

## マルチスロットアンテナを用いたECRプラズマCVD

築山, 和好

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 新日本製鉄株式会社

甲斐, 義崇

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

篠原, 有仁

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

桑野, 範之

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17269>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 14 (2), pp.189-195, 1992-09-01. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

## マルチスロットアンテナを用いた ECR プラズマ CVD

築山和好<sup>†</sup>・甲斐義崇<sup>††</sup>・篠原有仁<sup>††</sup>  
桑野範之<sup>\*</sup>・沖憲典<sup>\*\*</sup>・田中雅慶<sup>\*\*</sup>  
小森彰夫<sup>\*\*</sup>・河合良信<sup>\*\*</sup>  
(平成4年5月29日 受理)

### ECR Plasma CVD with Multi-Slot Antenna

Kazuyoshi TSUKIYAMA<sup>†</sup>, Yoshitaka KAI<sup>††</sup>, Naoto SHINOHARA<sup>††</sup>  
Noriyuki KUWANO<sup>\*</sup>, Kensuke OKI<sup>\*</sup>, Masayoshi TANAKA<sup>\*\*</sup>  
Akio KOMORI<sup>\*\*</sup> and Yoshinobu KAWAI<sup>\*\*</sup>

An electron cyclotron resonance (ECR) plasma is produced with a multislot antenna, and the optimum conditions for preparation of Mo<sub>n</sub>C thin films are experimentally examined. Deposition of WO<sub>2</sub> films is also attempted by sputtering of tungsten filaments, assisted with the ECR plasma.

#### 1. 序 論

近年の半導体素子の高集積化をささえる技術としてエッチング、CVD、スパッタリング、リソグラフィ等があるが、その中でも電子サイクロトロン共鳴を利用して生成される ECR プラズマを用いたエッチング、CVD、スパッタリングが最近特に注目されている。

CVD を行うには、一般に硬質の膜を作製するには非常に高い基板温度が必要であり、融点の低い材料への堆積は困難と考えられてきた。比較的低い基板温度での成膜は熱的非平衡なプラズマを用いることによって可能となり、直流 (DC) プラズマや高周波 (RF) プラズマが利用されている。DC プラズマや RF プラズマは安定した放電を維持するための圧力が比較的高いので、高異方性が求められるエッチングには適していない。そこで低い圧力で安定してプラズマが得られる ECR の利用が考えられている。さらに、ECR プラズ

マと高周波バイアスを併用することによって線幅0.75 μm の加工が可能であることも報告されている<sup>1)</sup>。

通常、ECR プラズマの生成には導波管や空洞共振器が用いられている。これらの方式は無電極であるためにプラズマ中への不純物の混入は抑えられるがマイクロ波の基本モードを用いてプラズマを生成する場合入射するマイクロ波の周波数でプラズマの直径が決定されるという欠点がある。即ち、プラズマの大口径化に対応できない。本研究では、マルチスロットアンテナ (リジターノコイル) を用いて ECR プラズマの生成を行っているが、この方式においては、プラズマの直径がマイクロ波の周波数に依存しないという特長がある。米須ら<sup>2)</sup>はこの方式により直径40cm の一様なプラズマの生成に成功している。今後はこのマルチスロットアンテナを用いて実際に成膜を行い、CVD やエッチングに適していることを示す必要がある。我々はこれまでに予備的な実験を行い<sup>3)</sup>、マルチスロットアンテナが ECR プラズマ CVD に適していることを示してきた。

本論文ではマルチスロットアンテナで生成される ECR プラズマを用いて炭化モリブデン及びタングステン酸化膜を作製し、最適な作製条件を検討した。

第2章では実験装置について説明し、第3章と第4

<sup>†</sup>高エネルギー物質科学専攻修士課程  
(現在 新日本製鉄株式会社)

<sup>††</sup>高エネルギー物質科学専攻修士課程

<sup>\*</sup>材料開発工学専攻

<sup>\*\*</sup>高エネルギー物質科学専攻

章で ECR プラズマを用いた炭化モリブデン及びタングステン酸化膜の作製について述べる。

## 2. 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。真空容器は内径 165mm, 全長1070mm のステンレス製で, 外側には冷却用の水冷パイプが巻かれている。真空容器の外側には, 2.45GHz のマイクロ波と電子がサイクロtron 共鳴を起こすのに必要な磁場を発生させるための磁場コイルが 8 個ある。磁場配位は一般的に発散磁場が好んで用いられているが, 本研究ではプラズマ密度及び堆積速度が大きくなるミラー磁場を使用している。

Fig. 2 に磁場配位を示す。共鳴点 (875Gauss) は, マ

ルチスロットアンテナと基板の間に位置している。真空容器は油拡散ポンプにより  $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下まで排気し, ガスは水素, メタン, 二酸化炭素を用いる。ガスの流量はマスフローコントローラで独立に制御する。真空容器内の圧力は拡散ポンプの前方に接続したスロットバルブにより一定に保つ。マルチスロットアンテナはアルミニウム製で, 直径は14cm, スロット長は61mm, スリット幅 2mm である。マグネトロンから発振されたマイクロ波は, 同軸導波管変換器により同軸モードに変換された後, 真空容器内に設置したマルチスロットアンテナに供給される。プラズマとマイクロ波回路系のマッチングは, EH チューナーとスタブチューナーを用いて行う。

## 3. 炭化モリブデンの作製

炭化モリブデンはモリブデン基板にダイヤモンドが成長する際に同時に成長することが知られている。この炭化モリブデンを中間層として形成することによってダイヤモンドと基板との密着性が向上することが期待される。一般に炭化モリブデンは, 非常に高い温度で生成されやすいことが知られているが, ECR プラズマ CVD 法においても基板温度が高い程生成されやすいことが今回の実験で確かめられた。Fig. 3 に基板温度 600℃ と 800℃ で成長させた試料の X 線回折パターンを示す。基板温度 800℃ の場合, 600℃ で作製した試

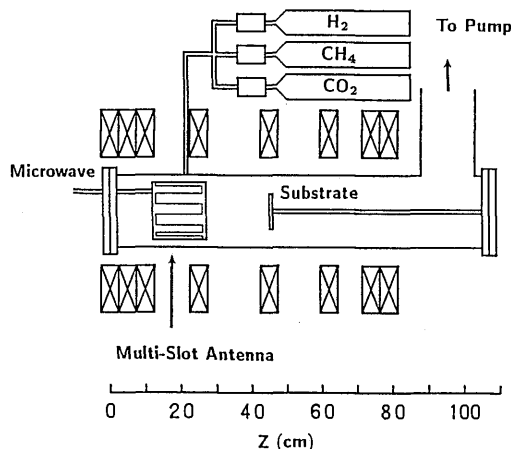


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

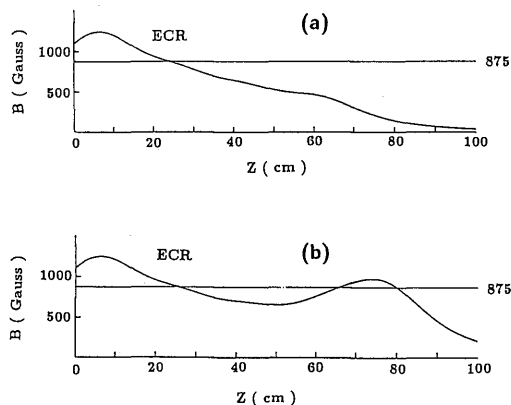


Fig. 2 Magnetic field configuration.: (a) Diverging field and (b) Magnetic mirror field.

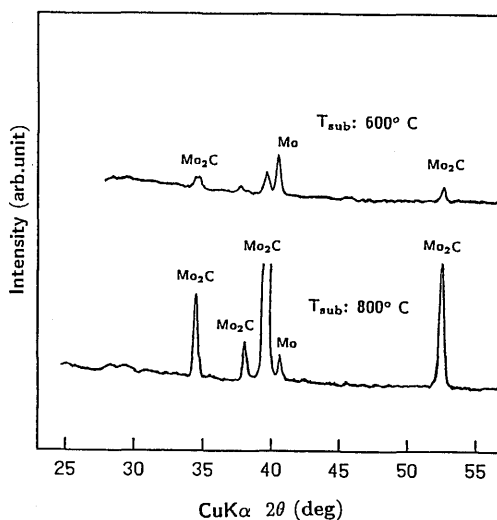


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of films deposited under different substrate temperatures.

料に比べて全ての  $\text{Mo}_2\text{C}$  ピーク値は高くなっていることがわかる。

次に、温度以外の条件で、炭化モリブデンの生成を促進する条件について調べた結果を示す。

### 3.1 炭化モリブデンの生成に適切な原料ガス濃度

炭化モリブデンの生成に適した条件を調べるために、原料ガスの濃度を変化させて  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$  を成長させた。Fig. 4 に結果を示す。図中のパーセンテージは  $\text{CH}_4$  及び  $\text{CO}_2$  の濃度を示しており、残りは水素である。図からわかるように、原料ガス濃度は低い程良く、 $\text{CH}_4$  2.5%,  $\text{CO}_2$  2.5% の場合が炭化モリブデンの生成に適していることがわかった。原料ガス2.5%以下の場合も生成量は少なくなる。原料ガス濃度20%以上の場合炭化モリブデンは生成されなかった。 $\text{CH}_4$  濃度が高い場合はアモルファスカーボンの成長が優勢となり、瞬時にアモルファスカーボン層が堆積して、それ以後モリブデン中への炭素の拡散が阻止されるのではないかと考えられる。

### 3.2 基板への直流バイアス印加の効果

基板に直流バイアスを印加することによって、基板に入射する荷電粒子のエネルギーをある程度制御できる。この実験ではまず、基板に直流バイアスを印加した場合、基板前方でプラズマパラメータがどの様に変化するかを調べた。測定は基板の前方2cmにあるラングミュアプローブを用いて行った。測定条件は、水

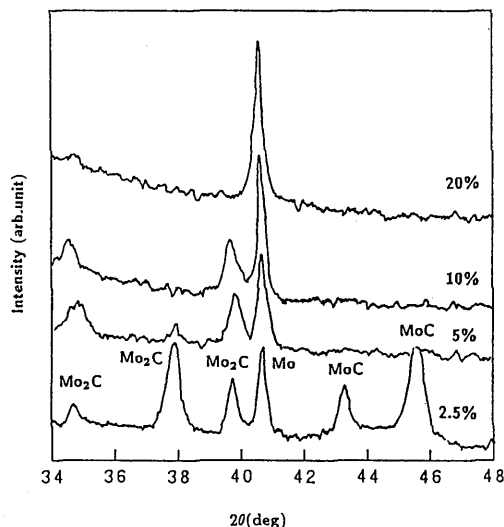


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of films deposited under different gas mixture ratios.

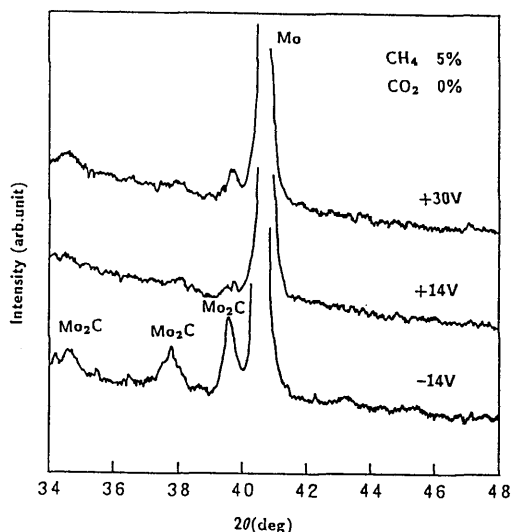


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of films deposited at different DC bias potentials.

素100%, 圧力1mTorr, 流量8CCM,  $\mu$ 波パワー500Wである。

正バイアスの場合、電子温度、スペースポテンシャル、フローティングポテンシャルは増加傾向にあるが電子密度は+15Vでピークを示し、それ以上バイアスを上げて減少する。負バイアスの場合、各パラメータは殆ど変化しない。基板バイアスが炭化モリブデンの生成量に及ぼす影響を調べるために、プラズマパラメータが比較的大きく変化する±14V, +30Vで  $\text{Mo}_2\text{C}$  を成長させた。成長条件は、水素95%, メタン5%, 圧力1mTorr, 水素の流量7.6CCM, メタンの流量0.4CCM,  $\mu$ 波パワー500W, 基板温度600°Cである。

Fig. 5 に示すように、 $\text{Mo}_2\text{C}$  の成長には負バイアスのほうが適していることがわかる。

### 3.3 $\text{CO}_2$ 添加の効果

炭化モリブデンは  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  系の原料ガスを用いて生成されることを示してきたが、この系に  $\text{CO}_2$  を添加すると生成が促進されることがわかった。Fig. 6 に  $\text{CH}_4$  濃度5%で  $\text{CO}_2$  を5%添加した場合としない場合で作製した試料のX線回折パターンを示す。基板バイアス+14Vでは炭化モリブデンは殆ど成長しなかったが、図からわかるように  $\text{CO}_2$  の添加により  $\text{Mo}_2\text{C}$  の成長が観測された。

$\text{CH}_4$  濃度が高い場合にはアモルファスカーボン及び

グラファイトの成長が優勢となり炭化モリブデンの成長が止まる。しかし、CO<sub>2</sub>を添加するとアモルファスカーボン及びグラファイトの成長が抑えられ、炭化モリブデンが成長できるようになる。Fig. 7 に CO<sub>2</sub>の添加によってアモルファスカーボン及びグラファイトの成長が抑えられた試料のラマンスペクトルを示す。

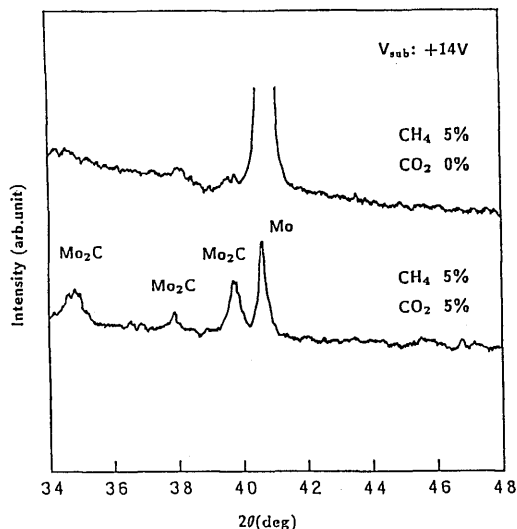


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of films deposited under the condition CO<sub>2</sub> 0% and 5%.

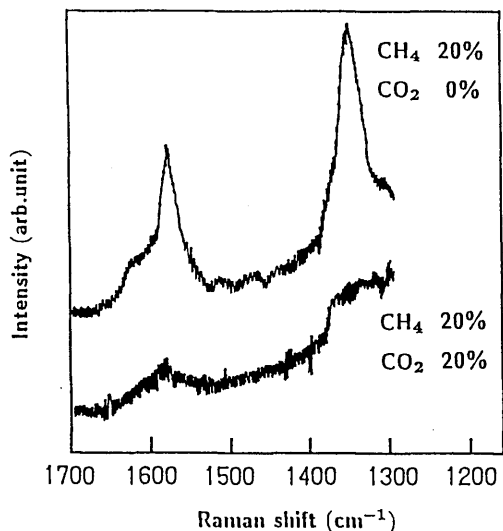


Fig. 7 Raman spectra of films deposited under the condition CO<sub>2</sub> 0% and 5%.

### 3.4 熱フィラメントによるアシスト効果

直径0.6mmのタングステンフィラメントに15Aの電流を流すとフィラメントの表面温度は1200℃以上になっており、フィラメント付近での解離促進の効果が期待される。この実験で用いた基板ホルダー部分の拡大図をFig. 8に示す。基板ホルダーには円周上に幅1mmのスリットが開けられており、中性粒子はそのスリットから侵入できる。基板はフィラメントにより加熱される。

従来の ECR プラズマ CVD 法は基板の裏側を加熱し、表側に薄膜を堆積させているが、今回は加熱した面に堆積させている。この方法で作製した試料の X 線回折パターンを Fig. 9 に示す。従来の方法で作製した試料よりも炭化モリブデンの生成量が多いことが分かる。また原料ガスが CO<sub>2</sub> のみの場合でも MO<sub>2</sub>C が生成することがわかる (Fig. 10)。熱フィラメントのアシスト効果により炭化モリブデンの生成量は増加したが、ECR プラズマの必要性を確かめるためにマイクロ波及び磁場が無い状態で炭化モリブデンを成長させた。そのほかの条件は熱フィラメントがない場合と同一にしている。これは熱フィラメント法と呼ばれる方法であるが、この場合 X 線回折でピークが現れるほ

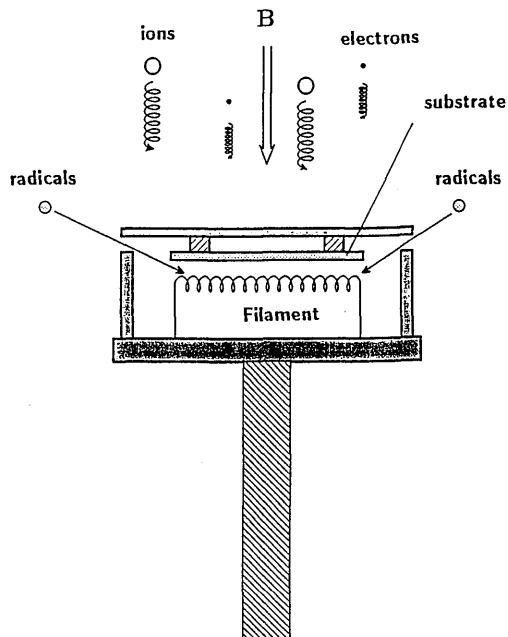


Fig. 8 Schematic diagram of the substrate holder.

どの結晶性の良い炭化モリブデンは生成されなかった。このことから ECR プラズマ中で生成される活性なラジカルは  $\text{Mo}_2\text{C}$  の生成を促進するのではないかと考えられる。

### 3.5 炭化モリブデンの生成過程

炭化モリブデン  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$  の生成過程を調べた。 $\text{Mo}_2\text{C}$  は比較的初期に生成が確認されるが,  $\text{MoC}$  は

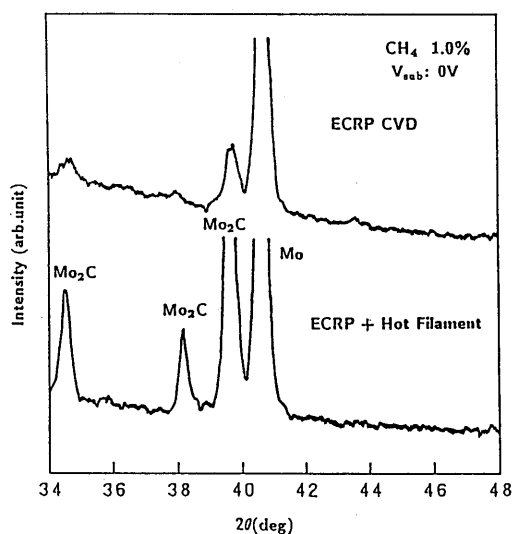


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of films deposited with and without hot filaments where  $\text{CH}_4$  1%.

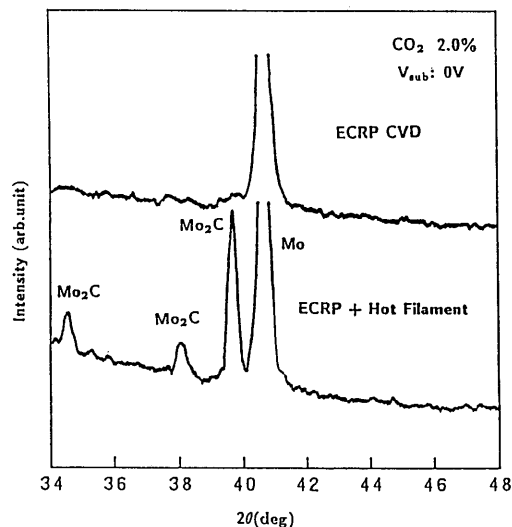


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of films deposited with and without hot filaments where  $\text{CO}_2$  2%.

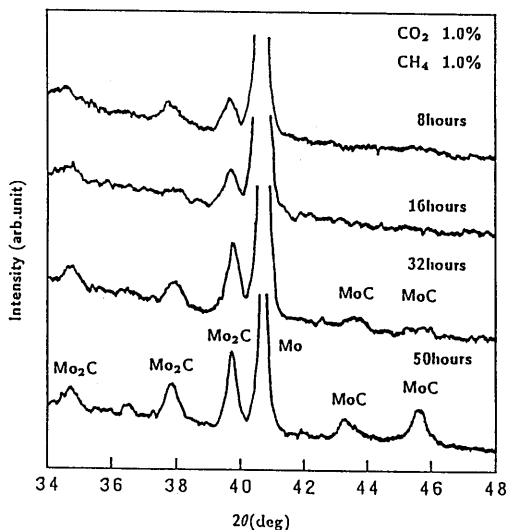


Fig. 11 Time dependence of X-ray diffraction patterns of films.

$\text{Mo}_2\text{C}$  に遅れて生成されることがわかる。Fig. 11 にその様子を示す。 $\text{CH}_4$  濃度が比較的小さい場合にはこのように  $\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{MoC} \rightarrow \text{C}$  (グラファイト, アモルファスカーボン, ダイヤモンド) という順番で炭化物の中間層が形成される。しかし,  $\text{CH}_4$  濃度が高い場合には  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$  の中間層が十分に成長する前にグラファイトやアモルファスカーボンが成長するために, 基板との密着性が悪くなると考えられる。

### 4. タングステン酸化膜の作製

酸化タングステン  $\text{WO}_3$  は  $\text{CO}_2$  を固体炭素に変換するプロセスにおいて触媒として働くことが最近報告されており,  $\text{CO}_2$  の回収を考える際に重要な物質である。

アモルファス状のタングステン酸化膜は, 電子ビームを照射すると, アルカリ溶液に溶解しなくなるのでレジスト膜として利用される<sup>4)</sup>。また,  $\text{M}_x\text{WO}_3$  (M は水素, アルカリ金属, アルカリ土類金属等,  $x = 0 \sim 1$ ) は超伝導を示すことも知られており, 非常に応用分野の広い薄膜である。

本研究では, ECR プラズマを用いてタングステン酸化膜の作製を試みた。この実験で使用した基板ホルダーは Fig. 8 と同じものである。タングステン酸化膜は水素希釈の  $\text{CO}_2$  プラズマを用いて, 加熱したタングステンフィラメントをスパッタすることにより作製した。

4.1 多結晶 WO<sub>2</sub> 膜の成長条件

Fig. 12 に WO<sub>2</sub> [113̄] ピーク値の CO<sub>2</sub> 濃度依存性を示す。WO<sub>2</sub> [113̄] のピーク値は CO<sub>2</sub> 濃度40%まではほぼ濃度に比例する。しかし、40%以上では MoO<sub>3</sub> と思われるピークが現れて WO<sub>2</sub> スペクトルの分離が困難になるために生成量の推定ができなくなる。また

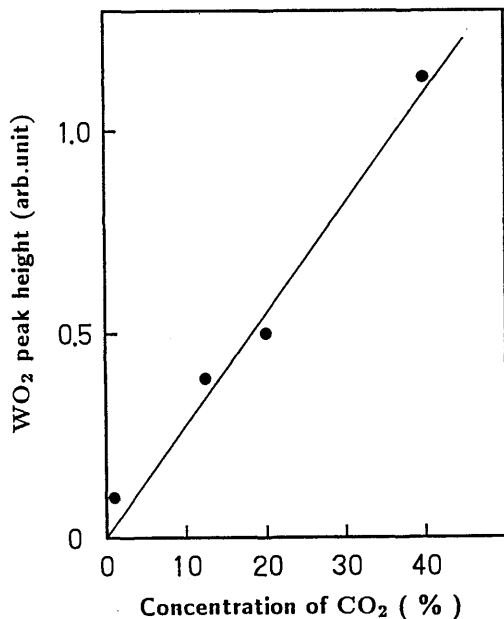


Fig. 12 Dependence of WO<sub>2</sub> [113̄] peak height on concentration of CO<sub>2</sub>.

この現象は基板温度を800℃以上にした場合にも確認される。基板温度800℃以下の場合、温度が高い程 WO<sub>2</sub> の生成量は多くなる。Fig. 13 に基板温度500℃と710℃で作製した試料の X線回折パターンを示す。また、基板温度500℃以下の場合 WO<sub>2</sub> 膜の成長速度は非常に遅くなる。作製した WO<sub>2</sub> 膜は赤銅色の薄膜であるが、CO<sub>2</sub> 濃度60%以上、また基板温度800℃以上で作製した試料は黒紫色をしており、基板のモリ

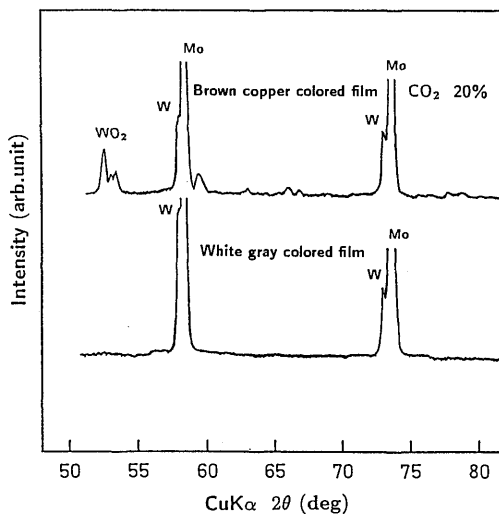


Fig. 14 X-ray diffraction patterns of different color films deposited at same time.

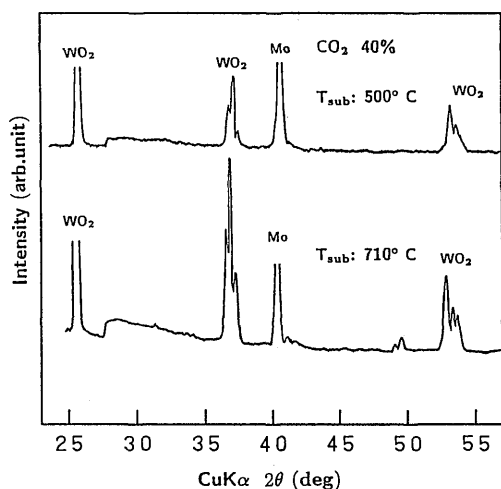


Fig. 13 X-ray diffraction patterns of films deposited under different substrate temperatures.

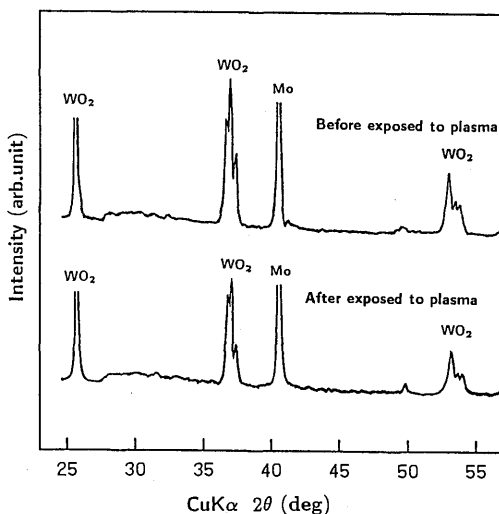


Fig. 15 X-ray diffraction patterns of films, before exposed and after exposed to ECR plasma.

ブデンが酸化して生成した  $\text{MoO}_2$  であると考えられる。また、赤銅色の膜のほかに灰白色をした酸化されていないタングステン膜が生成されることがわかった。

**Fig. 14** はこの2種類の薄膜のX線回折パターンである。

#### 4.2 タングステン酸化膜のレジスト膜としての評価

$\text{CO}_2$  濃度40%で作製した  $\text{WO}_2$  薄膜を ECR 水素プラズマに2時間照射した。実験条件は、ガス圧 1 mTorr, 流量 8 CCM,  $\mu$ 波パワー500W, 基板温度 250°Cである。

**Fig. 15** に照射前と照射後の試料のX線回折パターンを示す。 $\text{WO}_2$  ピーク値は2時間の水素プラズマ照射後も80%程度であり、水素プラズマに対してレジスト膜として使用できることがわかる。

#### 5. まとめ

マルチスロットアンテナにより生成された ECR プラズマを用いて炭化モリブデン及びタングステン酸化膜を作製した。まず、炭化モリブデンの生成に適した条件を調べるために、原料ガスの濃度を変化させて  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$  を成長させた。その結果、原料ガス濃度は低い程良く、 $\text{CH}_4$  2.5%,  $\text{CO}_2$  2.5%の場合が炭化モリブデンの生成に適していることがわかった。基板に印加する直流バイアスの効果を調べるために基板バイアス $\pm 14\text{V}$ ,  $+30\text{V}$  で炭化モリブデンを成長させた。その結果、負バイアスのほうが生成量が多いことがわ

かった。原料ガスに  $\text{CO}_2$  を添加して、その効果を調べた。 $\text{CO}_2$  を添加した場合アモルファスカーボン及びグラファイトの成長が抑制され、炭化モリブデンの生成量が増加することがわかった。熱フィラメント表面での解離の効果を期待して熱フィラメントのアシスト効果を調べた。従来の ECR プラズマ CVD 法に比べて  $\text{Mo}_2\text{C}$  の生成量が増加した。

次にタングステン酸化膜の作製を試みた。基板温度が高いために多結晶の  $\text{WO}_2$  が生成された。多結晶  $\text{WO}_2$  膜は基板温度が高い程 ( $\sim 800^\circ\text{C}$ )、また  $\text{CO}_2$  濃度が高い程 ( $\sim 60\%$ ) 成長しやすいことが見い出された。また、多結晶  $\text{WO}_2$  膜は2時間の水素プラズマ照射後も、その大部分はエッチングされずに残ることがわかった。この結果から多結晶  $\text{WO}_2$  膜はレジスト膜として使用できる可能性が示されたが、今後の研究課題として、低い基板温度でアモルファス状の膜を作製して、電子ビーム照射や熱処理により多結晶膜に変化することを確かめる必要がある。

#### 参考文献

- 1) 掛樋 豊, 川崎義直, 柴田央雄, 仲里則男, 川原博宣, 電子材料1989年6月号 (1989) 111.
- 2) A. Yonesu, Y. Takeuchi, A. Komori and Y. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1032.
- 3) Y. Kawai, A. Komori, H. Ikeda, K. Kishimoto, M. Murata and S. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 2487.
- 4) Mamoru Baba and Toshio Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L149.