

## スロット型リジターノコイルを用いたECRプラズマCVDによるカーボン膜の作成

岸本, 堅剛  
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

長谷崎, 和洋  
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 : 三菱重工業

池田, 秀彦  
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)

小森, 彰夫  
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

他

<https://doi.org/10.15017/17204>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (3), pp.313-317, 1990-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

# スロット型リジターノコイルを用いた ECR プラズマ CVD によるカーボン膜の作成

岸 本 堅 剛\*・長谷崎 和 洋\*\*・池 田 秀 彦\*\*\*  
小 森 彰 夫・河 合 良 信

(平成2年8月31日 受理)

## Carbon Films formed by ECR Plasma CVD Using a Slotted Lisitano Coil

Kengo KISHIMOTO, Kazuhiro HASEZAKI, Hidehiko IKEDA,  
Akio KOMORI and Yoshinobu KAWAI

Measurements are performed in an attempt to produce an ECR plasma of hydrogen and methane with a slotted Lisitano coil at high pressures, and then, to form carbon films on silicon wafers. It is shown that plasma parameters are radially uniform at pressures below 10 mTorr. The analysis of the films, performed by Raman scattering, X-ray diffraction, and so on, demonstrates that an ECR plasma produced with a slotted Lisitano coil is available for plasma CVD.

### 1. 緒 言

半導体プロセスや新素材開発において、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) は不可欠な技術となっている。最近、これらの分野では ECR (Electron Cyclotron Resonance) を利用してプラズマを生成する方法が注目されている<sup>1-7)</sup>。これは、ECR プラズマが高密度であるので、成膜速度が速いなど多くの特長を持っているためである。ところで、通常マイクロ波を用いて生成される ECR プラズマの直径は、せいぜい印加するマイクロ波の波長程度であるが、現在、太陽電池などの大面積化に対応するために、径方向に一樣な大直径のプラズマの生成が求められている。スロット型リジターノコイルは、プラズマの直径が印加するマイクロ波の波長に依存しないという利点を持っており<sup>8,9)</sup>、実際、我々はスロット型リジターノコイルを使って直径 400mm の径方向に一樣なプラズマの生成

に成功している<sup>10)</sup>。しかし、リジターノコイルを用いた ECR は 0.1 mTorr 程度の低い圧力でしか実現されておらず、プラズマ CVD では圧力が高い方が堆積速度が大きくなることを考慮すると、より高い圧力下でリジターノコイルによりプラズマを生成する技術を開発する必要がある。

本論文の目的は、スロット型リジターノコイルを用いて比較的高い圧力まで ECR プラズマを生成し、そのプラズマを用いて実際にカーボン膜の堆積実験を行うことにより、スロット型リジターノコイルが ECR プラズマ CVD に利用できることを示すことである。

### 2. 実験装置と実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。真空容器は内径 157mm、長さ 1070mm のステンレス製円筒容器である。Fig. 2 に磁場配位を示す。ミラー比は 1.7 である。リジターノコイルのスリットの中心は  $z=180\text{mm}$  に置かれているが、ECR に必要な 875 Gauss の共鳴磁場は  $z=290\text{mm}$  に形成されている。出力 800W のマグネトロンで発振した周波数 2.45GHz のマイクロ波は直径 140mm のスロット型リジターノコイルから放射される。マイクロ波回路とプラズマとの整合はスタ

高エネルギー物質科学専攻

\*高エネルギー物質科学専攻修士課程

\*\*高エネルギー物質科学専攻修士課程  
(現 三菱重工業(株))

\*\*\*高エネルギー物質科学専攻修士課程  
(現 新日本製鉄(株))

ブチューナーにより取られている。真空容器は油拡散ポンプにより  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr 以下まで排気される。使用する気体は、水素とメタンで、その流量は互いに独立にマスフローコントローラーで制御される。ECR プラズマの生成は 0.25 mTorr~25 mTorr の圧力範囲で試みた。電子温度と電子密度の測定には、径方向分布は  $z=520$ mm に置かれた径方向に可動な円筒型のラングミュアプローブを、また軸方向分布は  $r=0$ mm に置かれた軸方向に可動な円筒型ラングミュアプローブを用いた。発光スペクトルは分解能 0.1nm のモノクロメーターで測定した。カーボン膜は  $z=550$ mm に置いてある電氣的に絶縁された直径 2 インチと 5 インチのシリコン円板の基板の上に堆積させた。基板は、その裏面からタングステンヒーターで加熱され、常温から 900℃ まで制御することができる。メタン濃度は 1% から 50% まで変化させた。堆積後の膜の一部は

真空中で熱処理した。得られた膜の性質は赤外吸光分光法、X線回折法、ラマン分光法や SEM などで分析した。膜厚は干渉縞により評価した。堆積速度は膜厚を成膜時間で割って求めた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 ECR プラズマの生成

はじめに、水素を用いて 0.25 mTorr~25 mTorr の圧力範囲で ECR プラズマを生成した。Fig. 3 に電子温度の圧力依存性を示す。圧力が低くなるほど電子の平均自由行程が大きくなり、電場に加速されることによって得られるエネルギーが大きくなるため電子温度が高くなるという ECR プラズマの性質がよく示されている。Fig. 4 に圧力をパラメータとして電子温度と電子密度の径方向分布を示した。10 mTorr という比較的高い圧力でも径方向にほぼ一様なプラズマが生成されることが分かる。Fig. 5 には 2 mTorr で得られた電子温度と電子密度の軸方向分布が示されている。この図から軸方向にもプラズマはほぼ一様であることが分かる。また、圧力が約 5 mTorr 以上になると電子密度はリジターノコイルから軸方向に遠ざかるにつれて急激に減少するが、リジターノコイル付近の電子密度は圧力が変わってもあまり変化しなかった。

次に、水素とメタンの混合ガスを用いてプラズマを生成し、プラズマの発光の分光を行った。全圧とメタン濃度はそれぞれ 0.5 mTorr から 4 mTorr までと

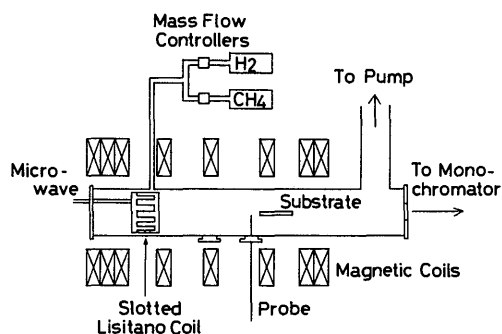


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

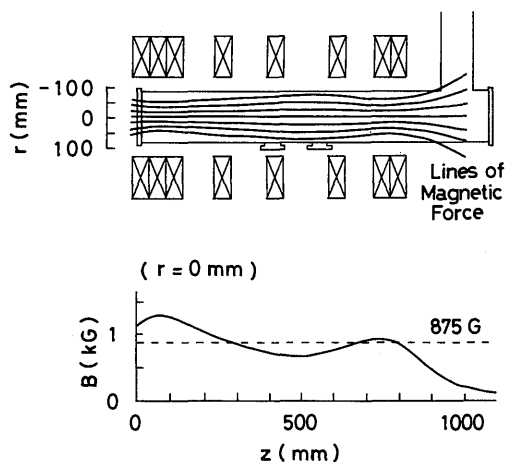


Fig. 2 Magnetic field configuration.

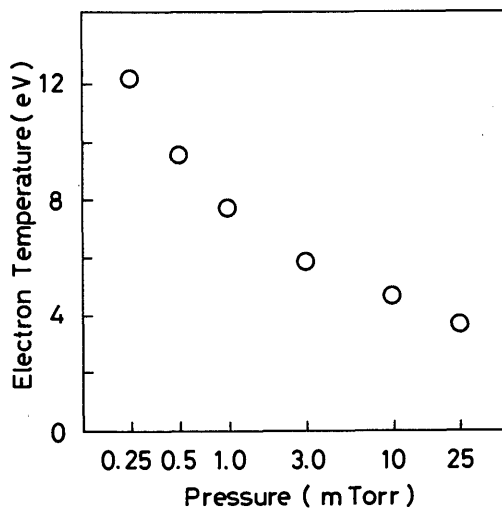


Fig. 3 Dependence of electron temperature on pressure.

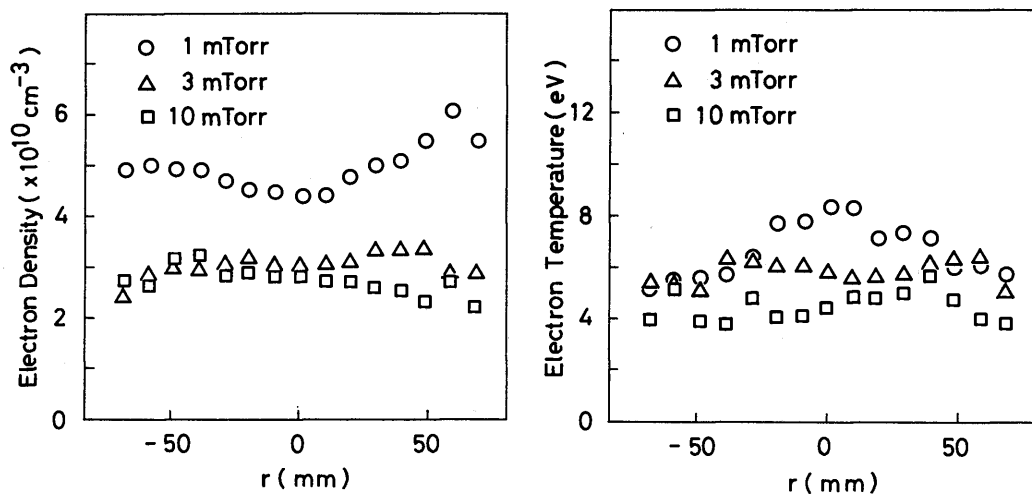


Fig. 4 Radial profiles of (a) electron density and (b) electron temperature for different pressures.

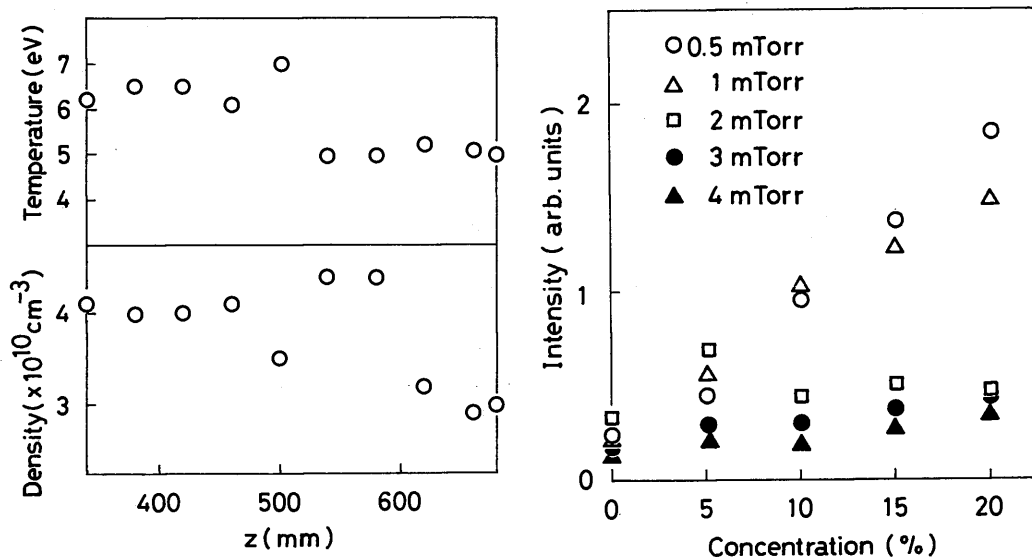


Fig. 5 Axial profiles of electron density and electron temperature at 2 mTorr.

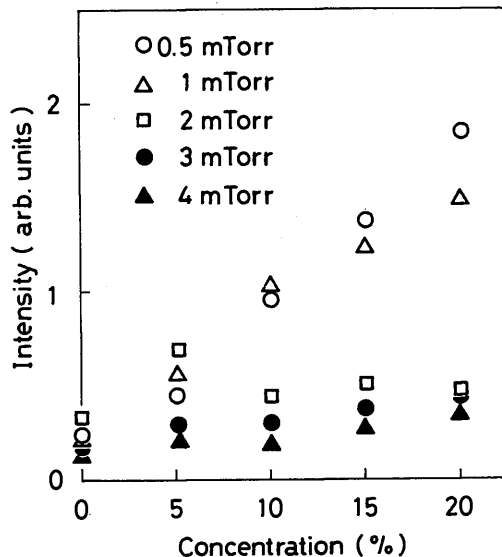


Fig. 6 Dependence of emission intensities of CH (431.4 nm) on the concentration of  $\text{CH}_4$  for different total pressures.

0%から20%まで変化させた。発光種として、H,  $\text{H}_2$ , CH 及び  $\text{C}_2$  が観測された<sup>11)</sup>。Fig. 6 に全圧をパラメータとして CH (431.4 nm) 線強度のメタン濃度依存性を示す。1 mTorr よりも低い圧力ではメタン濃度が増すと発光強度も増しているのに対して、これよりも高い圧力では発光強度はメタン濃度に依存していないことが分かる。これは、圧力が低いほど電子温度や電子密度が高く、発光種を励起するのに必要なエネルギー

を持って電子の数が増えるからであると考えられる。

### 3.2 カーボン膜の堆積

水素とメタンの混合ガスを原料として生成されたプラズマを用いて膜を堆積させる実験を行った。Fig. 7 に、基板温度が $50^\circ\text{C}$ 、全圧が 1 mTorr、水素、メタンの流量がともに 5 sccm のときに堆積した膜の赤外吸

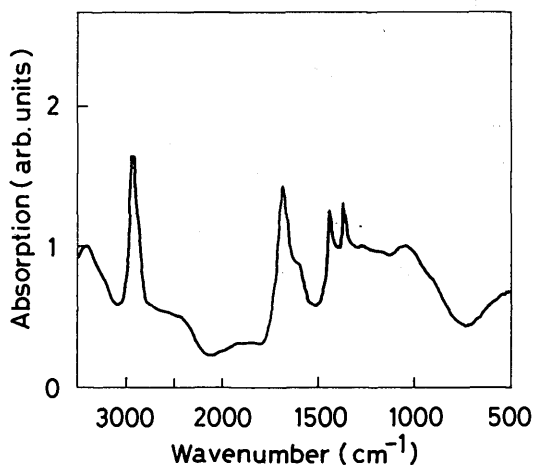


Fig. 7 IR absorption spectrum of the film formed at substrate temperature = 50°C, total pressure = 1 mTorr, and flow rates of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> = 5 sccm.

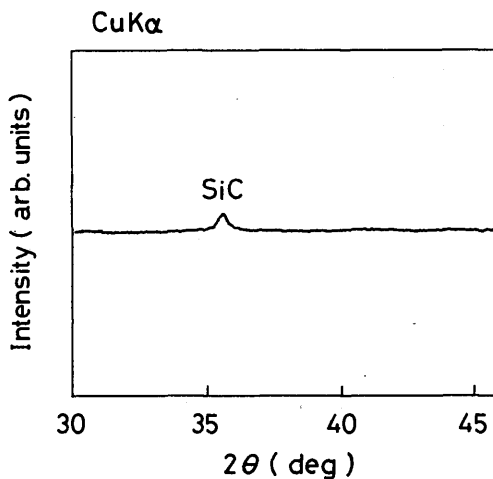


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of the film formed at total pressure = 1 mTorr, substrate temperature = 900°C, and the concentration of CH<sub>4</sub> = 1%.

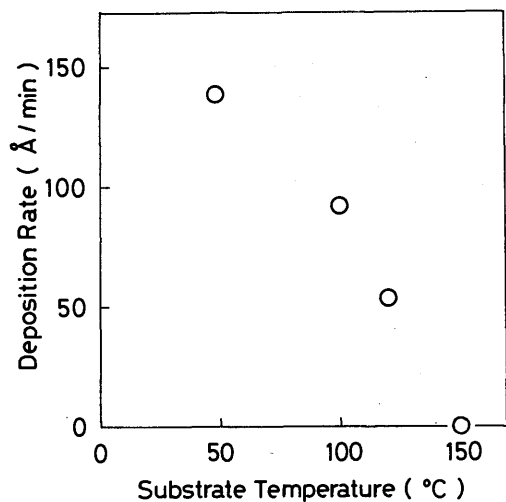


Fig. 8 Dependence of deposition rate on substrate temperature; total pressure is 1 mTorr, and flow rates of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are 5 sccm and 4 sccm, respectively.

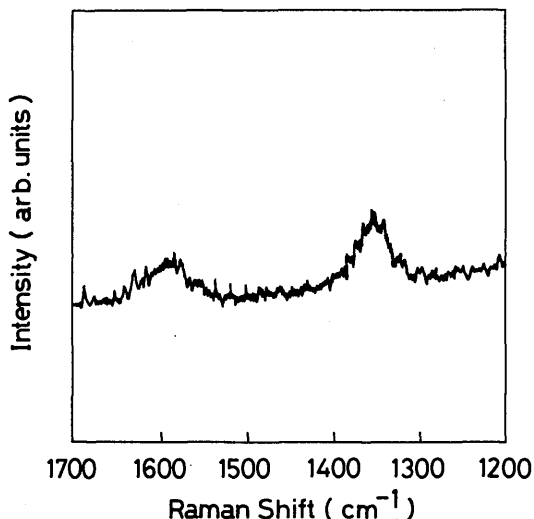


Fig. 10 Raman spectrum of the film formed at total pressure = 1 mTorr, substrate temperature = 900°C, and the concentration of CH<sub>4</sub> = 1%.

収スペクトルを示す。ここで、2910cm<sup>-1</sup>、1430cm<sup>-1</sup>及び1360cm<sup>-1</sup>付近のピークと1670cm<sup>-1</sup>付近のピークは膜中にそれぞれC-H結合とC=C結合が存在することを表わしている。この膜を2時間、真空中において550°Cで熱処理すると赤外吸収スペクトルから

C-H結合を表わすピークがなくなることが分かった。これは、熱によって水素が脱離したためと考えられる。また、ラマンスペクトルには意味のあるピークがみられなかった。これらの結果から、この膜は非晶質の炭化水素で構成されていることが分かる。Fig. 8に常温

付近で求めた堆積速度の基板温度依存性を示す。ここで、全圧は1 mTorr、水素の流量は5 sccm、メタンの流量は4 sccmである。基板温度が高くなるにつれて堆積速度は小さくなり、150℃以上になると堆積しなくなる。しかし、基板温度が550℃を越えると再び膜が堆積し始めた。Fig. 9とFig. 10に、基板温度が900℃、全圧が1 mTorr、水素の流量が9.9 sccm、メタンの流量が0.1 sccmで堆積させた膜のラマン分光とX線回折の結果を示す。Fig. 9では $1360\text{cm}^{-1}$ と $1600\text{cm}^{-1}$ に幅の広いピークがあるが、これは非晶質に近いグラファイトが存在することを示している。Fig. 10ではSiCの存在を示すピークが $36^\circ$ の位置に現われている。また、赤外吸収スペクトルでもSiCの存在が確認された。これらの結果から、この膜は非晶質に近いグラファイトとSiCを含んでいることが分かった<sup>12)</sup>。

#### 4. 結 論

スロット型リジターノコイルを用いて25 mTorrの圧力までECRプラズマを生成した。このプラズマは10 mTorrまで径方向に一樣であった。さらに、水素とメタンを用いてECRプラズマCVDを行い、カーボン膜を堆積させた。これらの実験から、スロット型リジターノコイルを用いて生成したECRプラズマはプラズマCVDに利用できることが分かった。

最後に、X線回折による分析で協力して下さった材料開発工学専攻の沖憲典教授と桑野範之助教授に感謝致します。また、本研究は「教育研究学内特別経費」の援助を受けて行われた。

#### 参 考 文 献

- 1) R. A. Dandl, A. C. England, W. B. Ard, H. O. Eason, M. C. Becker and G. M. Haas, Nucl. Fusion, **4**, 344 (1964).
- 2) H. Ikegami, S. Tanaka, H. Ikezi, M. Hosokawa and K. Takayama, Phys. Rev. Lett., **19**, 279 (1967).
- 3) N. Yamamoto and Y. Hatta, Phys. Rev., **A13**, 1543 (1976).
- 4) N. Sakudo, K. Tokiguchi, H. Koike and I. Kanomata, Rev. Sci. Instrum., **48**, 762 (1977).
- 5) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata, Jpn. J. Appl. Phys., **16**, 1979 (1977).
- 6) Y. Sakamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **16**, 1993 (1977).
- 7) S. Matsuo and Y. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., **21**, L4 (1982).
- 8) G. Lisitano, R. A. Ellis, W. M. Hooke and T. H. Stix, Rev. Sci. Instrum., **39**, 295 (1968).
- 9) Y. Kawai and K. Sakamoto, Rev. Sci. Instrum., **53**, 606 (1982).
- 10) A. Yonesu, Y. Takeuchi, A. Komori and Y. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L1746 (1988).
- 11) H. Kawarada, K. S. Mar and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1032 (1987).
- 12) J. Suzuki, H. Kawarada, K. S. Mar, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L281 (1989).