

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13922

研究課題名(和文) 圧力可変マイクロプラズマによる異方性プラズマCVD

研究課題名(英文) Anisotropic plasma CVD using pressure-controlled micro plasmas

研究代表者

白谷 正治 (Shiratani, Masaharu)

九州大学・システム情報科学研究所・教授

研究者番号：90206293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、MEMSやULSI製造用マスク等への応用が展開できるカーボン薄膜を主な対象として、「マイクロ放電をもちいたプラズマ異方性CVD」技術を確立することを目的として、トルエン、希釈ガスとしてArとH<sub>2</sub>を用いて、平行平板型高周波放電により薄膜堆積した。従来の堆積では用いることのない高いガス圧力領域(5 Torr)における高密度カーボン薄膜(1.8g/cc)の高速堆積(81nm/min)を実現するとともに、従来より3倍の製膜速度で異方性製膜に成功したことは、プラズマCVDプロセスのパラメータ領域を広げるものとして重要な結果である。

研究成果の概要(英文)：We have developed high-pressure anisotropic plasma CVD method using H-assisted plasma CVD reactor. We have employed H<sub>2</sub>+Ar diluted toluene as ingredient gas. The total gas pressure was kept at 5 Torr which is much higher than the conventional pressure condition. Using the high pressure capacitively coupled plasmas, we realized to deposit hydrogenated amorphous carbon films with high film density of 1.8 g/cc at high deposition rate of 81 nm/min. In addition, we also achieved anisotropic deposition at high deposition rate of 3 times faster than the conventional deposition rate. These results shows above mentioned plasma extend the process parameter windows in plasma CVD processes.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：異方性製膜 プラズマCVD 製膜形状制御 マイクロプラズマ カーボン保護膜

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボン系薄膜は高硬度・高耐摩耗性を有するという点から注目されており、MEMS、NEMS などに対する応用が強く期待されている。申請者がこれまでに精力的に取り組んできた溝付基板上への選択的カーボン薄膜の堆積は、高エッチング選択比を有するマスクとして利用できるため、ULSI 製造において極めて重要な技術である。研究代表者は、H 原子源付プラズマ CVD 装置を用いて基板に入射する各種フラックスを独立に制御することにより、溝付基板上の上部のみにカーボン膜を異方性選択成長させることに成功した。このプラズマ反応を利用した自己組織化選択的 CVD 技術は、ラジカルとイオンのシナジー効果を利用した独自の技術である。しかしながら、この異方性成膜技術は、ミクロンサイズまでの溝幅 W の基板に適用可能であり、溝幅の広い孤立パターンなどへの適用は困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、カーボン薄膜を主な対象として、異方性成膜をミリサイズの溝幅 W 基板、さらには孤立パターンまで拡張できるマイクロ放電を用いた新規異方性プラズマ CVD 技術「圧力可変プラズマ異方性 CVD」を開発する。具体的には次の項目についての研究を行う。1) ガス圧力による選択的プラズマ生成技術を開発する。2) 反応性ガスを用い、圧力可変プラズマ制御による選択的膜堆積を実証する。

3. 研究の方法

本実験で用いた H 原子源付きプラズマ CVD 装置の模式図を図 1 に示す。この方法では、主放電によるラジカル生成、水素原子源による水素原子生成、基板バイアス電源による基板へのイオンエネルギーを独立して制御可能である。本研究では、主放電とバイアス電源のみを用いた。主放電部は直径 85 mm のステンレス製メッシュ(30 mesh)の電極に電圧を印加し、放電周波数 28 MHz で容量結合型プラズマを生成した。基板バイアス電圧は -60 V、ガス圧力は 0.1Torr から 5 Torr までとした。基板温度は 100 とした。トルエン

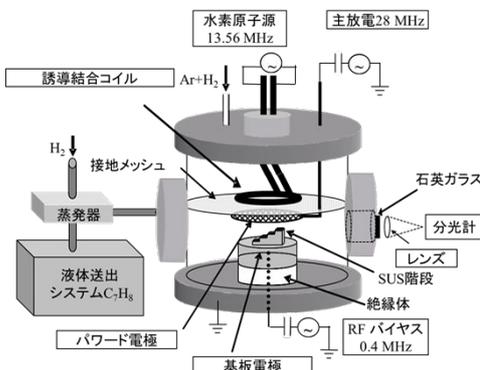


図 1. 水素原子源付プラズマ CVD 装置。

を材料として用い、流量を 5 sccm とした。Ar と H<sub>2</sub> を希釈ガスとして用い、水素流量比 ( $R=[H_2]/[H_2]+[Ar]$ ) は 11 % とした。基板電極から 5-20 mm の距離に 4 枚の Si 基板を設置した。

プラズマ中の電子温度と電子密度に関する情報を得るため、光ファイバー接続した分光計 (Ocean Optics USB2000+) を用いて Ar(425.9 nm)/Ar(750.4 nm)、Ar(811.5 nm)/Ar(750.4 nm) 発光強度比などを計測した。

4. 研究成果

ガス圧力に対する放電領域の変化を調べた所、0.1Torr では 33mm 間隔がある放電電極と基板電極の間の領域で放電が確認されたが、圧力の増加とともに、放電領域が電極近傍に局所化し、5Torr では 1mm 間隔の放電電極とアースシールド間に放電が集中している事を明らかにした。この結果は、微細構造内でのプラズマ生成が可能であることを示唆している (図 2)。

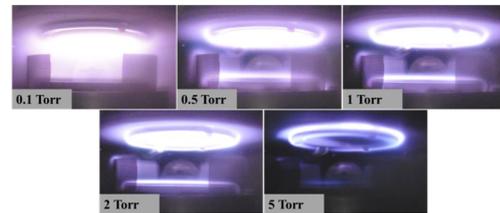


図 2. 放電形状に対する圧力の効果。

得られた結果を基に、5Torr の高ガス圧条件で、平板基板にカーボン薄膜を堆積し 0.1Torr で堆積した場合と比較した。結果を図 3 に示す。電極基板間距離の減少と共に、製膜速度が 33mm での 4.3nm/min から 13mm での 41nm/min まで増加した。これに対して 0.1Torr では、33mm では 9.0 nm/min と 5Torr よりも製膜速度が早い、13mm では 22nm/s と製膜速度が 5Torr よりも遅い。膜強度に関係する膜密度については 5Torr, 13mm で 1.4g/cm<sup>3</sup>であった。

5 Torr での高速製膜条件における膜密度の向上のため、膜密度と製膜速度に対する基板

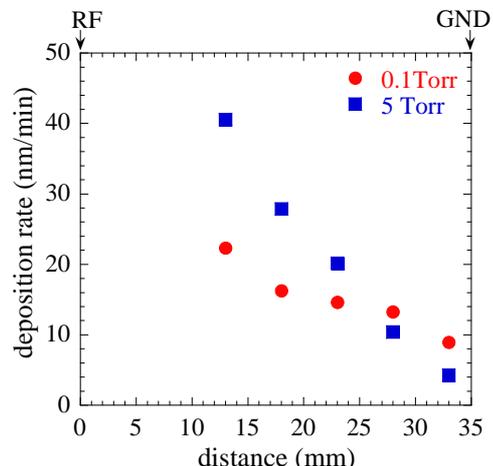


図 3. 圧力をパラメータとした製膜速度の放電電極 基板間距離依存性。

バイアス依存性を調べた。結果を図4に示す。接地に対するバイアス電圧（薄膜入射イオンエネルギー）を-1.2Vから-60Vまで負バイアスすることで、製膜速度は53 nm/minから81 nm/minまで増加した。膜密度も1.4 g/cm<sup>3</sup>から1.8 g/cm<sup>3</sup>まで増加し、薄膜への入射イオンエネルギーの最適化により、高製膜速度かつ高密度の炭素膜を作製することに成功した。加えて、FT-IRによる水素含有量の計測では-1.3Vでは30at%、-60Vでは20 at%であり、イオンエネルギーもしくはイオンフラックスの増加による脱水素反応が促進したと考えられる。

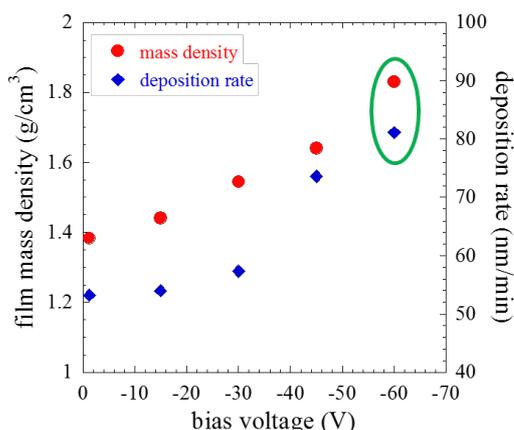


図4．製膜速度と膜密度のバイアス電圧依存性。

DLC 薄膜はトライボロジー分野でも注目度は高く、膜の表面平坦性は重要なパラメータである。ここでは作製した膜の表面粗さ RMS を AFM により計測した。放電電圧 170V、水素流量比 33%、基板温度 150°C、接地において、製膜速度 55.1nm/min の高速製膜速度で表面粗さ RMS が 0.93nm の平坦膜を堆積することに成功した。この時の AFM 像を図5に示す。得られた成果を基に、トレンチ基板への膜堆積を行った。図6に堆積膜の断面 SEM 写真

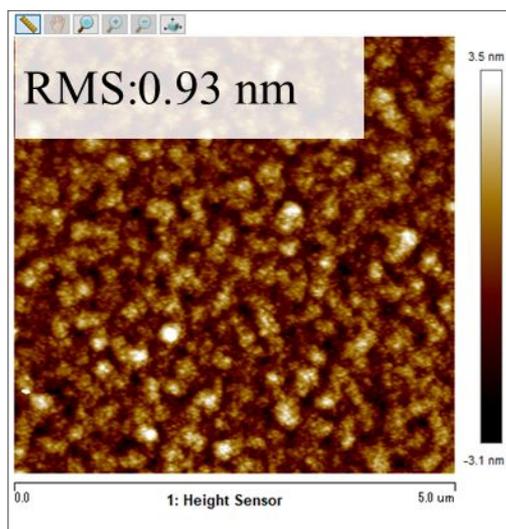


図5．堆積したカーボン膜の AFM 像。  
条件：放電電圧 170V、水素流量比 33%、  
基板温度 150°C、接地。

を示す。従来研究における炭素薄膜の異方性製膜では製膜速度 5nm/min であったが、高ガス圧かつ短距離におけるトレンチへの製膜では、従来の 3 倍である 15.9nm/min で側面形状の異方性製膜に成功した。

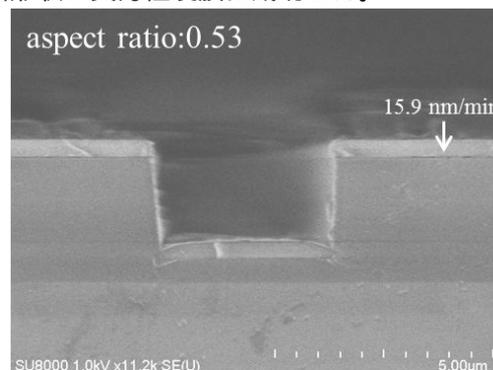


図6．側面なし形状の異方性製膜結果。  
条件：放電電圧 170V、バイアス電圧-60V。

製膜時のイオンエネルギー、イオンフラックスは、製膜速度、膜密度、製膜形状を決定づける重要なパラメータであるが、従来の方法では独立した制御は難しい。近年、基本波と倍波の高周波電圧を印加して位相を変えることでフラックス一定のままイオンエネルギーを制御できる任意電圧波形法が注目を集めている。更なる製膜特性向上のため、本研究では、13.56MHz+27.12MHz の任意電圧波形を用いてプラズマを生成し 2 つの高周波の位相制御により、5Torr のガス圧力で、-10eV 程度のイオンエネルギー制御と 0.05g/cm<sup>3</sup> 程度の膜密度向上に成功した。

## 5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Fang Taojun, Yamaki Kenji, Koga Kazunori, Yamashita Daisuke, Seo Hyunwoong, Itagaki Naho, Shiratani Masaharu, Takenaka Kosuke, Setsuhara Yuichi, The effect of the H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>+Ar) flow-rate ratio on hydrogenated amorphous carbon films grown using Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> plasma chemical vapor deposition, Thin Solid Films (in press)、査読有  
doi: 10.1016/j.tsf.2018.02.035

[学会発表](計11件)

古閑一憲, 山木健司, 方トウジュン, 山下大輔, 徐鉉雄, 板垣奈穂, 白谷正治, 水素原子源付プラズマ CVD 法に任意電圧波形を併用した a-C:H 薄膜の堆積, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年  
古閑一憲, 山木健司, 方トウジュン, 山下大輔, 徐鉉雄, 板垣奈穂, 白谷正治, 任意電圧波形を用いた C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>+Ar+H<sub>2</sub> プラズマ生成, 平成 30 年電気学会全国大会, 2018 年

白谷正治, 方トウジュン, 山木健司, 徐鉉雄, 板垣奈穂, 古閑一憲, カーボン薄膜の選択プラズマ CVD, 平成 30 年電気学会全国大会, 2018 年

K. Yamaki, T. Fang, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, A tailored voltage waveform plasma CVD method for carbon film deposition, ISPlasma2018/IC-PLANTS2018(国際学会), 2018 年

M. Shiratani, T. Fang, K. Yamaki, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, K. Takenaka, Y. Setsuhara, Plasma CVD of a-C:H films as protective layers for solar cells (Invited), 5th Korea-Japan Joint Symposium on Advanced Solar Cells 2018, 2nd International Symposium on Energy Research and Application (招待講演)(国際学会), 2018 年

山木健司, 山下大輔, 徐鉉雄, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治, プラズマプロセスにおける tailored voltage waveforms の使用に向けての設計及びマッチング, Plasma Conference 2017, 2017 年

T. Fang, K. Yamaki, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, Effects of gas flow rate ratio on structure of a-C:H films deposited using Ar + H<sub>2</sub>+ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> plasma CVD, Taiwan Association for Coating and Thin Film Technology (TACT) 2017(国際学会), 2017 年

T. Fang, K. Yamaki, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, Effect of Gas flow rate ratio on the structure and properties of a-C:H films deposited using Ar + H<sub>2</sub>+ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Plasma CVD, 1st Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPs-DPP2017) (国際学会), 2017 年

M. Shiratani, T. Fang, K. Yamaki, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, Effects of bias voltage on the surface morphology of a-C:H films deposited using Ar + H<sub>2</sub>+ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Plasma CVD, International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017)(国際学会), 2017 年

T. Fang, K. Yamaki, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, Effects of bias voltage on mass density of a-C:H films deposited using Ar + H<sub>2</sub>+C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Plasma CVD, 26th annual meeting of MRS-J, 2016 年

方韜鈞, 山木健司, 山下大輔, 徐鉉雄, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治, Ar+H<sub>2</sub>+C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> プラズマ CVD 法におけるアモルファス水素化炭素膜に対する水素流量

比の影響, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部 第 20 回支部大会, 2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

プラズマ工学研究室

<http://plasma.ed.kyushu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

白谷 正治 (SHIRATANI, Masaharu)

九州大学・大学院システム情報科学研究  
院・教授

研究者番号: 90206293

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし

### (4) 研究協力者

該当なし