

O₂/CF₄プラズマによる ダイヤモンドエッチングとプラズマパラメータ

三栖 貴行¹・後藤 みき²・荒井 俊彦²

¹博士前期課程電気電子工学専攻（現在 市光工業（株））

²電気電子工学科

Etching of Diamond and Plasma Parameters in O₂/CF₄ Plasma

Takayuki MISU¹, Miki GOTO² and Toshihiko ARAI²

Abstract

Diamond films were etched using a reactive ion etching system in O₂/CF₄ plasma with narrow electrode gap. The maximum etching rate was obtained with the addition of 20%CF₄ in O₂ under conditions that the RF power was 100W, the gas pressure 20Pa and the total flow rate 20sccm. Langmuir probe and actinometry technique were used to determine the plasma parameter. The electron temperature and O density had a peak around O₂/20%CF₄

Keywords: reactive ion etching, diamond, anisotropic etching, O₂/CF₄ plasma

1. まえがき

ダイヤモンドは半導体デバイス、電子エミッタなどの様々な分野への応用が期待されており、その微細加工技術への要求が高まっている。プラズマエッチングの工程において化学反応的効果と物理的効果を結合させた反応性イオンエッチング(RIE)プラズマはイオンビームエッチングに比べて高効率で、大面積におけるパターン形成に適していることから、もっとも有力な手段の一つである。ダイヤモンドエッチングに対してもO₂を用いたRIEプラズマが広く利用されている^{1, 2)}。そのエッチング速度は1μm/h程度である。最近、O₂にCF₄を添加して、RF電力300Wで1.4μm/hという高いエッチング速度が得られている³⁾。しかしCF₄添加でエッチングが加速する機構はまだ十分に理解されていない。RIE装置において平行平板電極間隔を狭くすることで高密度のプラズマが得られることが知られており、狭電極RIEでは

SiO₂のエッチング速度を1μm/hと通常のRIE装置の数倍にすることができる⁴⁾。

本研究では、プラズマ源に高密度プラズマが得られる狭電極平行平板型RIEプラズマを用いたO₂/CF₄プラズマによる多結晶ダイヤモンド薄膜のエッチングを行った⁵⁾。また、エッチング速度とラジカル密度との関係の情報を得るためにプラズマ中の電子温度などを測定した。その結果からダイヤモンドのエッチング速度向上の機構を検討した。

2. 実験装置及び測定方法

図1に13.56MHzの高周波(RF)を用いた平行平板型RIE装置の概略図を示す。RIE装置に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型を使用した。ステンレス製チャンバーの寸法は直径16cm、高さ25cm、陽極、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

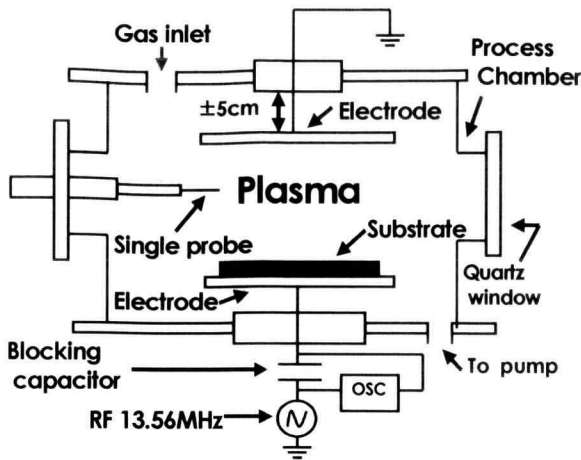


Fig.1 Schematic diagram of the plasma chamber.

ホルダーを設けてある。電極間隔は0.5cmから5.5cmまで変化させることができる。プロセスチャンパー内の基礎真空はターボ分子ポンプを用いて 4×10^{-4} Pa以下であった。 O_2 、 CF_4 、Arの各ガスはマスフローコントローラを用いて一定に制御した。 O_2/CF_4 混合ガスの全圧は20Paとし、全流量は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(5×5mm)上の平坦化された多結晶CVDダイヤモンド薄膜(膜厚10~20 μ m)を用い、室温でエッチングを行った。エッチング速度を測定するためにダイヤモンド膜にAl(膜厚0.3 μ m)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。膜厚は触針法(KAL Tencor AS500)で測定した。

エッチング処理後のダイヤモンド基板の表面形状の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。プラズマ中の電子温度はシングルプローブシステム(Hiden)を用いて測定した。プローブは円筒タングステン線(長さ10mm、直径0.15mm)を用いた。 O 、 F ラジカル密度はアクチノメトリ法⁶⁾を用い、プラズマ中に3%のArガスを添加して O (844.6nm)、 F (685.6nm)、 Ar (750.4nm)の発光強度をマルチチャンネル検出器で測定し、それらの発光強度比から求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 ダイヤモンド薄膜のエッチング特性

図2は全ガス圧20Pa、全流量20sccm、RF電力100Wのとき $O_2/20\%CF_4$ プラズマでのダイヤ

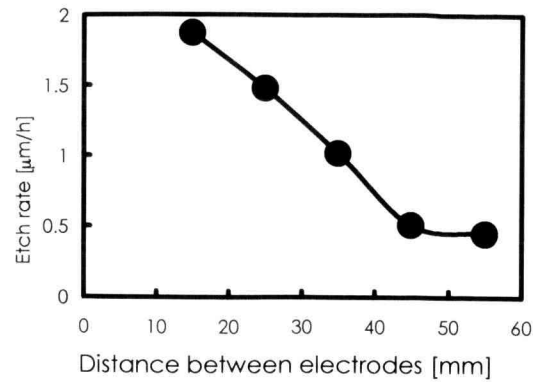


Fig.2 Etching rate as a function of the distance between electrodes. The total flow rate, total pressure and RF power are 20sccm, 20Pa and 100W, respectively.

モンドのエッチング速度と電極間距離との関係を示す。エッチング速度は電極間距離(15mm-55mm)の増加とともに減少した。

図3は電極間距離15mm、 CF_4 ガス圧20Pa、全流量20sccm、RF電力100WのときAlをマスクとしたダイヤモンドとAlのエッチング速度の CF_4 濃度依存性を示す。 CF_4 濃度20%で、ダイヤモンドのエッチング速度は最大(1.9 μ m/h)となり、その後、ゆっくり減少した。Alのエッチング速度は CF_4 濃度の増加とともにわずかに増加した。

図4は図3と同じ条件で得られたダイヤモンドとAlのエッチング速度(選択比)を示す。 CF_4 20%で高い選択比28を得た。これはAlのエッチング

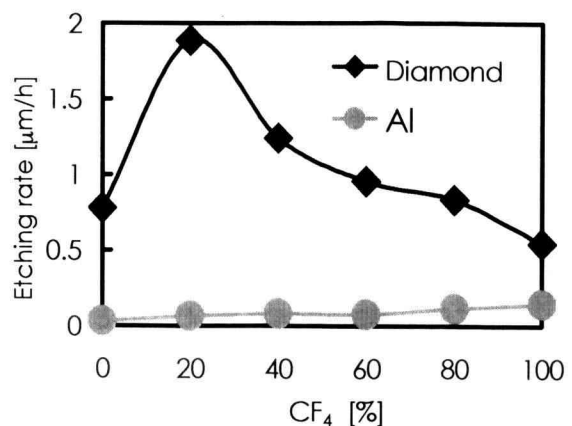


Fig.3. Etching rate as a function of the CF_4 concentration in O_2/CF_4 plasma. The electrode distance, total flow rate, total pressure and RF power are 15mm, 20sccm, 20Pa and 100W, respectively.

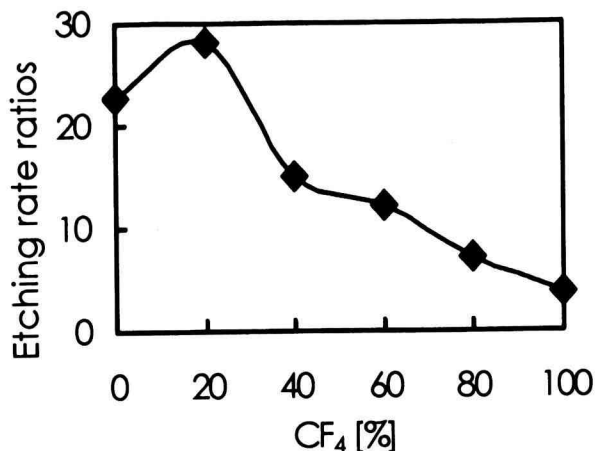


Fig.4 Etching rate ratios as a function of CF₄ concentration under the same condition as in Fig.3.

がイオン衝撃による物理的なエッチングだけで進行するのに対して、ダイヤモンドのエッチングは物理的効果と化学的効果で進行するためであると考えられる。

図5はO₂プラズマとO₂/20%CF₄プラズマでエッチング処理後のダイヤモンド表面のSEM写真を示す。O₂/20%CF₄プラズマでのダイヤモンド表面と側壁の形状はO₂プラズマのものとは比べて垂直形状のパターンが形成され、かつ平滑なエッチング面であった。CF₄の添加を増加すると、Alマスクのエッチングは増加するが、ダイヤモンド表面はさらに平滑になっていくことがわかった。

3.2 自己バイアス電圧と電子温度

RIEではRFを加える電極には直流の負電圧(自己バイアス電圧)が発生する。この自己バイアス電圧を利用して正イオンを加速し、基板の上にラジカル原子、分子と高速イオンを同時に供給し、エッチングを行う。自己バイアス電圧はカソード電極とブロッキングコンデンサ間で高圧プローブ(100:1)とデジタルオシロスコープを用いて測定した。図6は図3と同じ放電条件のとき自己バイアス電圧とCF₄濃度との関係である。自己バイアス電圧はO₂単ガスで-320Vとなり、CF₄添加とともに減少し、CF₄50%付近で最小(-220V)となり、CF₄単ガスで-280Vとなった。O₂/CF₄の全ガス圧を高くすると自己バイアス電圧は減少した。

プラズマ中の電子はエッチングに関与するイオンやラジカルを生成することから電子温度や、電子密度の情報が必要である。図7は電子温度と

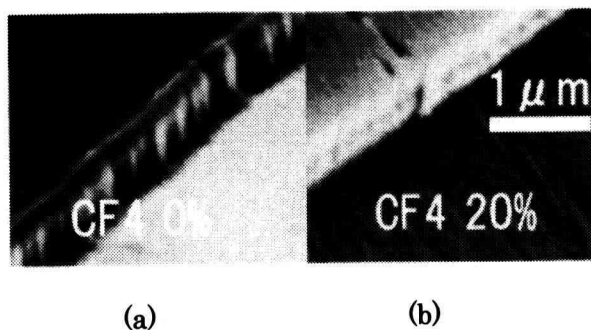


Fig.5. SEM micrographs of diamond etched in (a) pure O₂ and (b) O₂/20%CF₄ plasma

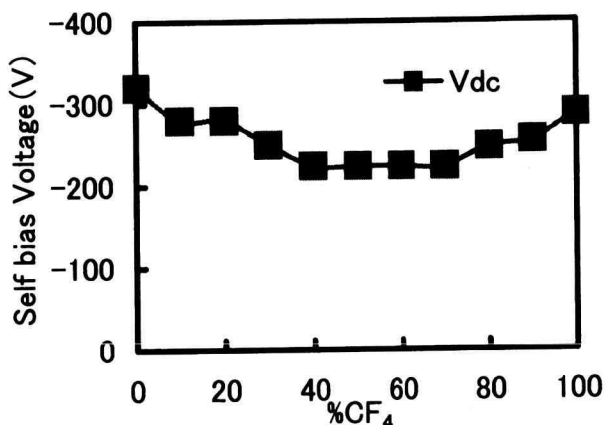


Fig.6. Self bias voltage as a function of CF₄ concentration under the same condition as in Fig.3.

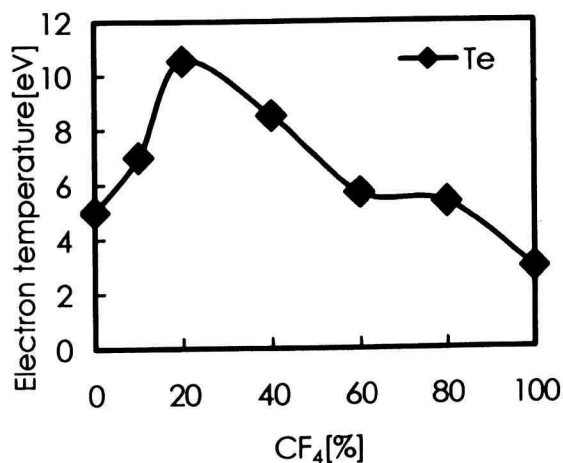


Fig.7. Electron temperature as a function of CF₄ concentration under the same condition as in Fig.3.

CF₄濃度との関係である。O₂/CF₄プラズマではタングステン線のプローブ表面に薄膜が堆積され、プローブ特性に影響を与える。これを避けるため短時間(5分以内)でプローブ特性を測定し、測定のためにタングステン線チップを交換した。電子温度はO₂単ガス(5eV)に比べ、CF₄を添加することにより増加し、CF₄20%付近で最大(10.5eV)となり、それ以上の添加で減少した。エッチング速度が最大となるCF₄濃度と一致している。

3.3 プラズマ中のラジカル密度

図8は図3と同じ条件でアクチノメトリ法で測定されたO, Fラジカル密度とCF₄濃度との関係を示す。Oラジカル密度はCF₄20%で最大となり、その後CF₄添加とともに減少した。このOラジカル密度変化はLIFで測定した結果⁷⁾とほぼ一致している。Fラジカル密度はCF₄80%付近で最大を示す。CF₄添加によるOラジカルの増加はプラズマ中の高いエネルギーをもつ電子が増加し、電子衝突解離の割合が増加するためとみられる。

3.4 CF₄添加によるエッチング増速の検討

O₂単ガスにCF₄20%添加でダイヤモンドのエッチング速度が最大となった。単独ガスでのエッチング速度はO₂ガス>CF₄ガス>Arガスの順となった。不活性ガスのArプラズマでは物理的なスパッタエッチングだけである。イオン質量Ar⁺>O₂⁺であるのにエッチング速度はO₂ガス>Arガスである。O₂, CF₄では物理的なスパッタエッチングと化学的なドライエッチングの相乗効果によってエッチングが進行するとみられる。このためエッチング速度はArのものよりO₂で約4倍、CF₄で約3倍増加した。O₂単ガスではO, O⁺, O₂⁺のイオン衝撃に加えて表面に吸着したOラジカルはCO, CO₂として原子を引き連れて脱離し、エッチングされる。CF₄20%添加においては、CF_x⁺イオン衝撃も加わり、さらにOおよびFラジカルの増加によりエッチングが促進されたとみられる。

4. まとめ

以上、狭電極(電極間隔 1.5cm)RIEを用いたO₂/CF₄プラズマによるダイヤモンドのエッチング特性について調べた結果をまとめると以下のようになる。

- 1) O₂単ガスに比べ、CF₄20%添加し、圧力20Paとしたときエッチング速度は約2.5倍増加し、表面は平坦性でかつ、側壁は垂直に加工でき

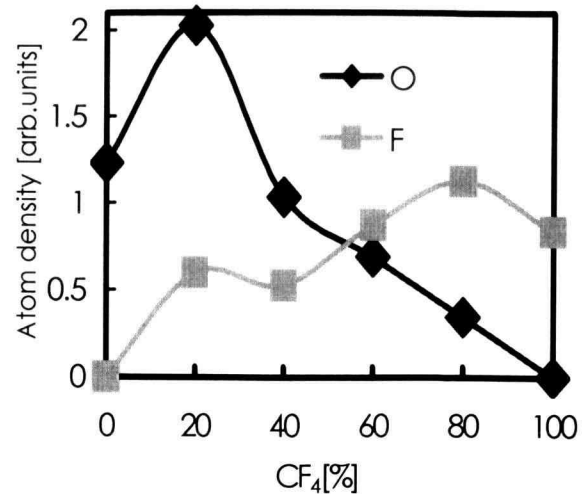


Fig.8. O and F atom densities as a function of CF₄ concentration under the same condition as in Fig.3.

ることがわかった。

- 2) O₂/20%CF₄プラズマ中の電子温度とOラジカル密度はO₂単ガスプラズマのものより約2倍増加した。
- 3) CF₄添加によるエッチング速度の向上はイオン加速電圧がほとんど変化しないことから、おもにOラジカルの発生量の増加によると考えられる。

終わりに実験に従事した当研究室の平成13、14年度卒業研究生の諸君に対し感謝の意を表す。

参考文献

- 1) A.Joshi and R.Nimmagadda: J.Mater.Res. **6**(1991) 1484.
- 2) O.Dorsch, M.Werner, E.Obermeier, R.E.Harper, C.Johnson and I.M.Bickley-Golder: Diamond and Related Materials **1** (1992) 277.
- 3) H.Shiomi: Jpn. J.Appl.Phys. **36** (1997) 7745.
- 4) K.Ono, T.Oomori, M.Tuda and M.Hanazaki: Proc. SPP-7, Tokyo, (1990) 217.
- 5) T. Misu, H.Takemura, M.Goto and T.Arai: Proc. 25th ICPIG, Nagoya **1**(2001) 143.
- 6) J.W.Coburn and M.Chen.: J.Appl.Phys. **51** (1980) 3134.
- 7) R.E.Walkup, K.L.Saenger and G.S.Selwyn: J.Chem. Phys. **84**(1986)2668.