

# O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> プラズマ中の CVD ダイヤモンド薄膜の 反応性イオンエッチング

竹村 浩<sup>1</sup>・三栖 貴行<sup>1</sup>・後藤 みき<sup>2</sup>・荒井 俊彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 博士前期課程電気工学専攻

<sup>2</sup> 電気電子工学科

## Reactive Ion Etching of CVD Diamond Thin Films in O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> Plasma

Hiroshi TAKEMURA<sup>1</sup>, Takayuki MISU<sup>1</sup>, Miki GOTO<sup>2</sup> and Toshihiko ARAI<sup>2</sup>

### Abstract

Reactive ion etching (RIE) of chemical vapor deposition (CVD) diamond thin films has been investigated in depth in O<sub>2</sub> gas plasma mixed with CF<sub>4</sub> and electrodes distance. The optical emission spectrum of the RF plasma was monitored to explore the etching mechanisms. The large etch rate is obtained by using O<sub>2</sub>/10-20%CF<sub>4</sub> at electrodes distance of 1.5cm, RF power of 100W, O<sub>2</sub> flow rate of 20sccm, total pressure of 20Pa plasma conditions. The emission intensity of O has a peak around O<sub>2</sub>/10-20%CF<sub>4</sub>. The results of etch rate and emission intensity agree well with each other.

Keywords : reactive ion etching, diamond, O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> plasma

### 1. まえがき

ダイヤモンドは硬度、熱伝導率などがすぐれていることから工具へのハードコーティング、ヒートシンク基板に用いられている。またバンドギャップ(5.5eV)が広く、負性電子親和力を持つことから、高温で動作する半導体デバイスへの応用が期待されている。ダイヤモンド薄膜を電子デバイスの材料として用いるためには微細加工技術が必要となる。これまでにダイヤモンド薄膜に対してイオンビームエッチング<sup>1)</sup>、RF放電によるAr、CF<sub>4</sub>エッチング<sup>2)</sup>、O<sub>2</sub>エッチング<sup>3)</sup>、O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>を用いた反応性イオンエッチング(RIE)<sup>4)</sup>およびO<sub>2</sub>/Arを用いた電子サイクロトロン共鳴(ECR)エッチング<sup>5)</sup>などが報告されている。電子デバイスとしてのダイヤモンド薄膜の加工技術を確立するた

めには表面平坦性を維持した高速エッチングを得ることと、そのエッチング機構を明らかにすることが必要である。

本研究ではダイヤモンド薄膜の加工技術を確立するために第一段階として、反応性イオンエッチング(RIE)装置により化学気相成長法(CVD)ダイヤモンド薄膜のエッチングに及ぼす O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> ガス圧力混合比、電極間距離の影響について検討した。

### 2. 実験装置及び測定方法

Fig.1 に 13.56MHz の高周波を用いた平行平板型 RIE 装置の概略図を示す。RIE 装置は被エッチング基板をカソード上に置く、カソードカップルを用いた。接地電極(陽極)、高周波印加電極(陰極)の寸法はそれぞれ直径 70mm である。陰極上

には直径 57mm のサンプルホルダーを設けてある。電極間隔を 0.5cm から 5.5cm まで変化させることができる。O<sub>2</sub>ガスと CF<sub>4</sub>ガスの流量はマスフローコントローラを用いて一定に制御し、圧力はキャパシタンスマノメータで測定し、圧力の調整はターボ分子ポンプの主バルブを用いて行った。O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>混合ガス圧の全圧は 20Pa とし、O<sub>2</sub>の流量は 20sccm に一定とし、高周波(RF)電力は 100W とした。

エッチングに用いた試料は Si 基板上の平坦化された多結晶 CVD ダイヤモンド薄膜(膜厚 10~20 μm)である。Fig.2 は実験に用いた試料の断面図である。エッチング速度を測定するためにダイヤモンド膜に Al を蒸着し、それをマスクとした。エッチング速度はエッチング時間とエッチング前後におけるダイヤモンド薄膜の厚さの差から算出した。

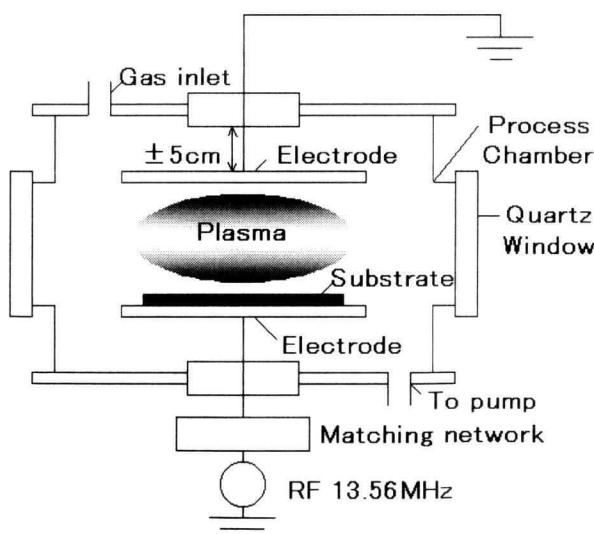


Fig.1 Schematic diagram of the reactive ion etching system.



Fig.2 Schematic of the cross section of the sample.

膜厚は触針法(KAL Tencor AS500)で測定した。チャンバー(直径 16cm)には O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> プラズマ中の発光強度を測定できるように石英窓が取り付けた。O、F、CF<sub>2</sub>などの発光強度は光ファイバー付マルチチャンネル検出器(浜松ホトニクス PMA-11)を用いて測定した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 エッチング速度

Fig.3 は O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 全圧力 20Pa、O<sub>2</sub> 流量 20sccm、RF 電力 100W とし、電極間距離 5.5cm のときダイヤモンド薄膜のエッチング速度と CF<sub>4</sub> の分圧比  $P_{CF_4}/(P_{CF_4} + P_{O_2})$  との関係を示す。

エッチング速度は CF<sub>4</sub> の分圧比とともに増加し、CF<sub>4</sub> 分圧比が 10~20% で最大を示し、それ以上の分圧比では減少する。CF<sub>4</sub>(20%) 添加したときのエッチング速度は O<sub>2</sub>だけのものより約 1.5 倍増加し、約 0.5 μm/h であった。ダイヤモンド薄膜の表面は肉眼で観察したところ、O<sub>2</sub>のみのエッチングでは表面が大きく荒れていた。一方 CF<sub>4</sub> 添加量が増すとエッチング面は平坦であった。

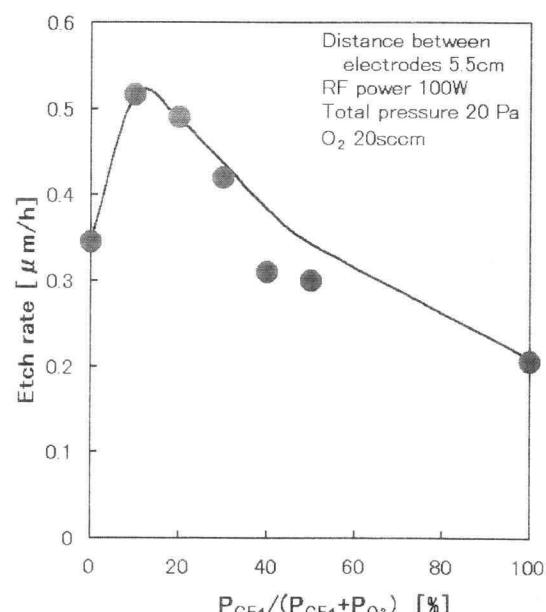


Fig.3 Etching rate as a function of  $P_{CF_4}/(P_{CF_4} + P_{O_2})$  for the distance between electrodes of 5.5cm.

Fig.4 は Fig.3 と同じ放電条件で、電極間距離 1.5cm の狭電極にしたときのエッティング速度と  $P_{CF_4}/(P_{CF_4}+P_{O_2})$ との関係を示す。エッティング速度は電極間距離 5.5cm のときと同様に CF<sub>4</sub> 分圧比が 10~20%で最大を示す。CF<sub>4</sub>(20%)添加したときのエッティング速度は O<sub>2</sub>だけのものより約 3 倍増加し、約  $2.0 \mu m/h$  であった。CF<sub>4</sub>を添加するとエッティング速度が増加する理由として O<sup>+</sup>以外に CF<sub>x</sub><sup>+</sup>のような活性粒子の寄与によると考えられる。

Fig.5 は CF<sub>4</sub>(20%)添加したときダイヤモンドエッティング速度と電極間距離との関係を示す。エッティング速度は電極間距離の減少するにしたがい増加した。狭電極にするとエッティング速度が増加するのは次のように説明される。電極間距離を短くするほどプラズマの体積は減少する。したがって単位体積当たりの O、O<sup>+</sup>、CF<sub>x</sub>、CF<sub>x</sub><sup>+</sup>などの活性粒子生成量が多くなり、高エッティング速度が得られるとみられる。

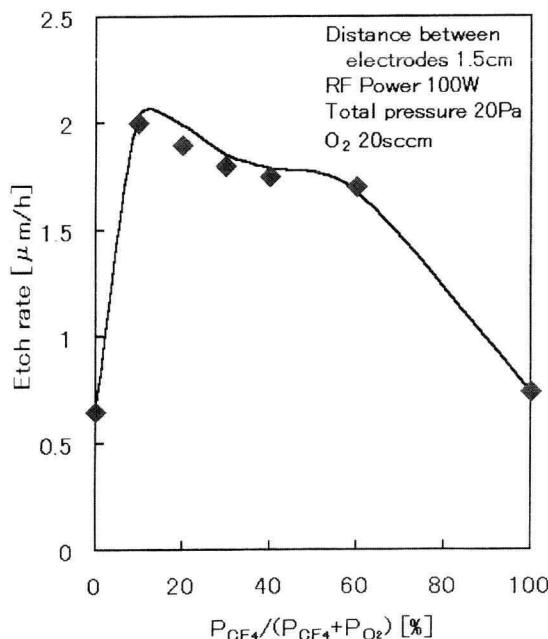


Fig.4 Etching rate as a function of  $P_{CF_4}/(P_{CF_4}+P_{O_2})$  for the distance between electrodes of 1.5cm

### 3.2 発光強度

Fig.6 は O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>全圧力 20Pa、O<sub>2</sub>流量 20sccm、RF 電力 100W とし、電極間距離 1.5cm のとき O(3S<sup>2</sup>S<sup>0</sup>-3P<sup>3</sup>P 844.6nm)、CF<sub>2</sub>( $\tilde{\Lambda}^1$ B<sub>1</sub>-X<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 276nm)の発光強度と  $P_{CF_4}/(P_{CF_4}+P_{O_2})$ との関係を示す。CF<sub>2</sub>の発光強度は CF<sub>4</sub>の分圧比とともに単調に増加する。

一方 O の発光強度は CF<sub>4</sub>分圧比が 10~20%で最大を示した。電極間距離 5.5cm のときも O の発光強度は同様に CF<sub>4</sub> 分圧比が 10~20%で最大を示した。この O の発光強度の変化は CF<sub>4</sub> 分圧比で得られたエッティング速度の変化と同じ傾向を示した。CF<sub>4</sub>を添加することにより O の発光強度が増加する理由は CF<sub>4</sub>から解離した F は電子親和力が大きいため電子と付着し F<sup>-</sup>となり、プラズマ中の電子を減少させる。このため電子温度は増加し、O の発光強度が増加したものと考えられる。

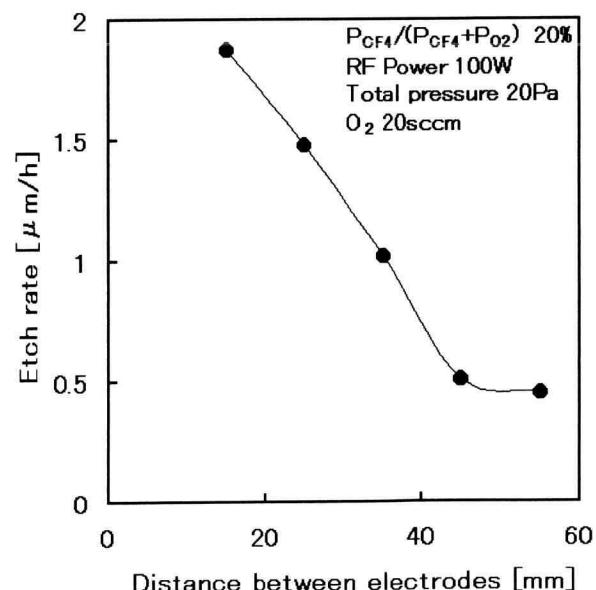


Fig.5 Etching rate as a function of the distance between electrodes.

Fig.7 は  $\text{CF}_4$ (20%)添加したとき  $\text{O}$ 、 $\text{CF}_2$  の発光強度と電極間距離との関係を示す。 $\text{CF}_2$  の発光強度は電極間距離に関係なくほぼ一定である。 $\text{O}$  の発光強度は電極間距離が増加すると減少し、2cm 以上ではほぼ一定となる。しかし、電極間距離 1cm 以下では放電が不安定になり発光強度は減少した。電極間距離 2cm 以下で  $\text{O}$  の発光強度が増加するのは、狭電極により電界強度が増し、 $\text{O}$  の励起割合が増加したものとみられる。これについて電子温度を測定し、確認する必要がある。

#### 4. まとめ

13.56MHz の高周波を用いた平行平板型の RIE 装置を用い、 $\text{O}_2/\text{CF}_4$  の混合比、電極間距離によるダイヤモンド薄膜のエッチング効果を検討した。そして、 $\text{O}_2/\text{CF}_4$  プラズマの状態を調べるために発光スペクトルを測定した。これによって以下のことが明らかになった。

- (1)  $\text{O}_2/\text{CF}_4(10\text{--}20\%)$  でエッティング速度が最大となる。
- (2) 電極間距離を狭くすることにより、高エッティング速度が得られる。

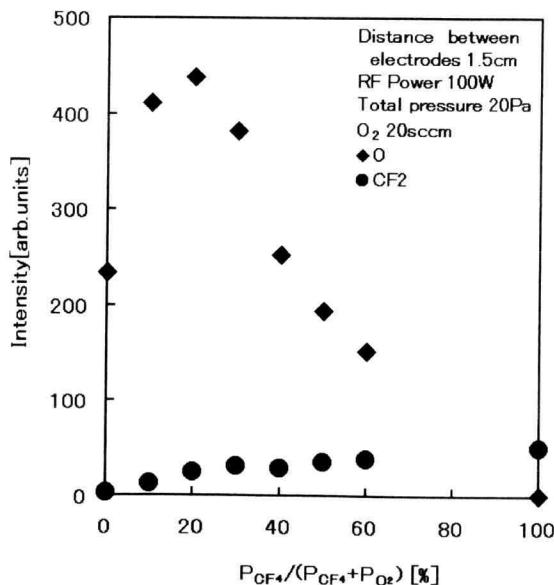


Fig.6 Emission intensities as a function of  $\text{P}_{\text{CF}_4}/(\text{P}_{\text{CF}_4}+\text{P}_{\text{O}_2})$  for the distance.

- (3)  $\text{O}$  の発光強度は  $\text{O}_2/\text{CF}_4(10\text{--}20\%)$  で最大を示し、エッティング速度の  $\text{O}_2/\text{CF}_4$  混合比の最適値と一致する。
- (4)  $\text{O}_2$  のみのエッティングではダイヤモンド薄膜の表面が荒れ、 $\text{CF}_4$  の添加量が多くなるほど、エッティング面は平坦である。

終わりに実験に従事した当研究室の平成 12 年度卒業研究生の諸君に対して感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) N.N.Efremow, M.W.Geis, D.C.Flanders, G.A.Lincoln and P.Economou : J.Vac.Sci.Technol. **B3** (1985) 416.
- 2) K.Kobayashi, N.Mutukura and Y.Machi : Thin Solid Films **200** (1991) 139.
- 3) A.Joshi and R.Nimmagadda : J.Mater.Res. **6** (1991) 1484.
- 4) H.Shiomi : Jpn. J.Appl.Phys.**36** (1997) 7745.
- 5) S.A.Grot, G.S. Gildenblat and A.R.Badzian : IEEE Electron Device Lett. **13** (1992) 462.

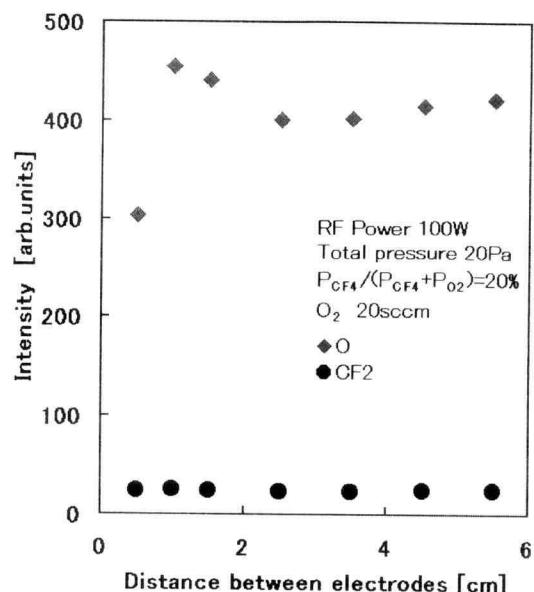


Fig.7 Emission intensities as a function of the distance between electrodes.