布に無視できない影響が現われ、炭素系膜の再現性の良い除去法の開発が希求されている。本研究では、有磁場マイクロ波酸素プラズマを用いた場合の容器内に堆積した炭素系膜のエッチング過程を調べた。エッチングにより生じる炭素酸化物の生成速度の処理時間依存性やその他のプロセスパラメータの影響を調べ、それらの結果から再現性の良い炭素系膜除去法に関して検討を行った。

2. 実 験

Fig. 1 はダイヤモンド薄膜の合成及び炭素系膜のエッチングを行った有磁場 MPCVD 装置の模式図である。

* 平成10年11月12日 第39回真空に関する連合講演会で講演

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{*2} 高知工科大学電子光システム工学科 (〒782-8502 高知県香美郡土佐山田町官の口)

Fig. 1 A schematic diagram of the magneto-active microwave plasma CVD apparatus used.

ダイヤモンド成膜は基板ホルダーを磁場強度0.0875 Tの空間領域に設定して行った (Fig. 1の①)。一方、炭素系膜のエッチングを行う際には、基板ホルダーを装置終端に置き (Fig. 1の②)、酸素プラズマ処理時間、プラズマ圧力及びマイクロ波電力の依存性を調べた。ただし、エッチングの基板バイアス電圧依存性を調べる場合には成膜時と同じ位置に基板ホルダーを置いた。炭素系膜のエッチングにより生成されたCOやCO₂の時間変化量 (生成速度) を測定することにより、エッチング過程を評価した。計測したCOやCO₂生成量は同じ真空条件下 (主排気バルブの開度を固定) においてマスフローコントローラを用いて供給された既知流量のCOやCO₂に対する値と比較することによりそれぞれの流量に換算した。エッチングの時間依存性を調べる場合には赤外レーザー吸収分光法 (IRLAS) を用い³⁾、圧力の影響を調べる場合にはIRLASと四重極質量分析法 (QMS) を同時に使い、マイクロ波電力や基板バイアス電圧の影響を調べる場合にはQMSのみを用いた。

3. 実験結果と検討

Fig. 2は、試料ホルダー及び装置内壁に堆積した炭素系膜を酸素プラズマによりエッチングする際に単位時間当りに生成されたCO₂量の処理時間依存性を示す。この時のエッチング条件をTable 1に示す。時間当りのCO₂生成量 (生成速度) は酸素プラズマ洗浄のはじめと終わりで1桁以上変化した。エッチング開始時には、エッチング効率が特に高く、CO₂生成効率 (CO₂生成速度/O₂流入速度) は50%であったが、エッチング速度が飽和する時間領域 (後述の段階Ⅲ) では、CO₂生成効率は3%程度にまで低下した。一方、エッチング実験終了後に装置内壁を直接目視したところ、基板ホルダーやその周辺の炭素系膜の変化が顕著に起こり、内壁全体

Fig. 2 Treatment time dependence of P^{CO_2} , CO₂ product per minute, when carbon films deposited in a CVD chamber walls were etched using magneto-active microwave oxygen plasma. P^{CO_2} was obtained from IRLAS data taken at a source pressure of 1 Pa, a microwave input power of 5 kW and a bias voltage of 30 V.

Table 1 Experimental conditions of etching carbon films on substrate holder and chamber walls using magneto-active microwave oxygen plasma

gas (flow rate)	O ₂ (10 sccm)
pressure	10 Pa
temperature of substrate holder	~500°C
MW power	5 kW
substrate bias voltage	+30 V
distance from plasma chamber	30 cm

にわたる炭素系膜の除去はほとんど生じないことがわかった。これは、酸素プラズマによるエッチングは、酸素プラズマの直接照射される基板ホルダーを中心として生じることを意味している。

一方、Fig. 2より、CO₂生成速度が三つの時間領域に分離できることがわかる。得られたCO₂生成速度、 P^{CO_2} (ccm) の処理時間依存性を式に表わすと次のようになった。

$$P^{\text{CO}_2} = P_0 - a_0 t, \quad 0 \leq t \leq t_1 \quad (1)$$

$$P^{\text{CO}_2} = P_1 \exp [-a_1 t] + P_2, \quad t_1 \leq t \leq t_2 \quad (2)$$

$$P^{\text{CO}_2} = P_3, \quad t \geq t_2 \quad (3)$$

ここで、使用した各パラメータは、 $t_1 = 19$ min, $t_2 = 38$ min, $P_0 = 5.0$ ccm, $P_1 = 2.0$ ccm, $P_2 = 0.052$ ccm, $P_3 = 0.335$

Fig. 3 Effect of oxygen plasma pressure on P_3^{CO} in the third etching stage (shown in Fig. 2). The P_3^{CO} values were deduced from QMS and IRLAS data taken at a pressure of 1 Pa and a bias voltage of 30 V.

Fig. 4 Effect of microwave power on P_3^{CO} in the third etching stage (shown in Fig. 2). The P_3^{CO} values were calculated from QMS data taken at a pressure of 1 Pa and a bias voltage of 30 V.

ccm, $a_0=0.22$ ccm/min 及び $a_1=0.05$ /min である。

すなわち、最初の約19分間（段階Ⅰ）は、 CO_2 生成速度が時間とともに直線的に減少して行く（式(1)）。この段階では、基板ホルダーに堆積した炭素系膜のうち、最も高密度の酸素プラズマに照射されやすい領域（中央部分）がエッチングされ、効率良くエッチングが進んでいると考えられる。その後の約19分間（段階Ⅱ）には、 CO_2 生成速度が時間に対して指数関数的に減少して行く（式(2)）。この段階では主として基板ホルダーの周辺部に堆積した炭素系膜が、周辺部に行くほど希薄になる酸素プラズマによりエッチングされていると考えられる。最後の約20分間（段階Ⅲ）では、 CO_2 生成速度が一定となり（式(3)）、その値（3%）がエッチング開始時（50%）と比べて1桁低い。この段階では、基板ホルダーに付着した炭素系膜中で酸素系ラジカルが充分照射された領域のエッチングが終了し、その後の炭素系膜のエッチングは拡散によって到達した酸素系ラジカルによって生じ、基板ホルダーの凹凸により影になった部分やプラズマから遠い位置にある内壁に付着した炭素系膜に対して起きると考えられる。別の言い方をすれば膜のエッチング速度（ CO_2 生成速度）段階Ⅰでは、炭素量によりほぼ、律速され、なお、段階Ⅲでは酸素ラジカル密度により律速されており、段階Ⅱでは両方に依存しているものと考えられる。

Fig. 3 は酸素プラズマによるエッチング速度に及ぼすプラズマ圧力の影響を調べるため段階Ⅲで計測した CO 生成速度、 P_3^{CO} のプラズマ圧力依存性を示す。なお、 CO_2 の生成速度が一定であるとき、 CO の生成速度

も一定であった。同図より約1 Pa で最大値を持つことがわかる。圧力 p を1 Pa から5 Pa に増加すると、飽和 CO 生成速度 P_3^{CO} はほぼ $P_3^{\text{CO}} \propto p^{-0.42}$ のように変化する。これは、圧力が高くなりすぎるとプラズマ中の電子エネルギーが低下し、酸素系ラジカルが形成されにくくなるため、その密度が減少すること起因すると考えられる。逆に圧力を1 Pa から0.1 Pa まで低下させると、 P_3^{CO} は圧力に対し、ほぼ直線的に変化する。この圧力範囲では、電子が酸素系ラジカル生成に必要な充分高いエネルギーを持つので、形成されるラジカル密度は供給する酸素ガス量に律速されると考えられる。これらのことから、酸素プラズマエッチングの場合には、 P_3^{CO} すなわち段階Ⅲにおける炭素膜のエッチング速度は、 $p=1\sim 2$ Pa（マイクロ波電力=5 kW 投入時）で最大となり、圧力を変化させても大きく改善することはできないと結論される。

次に段階Ⅲにおけるマイクロ波電力の影響を調べた。**Fig. 4** に示すように、マイクロ波電力の増加とともに P_3^{CO} は直線的に増加しているので、マイクロ波電力の増加が酸素系ラジカル密度の増加に直結している結果であると考えられる。なお、低電力側に直線で外挿すると原点を通らないことより、化学的エッチング速度は酸素ラジカル密度等の励起種密度以外にもエッチング対象の温度にも強く依存するため、プラズマによる加熱効果も影響していることが示唆される。当然ながら、段階Ⅲにおけるエッチング速度はマイクロ波電力が大きいほど高いと結論される。

最後に、基板バイアスの影響を調べた結果を **Fig. 5**

Fig. 5 Effect of substrate bias voltage on P_3^{CO} in the third etching stage (shown in Fig. 2). All data were taken at a pressure of 1 Pa and a microwave power of 5 kW. Variations of bias current, I_b , plasma potentials, V_s , and floating potentials, V_f , with substrate bias voltages were also demonstrated. V_s and V_f were obtained by Langmuir single-probe method⁵⁾.

に示す。同図には参考のため、基板バイアスの電圧と電流との関係も示している⁴⁾。同図より、負基板バイアス電圧では約-10 Vでイオン電流が飽和され、正基板バイアスでは約+40 Vで電子電流が飽和されている。この実験では基板ホルダーを成膜位置に設定したため、基板ホルダー近傍の酸素系ラジカル密度が高くなったので、段階Ⅲにおける P_3^{CO} は全体的に増加している。特に-90 Vに下げると P^{CO} は比較的に大きく増加しているが、これは約100 eVのエネルギーを有するイオンのスパッタリング効果によるエッチング速度の増加によるものと考えられる。段階Ⅲにおける CO_2 生成効率が3%程度に低下するため、本装置の内壁に堆積した炭素系膜除去法としては酸素プラズマによる洗浄のみでは不十分であり、物理的な機械的な除去法も併用する必要がある。以上のように、一般に、プラズマチャンバー内に堆積した膜のプラズマエッチングを行う場合には、プラズマの分布、内壁温度やポテンシャル分布の制御が重要であると考えられる⁵⁾。物理的な方法の併用で装置内洗浄を行った場合の核形成や成長に関する再現性の良い研究

結果については別の論文で報告予定である⁶⁾。

4. 結 論

有磁場マイクロ波酸素プラズマを用いてダイヤモンド成膜装置内に堆積した炭素系膜のエッチング過程を調べるため、赤外レーザ吸収分光法や質量分析法によりCOあるいは CO_2 の生成速度を、エッチング時間、酸素圧力、マイクロ波電力及び基板バイアス電圧の関数として計測した。その結果、酸素系ラジカルが直接照射される基板ホルダーから主として炭素系膜のエッチングが起こった。また、エッチング速度は直線的に低下する段階、指数関数的に減少する段階及び飽和する段階の3段階に分類され、酸素系ラジカルの空間分布及び炭素系膜の質及び厚さ分布に依存した結果であることが示唆された。入力マイクロ波電力が5 kWで、酸素圧力が1 Paにおけるエッチングでは、酸素プラズマによる CO_2 生成効率は初期の50%から飽和段階では3%程度までに低下した。また、飽和段階のエッチング速度は1 Pa程度の酸素圧力で最も高くなり、マイクロ波電力が大きい程、さらに、基板バイアスについては容器に対して負の電圧が大きい程大きくなることが判明した。

謝辞

本研究は日本学術振興会の未来開拓学術研究推進事業プロジェクト (No.96R15401) により行われた。

〔文 献〕

- 1) J. S. Ma, H. Kwarada, T. Yonehara, J. I. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki: Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 1071.
- 2) H. Jeon, A. Hatta, H. Suzuki, T. Ito, T. Sasaki, C. Lee, and A. Hiraki: Appl. Surf. Sci., 113-114 (1997) 244.
- 3) G. Guelachvili and K. Narahari Rao: Handbook of Infrared Standards (Academic Press, 1986) pp. 89.
- 4) K. Horiuchi, Y. Li, S. Iizuka and N. Sato: Proc. 3rd Int. Conf. on Reactive Plasma, Nara, Japan, 1997, pp. 496.
- 5) A. Hatta: New Diamond, 11 (1995) 7.
- 6) H. Jeon, A. Hatta and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys., submitted