



## 解説

# プラズマ成膜プロセスにおけるサブサーフェスでの反応過程解析

篠原正典, 藤山 寛

長崎大学

(原稿受付: 2007年 8月23日)

我々は、プラズマプロセスにおいて、反応が起こっている最前線である「固体とプラズマとの相互作用が起こって過渡的な表面層」を「プラズマ誘起サブサーフェス」と定義している。この領域の反応における物理的相互作用・化学反応を解明することで、膜形成・エッチングのメカニズムが解明でき、原子レベルで制御された揺るぎないプラズマプロセスを確立できるはずである。本稿ではまず、この「プラズマ誘起サブサーフェス」の定義を述べる。次に、この観点から、我々が近年取り組んでいるアモルファス炭素膜の成長機構の解明についての研究およびその展望について解説する。成膜過程を多重内部反射赤外分光法で「実時間」・「その場」観察した上で、炭化水素成分の状態の変遷から成膜過程を考察している。

### Keywords:

plasma processing, subsurface, amorphous carbon film, infrared spectroscopy, multiple internal reflection geometry, hydrocarbon

## 1. はじめに

プラズマは半導体デバイス形成において薄膜形成やエッチングに使われ、超微細加工プロセスを実現してきた。最近では半導体に加え、磁気デバイスをはじめ各種材料創製・材料加工の分野で広く使われるようになった。今や、プラズマプロセスは現代の産業を支える重要な技術の一つである。もちろん、プラズマプロセスの発展は、新規のプラズマ源の開発と、プラズマ中の電子密度・ラジカル・イオン密度等の計測をはじめとするプラズマ診断技術に大きく依存してきた。デバイスの更なる微細化や生体・医療分野への応用をはじめ、今後の加工技術の広がりを考えると、これまで以上に制御された微細加工技術が要求されることは明らかである。それゆえ、今後とも従来技術の延長で開発を続けることは不可能である。どのように膜が形成されていくのか・どのようにエッチングが行われていくのかを原子レベルで十分に理解する必要がある。この物理化学を明らかにすることにより、はじめて、それらの反応を原子レベルで科学的に制御できるのである。その結果、要請される膜の堆積や加工が実現できるのである。

プラズマ中で生成される化学種は、膜の近傍でも重合・分解等の反応を起こしながら膜表面に到達し、さらに膜表面でも種々の相互作用を起こしながら膜堆積あるいはエッチングを実現している。これまで精力的に研究が行われてきた気相であるプラズマの研究に加え、今後は、その相互作用が行われている「固相と気相の界面と固相バルクおよび気相バルクの間」に存在するナノスケールの遷移層に注目することが必要である。この領域こそが膜堆積・エッチングが行われる最前線であり、「プラズマ中のイオン・電

子・ラジカルが関与している固相-気相の界面における固体化反応・気化反応が進んでいる過渡的な表面層」である。それゆえ、プラズマプロセスを用いた膜堆積あるいはエッチングの成否はこの領域で決まるといっても過言ではない。この領域での物理的相互作用・化学反応を理解し、その上でそれらを科学的に制御する方法を創成することが今後のプラズマプロセスの課題である。そこで、この領域を「プラズマ誘起サブサーフェス」と定義する。そもそもサブサーフェスという術語は、固体物理の分野では表面より数原子層下の領域として定義されてきた。一般に吸着反応は表面で起こるが、その影響は表面から数原子層下の領域まで起こるためサブサーフェスという定義が必要であったと推測される。今後、プラズマプロセスの研究を推進していくためには、このサブサーフェスの概念を拡張した「プラズマ誘起サブサーフェス」領域の物理化学を明らかにすることが必要である。

## 2. アモルファス炭素膜成膜プロセス研究の意義

アモルファス炭素膜は、主に炭素原子から構成されたアモルファス状の膜である。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)と称されることも多い。その膜中の結合状態や膜の組成を変えることで膜の性質も大きく変わる。現在のところ、成膜条件をうまく選ぶことで、摺動性、化学的・機械的安定性、耐摩耗性などが優れた膜が得られている。これらの特長に加え、抵抗率、誘電率やバンドギャップなどの電気的性質も変えることができることが知られている。さらに、プラズマプロセスにより室温から200℃以下の低温で比較的容易に膜が形成できることも産業応用上の魅力で

*Investigation of Reactions at the Subsurface Region in Plasma Film Deposition Process*

SHINOHARA Masanori and FUJIYAMA Hiroshi

corresponding author's e-mail: sinohara@nagasaki-u.ac.jp

ある[1,2].すでに自動車部品・工具へのコーティングに応用されている。

しかし、成膜条件が少しでも違えば、要求する特性は得られない。それゆえ、望む特性を増強した膜を得るために、様々な成長条件を模索する Try and Error 型の実験が繰り返されてきた。その理由には、膜の成長機構については不明な部分が多く、なにを制御すればよいのかわからないことが挙げられる。これからは今までどおりの研究・開発スタイルでは対応できなくなるのは明らかである。アモルファス炭素膜の今後の産業応用を考えた場合、電子デバイス、生体・バイオ材料への応用が主流となる。これらはわずかな膜質の揺らぎさえも許されないため、成膜プロセスではきわめて厳しい成膜条件が要求されることになるからである。それゆえ、今後アモルファス炭素膜の形成に求められるプロセスは、これまで以上に「揺らぎなく制御されたプロセス」である。だからこそ、成長機構を理解することが求められ、その上でプロセスを科学的に制御することが求められるのである。

それゆえ、我々はプラズマで生成された化学種がどのように膜となっていくのかというアモルファス炭素膜の成長機構の解明に取り組んでいる。この成長機構を原子レベルで理解することは、アモルファス炭素膜だけにとどまらず、カーボンナノチューブダイヤモンドなど炭素系薄膜堆積の統一的な理解にもつながると考えられる。本稿では我々の最近の研究結果から、プラズマプロセスにおけるサブサーフェス領域での反応を調べることによって明らかになった膜の堆積過程および今後の展望について解説する。

### 3. 実験方法

上述したように、アモルファス炭素膜の成長機構を理解するためには、「プラズマ誘起サブサーフェス」領域における成膜過程を詳細に調べなくてはならない。低気圧プラズマ中では、光電子分光法(UPS, XPS など)、電子線エネルギー損失分光法(EELS)、走査トンネル顕微鏡(STM)などの代表的な表面分析法が使えない。

そこで、我々は、図1に示す多重内部反射赤外吸収分光法(Infrared Absorption Spectroscopy in Multiple Internal Reflection geometry: MIR-IRAS)を採用した[3]。この方法では、プラズマと赤外線との相互作用は弱い上に、赤外線のエネルギーが低いいため表面状態を崩さずに膜の形成過程を調べることができる。さらに、赤外吸収分光法はC-H結合状態を高分解能で観察することが可能であるため、メタンなどの炭化水素ガスを用いたプラズマCVDプロセスでの膜成長過程を観察するには最適である。この方法は一般にATR (Attenuated Total Reflection) 法と呼ばれることも

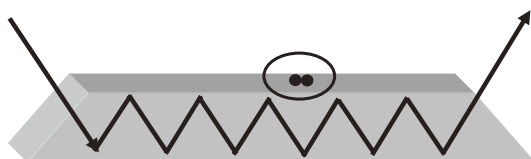


図1 多重内部反射赤外分光法に使うプリズム。

あるが、ここでは多重回反射させるということを強調するために、MIR という術語を用いている。この方法について以下に簡単に説明する。

光を2つの媒質(媒質の屈折率を  $n_1$ ,  $n_2$  とする)の境界面に臨界角  $\theta_c$  ( $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ ) よりも大きい角度で入射すると全反射が生じる。全反射が生じるとき、界面では光は他の媒質側に若干しみこんで反射されてくる。このしみこんだ光はエバネッセント波といわれ、境界面から指数関数的に振幅が減衰する。この界面で、吸収がある場合には吸収の強さに応じて反射光のエネルギーが減衰する。この反射光を測定すれば、どれだけ吸収されたかがわかる。さきほど、「若干しみこんで」と表現したが、しみこんだ光の振幅が  $1/e$  に低下する深さを侵入深さ (penetration depth)  $d_p$  と呼び、次式で定義されている。すなわち、エバネッセント波は界面から  $3d_p$  の範囲に約 99.9% が存在していることになる。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (1)$$

ただし、 $n_1$  は MIR-IRAS 用プリズムの屈折率、 $n_2$  はプリズムの上におかれた試料の屈折率、 $\theta$  は反射面に対する入射角、 $\lambda$  は赤外線の波長である[4]。

本実験では結晶シリコン (Si) のプリズムを用いるため、エバネッセント波がプリズム表面から真空中にしみだす距離は、C-H 伸縮振動領域が位置する周波数  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (およそその波長  $3.3 \mu\text{m}$ ) 付近でおよそ  $0.232 \mu\text{m}$  となる。この領域には、先に述べた「固相と気相の界面と固相バルクおよび気相バルクの間」に存在するナノスケールの遷移層も含まれる。その上、赤外線は基板内部で多重反射しながら進むため、1回反射や透過型の赤外吸収分光法と比較して、水素化物の吸着状態およびその変遷を高感度に観察することができる[5,6]。それゆえ、本方法はプラズマプロセス中の膜の状態を「その場」かつ「実時間」での観測を可能にする非常にパワフルな方法である。さらには、「プラズマ誘起サブサーフェス」領域での反応を調べるにも最適な方法であると考えられる。

本実験で用いた MIR-IRAS 用のプリズムは、比抵抗  $10 \Omega\text{cm}$  で両面研磨された n 型 Si (100) 面ウエハから  $10 \times 40 \times 0.5 \text{ mm}$  の大きさに切り出し、両短辺端を試料表面に対して斜め  $45$  度に研磨したものである。この Si プリズム表面を RCA 洗浄した後に真空チャンバー内に設置した。サンプルはサンプルホルダーに  $5 \text{ mm}$  幅の金属板を2枚使って固定しているので、Si プリズムに膜が堆積される長さは  $30 \text{ mm}$  程度になる。さらに炭素膜が堆積される面は片側のみであることを考慮すると、赤外光は堆積された炭素薄膜を30回多重反射しながら Si プリズム内を進むと考えられる。

本実験で用いた実験装置は、高周波 (RF) プラズマ源を備えた真空チャンバーと、MIR-IRAS 測定系[7]で構成されている。その概略図を図2に示す。真空チャンバーのベース圧力は  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  である。直径  $3 \text{ cm}$  のガラス管に巻きつけられている RF プラズマ用のアンテナに  $\pi$  型の整合器

を介して高周波 (13.56 MHz) 電力を与えることでプラズマを生成した。放電電力は発振器の出力で測定しているので整合器およびケーブルでの電力の消費は考慮していない。原料として用いたメタンガスはガラス管を通して、真空チャンパーに導入した。

プラズマ曝露による基板の表面状態の変化を、MIR-IRAS 法により C-H 伸縮振動領域を測定することにより調べた。真空チャンパー外に置かれた赤外干渉計 (BOMEM 社製 MB-100) より出力された赤外光は、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の窓を通して真空チャンパー内にセットされた試料の端面に集光して基板に入射されている。その赤外光は基板内部を多重内部反射した後、他方の短辺側の端面より出力され、その光は再び  $\text{CaF}_2$  の窓を通して真空チャンパーの外に置かれた MCT (Mercury Cadmium Telluride:  $\text{HgCdTe}$ ) 赤外検出器で集光される。参照スペクトルとしては、ケミカル酸化膜で覆われた Si 表面の吸収スペクトルを用いた。ケミカル酸化膜は、ここでは Si サンプルを 1 : 1 の硫酸・過酸化水素水の混合液中に入れて沸騰させ、Si 表面を化学的に酸化させることで得ている。プラズマ曝露中で時々刻々変わる反応を明らかにするために、積算回数を 40 回、干渉計の分解能を  $4 \text{ cm}^{-1}$  としておおよそ 1 分間という短時間で吸収スペクトルを取得した。プラズマ照射終了後に測定する際には、スペクトルの積算回数を 400 回、分解能を  $4 \text{ cm}^{-1}$  とし、ノイズの影響をできる限り小さくした。

#### 4. アモルファス炭素膜の堆積過程および基板温度依存性

基板を兼ねる Si プリズムにメタンプラズマを曝露することによりアモルファス炭素膜を堆積し、その成膜過程を調べた。メタンを  $10 \text{ cc/min}$  で供給し、チャンパーの圧力を  $35 \text{ mTorr}$  に設定した後、 $40 \text{ W}$  の RF 電力を印加してメタンプラズマを生成した。基板温度はヒータで加熱することにより一定値に保った。

図 3 に、基板温度に対する堆積速度の変化を示す。堆積速度は、成膜後に表面粗さ計で測定した膜厚の平均値を堆積時間で割って算出したものである。図 3 より、基板温度が  $35^\circ\text{C}$  より  $200^\circ\text{C}$  に上昇するにつれて、急激に堆積速度は減少する。この結果は、以前報告されている結果と一致している [8, 9]。この現象について、高温では水素ラジカルによる炭化水素種のエッチング速度が上昇するためと説明されていた [10]。一方、一般に、基板温度が上昇すると、分子の付着係数は低下することが知られている。ただし、付着係数だけの变化ならば、堆積された膜の構造は同じはずである。アモルファス炭素膜の成膜プロセスは、このような基本的なことまで整理されていない。すなわち、成膜プロセスの反応の詳細は十分に理解されていないといつてよい。もちろん、膜中の炭化水素の成分が成膜中の基板加熱によりどのように変化するかもわかっていない。

そこで、基板温度により急激に堆積速度が変化している室温から  $200^\circ\text{C}$  の間の反応プロセスについて調べた。まず、基板温度を室温程度に保って成膜した場合と  $100, 200$

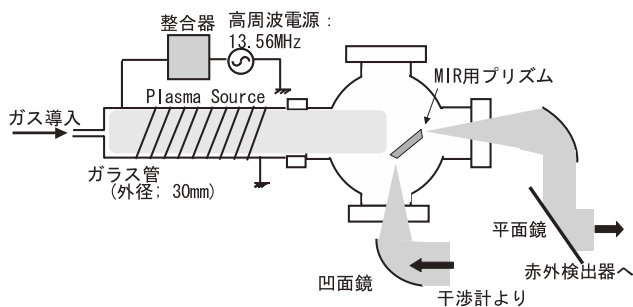


図 2 多重内部反射赤外分光法の光学系を備えた実験装置。

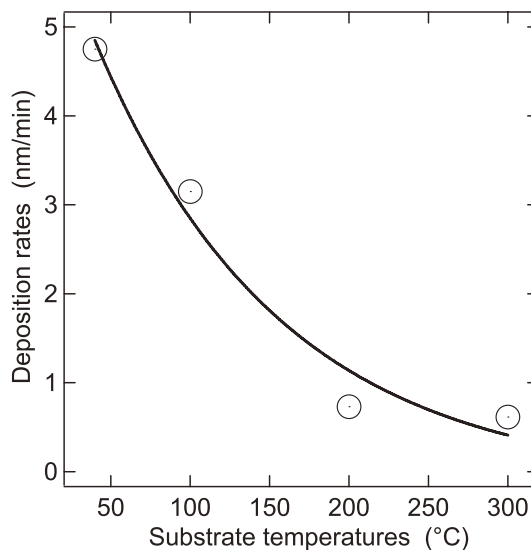


図 3 堆積速度の基板温度依存性。

$^\circ\text{C}$  に加熱して成膜し、膜が  $100 \text{ nm}$  堆積されたと推定される時間で測定した赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。いずれの場合も、成膜速度からほぼ  $100 \text{ nm}$  の膜厚であると見当をつけた時間で「その場」かつ「実時間」で測定した赤外吸収スペクトルである。

この図の横軸に波数、縦軸に吸光度を示している。波数は一般に、Wave number と表示される。半導体表面上の水素の反応について多重内部反射赤外分光法で観察し数々の発見を行った Y.J. Chabal らが Frequency と表記しており [3]、この表記も一般的になっていることもあり、我々は彼らの表示法に従っている。室温程度の基板温度で堆積したスペクトルの形状は、ポリマーライクカーボン (Polymer-Like Carbon: PLC) と呼ばれる高分子状の膜のスペクトル形状に一致する。  $2875, 2930, 2960 \text{ cm}^{-1}$  付近に 3 本の吸収ピークが認められる。  $2875 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークと  $2960 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  の伸縮振動モードに対応し、  $2930 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{sp}^3\text{-CH}$  あるいは  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  (以降、  $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$  と示す) の伸縮振動モードに対応すると考えられる [11]。また、ピークが重なってしまいピークの肩として、  $2850 \text{ cm}^{-1}$  付近には  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  に起因する伸縮振動モードも存在する。ここで、  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  とは、炭素の結合状態が  $\text{sp}^3$  である  $\text{CH}_3$  種のことを示している。すなわち、  $\text{CH}_3$  を構成する炭素原子が他の炭素原子と単結合で結合していることを示している。同様に、  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  とは、2つの炭素原子と

単結合で結合している炭素原子が $\text{CH}_2$ を構成していることを示す。 $\text{sp}^3\text{-CH}$ の場合も、3つの炭素原子と単結合で結合している炭素原子が $\text{CH}$ を構成していることを示す。もし、 $\text{CH}$ を構成している炭素原子が他の炭素原子と二重結合で結合している場合は、 $\text{sp}^2\text{-CH}$ となる。このとき、 $\text{sp}^2\text{-CH}$ を構成する炭素原子は1つの炭素とは二重結合で結合した上で、水素原子および別の炭素原子と単結合によって結合しているといえる。赤外分光法では、双極子モーメントが異なる分子振動を検出することができるため、それぞれの結合で振動子強度の違いにより検出感度の違いはあるものの、これらの違いも検出可能である。

一般に、基板バイアスなどにより炭素源に運動エネルギーを与えなければ、堆積した炭素膜はポリマー状になることが知られている。この場合も、PLCが形成されていると考えることができる。したがって、基板温度が上昇した時も同様にポリマー状の膜が形成されていると考えられる。基板温度を $100^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ と上昇させたスペクトルにも、同じ位置にピークが見られる。しかしながら、図4のスペクトルでは、基板温度の違いにより、ピーク強度の比が異なることがわかる。すなわち、 $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ に起因する $2930\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度はほぼ変わらないものの、 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ に起因する $2960\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度は、高温で成長させた膜ほど小さい。すなわち、基板温度を上昇させて堆積させた膜では、低温で堆積させたものと比較して、膜中の $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ の密度が相対的に減少している。

ここで得られた、基板温度の上昇により膜中での $\text{CH}_3$ 種の密度比が変化するという結果について考察する。この原因として、第一に、基板の加熱により表面の $\text{CH}_3$ 種が分解し $\text{CH}_{1-2}$ 種になった可能性があげられる。しかしながら、以前の我々の研究より、アモルファス炭素膜は $300^\circ\text{C}$ 程度までは安定であることがわかっている[12]ので、この効果は除外できる。それゆえに、堆積中における反応が大きく影響していると考えられる。すなわち、膜成長中における「サブサーフェス領域での反応」に起因するといえよう。原因の一つとして、Keudellらが述べるように[9]、水素ラジカルの $\text{CH}_3$ 種のエッチング作用が基板加熱により活性化されたために、膜の構造が変わったと考えられる。すなわち、基板温度の上昇により、 $\text{CH}_3$ 種はメタンプラズマ中の水素ラジカルによりエッチング、あるいは水素化されることで $\text{CH}_4$ 分子として蒸発する反応が活性化する可能性がある。今回の実験において、アクチノメトリー法を使って水素ラジカル密度を評価したところ、 $1 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ 程度であり、水素が膜に対して反応を起こすのに十分な量であると考えられる。ここで、アクチノメトリー法とは、発光強度と解離度の関係が既知なArなどのトレーサガスをプラズマ中に少量入れ、その発光強度との比較から軽元素の密度を推定する方法である。また一方で、水素ラジカルが多量に存在する場合、水素ラジカルによって膜表面の炭化水素種から水素が引き抜かれる。この反応が、基板温度の上昇とともに活性化したため構造に変化が現れたとも考えることもできる。この反応を調べるために、室温で形成したアモルファス炭素膜に基板温度をパラメータとして水素

ラジカルを曝露する実験を行った。その結果では、水素ラジカルを曝露している最中の基板温度が上昇することによって、エッチング速度は変化しなかったが、膜中の炭化水素の密度は減少することがわかった[13]。この結果から、基板温度上昇とともに、水素ラジカルによる膜中の水素の引き抜きが起こりやすくなると考えられる。それゆえ、現在のところ、基板温度による $\text{CH}_3$ 種の密度比の変化は、この水素の引き抜き効果の影響が大きいと考えている。

図4で示しているスペクトルはほぼ同程度の膜厚から得られたものである。このことを考慮すると、基板温度を上昇させて成膜した場合、膜堆積中に膜から水素が脱離することによりダングリングボンドの生成が促進される。そのダングリングボンド同士が結合することで、膜中の炭素同士の結合(C-C結合)の数が増加していると考えられる。この点については今後検討していきたい。

このような違いはどのように出現するのかを調べるために、基板加熱しないで室温近くの場合と基板加熱を行った場合でのアモルファス炭素膜の堆積過程を調べた。まず、基板加熱を行わないで室温近くの温度での堆積過程の赤外吸収スペクトルの変遷を図5に示す。各スペクトルに付帯する数字は膜厚を示している。膜厚は先に求めた堆積速度から算出している。膜堆積初期から先に示した3本のピークが観察されることより、膜成長の初期から膜中には、膜の堆積が進んだときに見られる $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 成分、 $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ 成分が存在することわかる。このことより、プラズマ中では $\text{CH}_3$ や $\text{C}_2\text{H}_5$ などの炭化水素の化学種が生成され、これらの化学種が吸着し $\text{sp}^3\text{-CH}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ )を形成していると考えられる。このプロセスでどのような化学種が膜

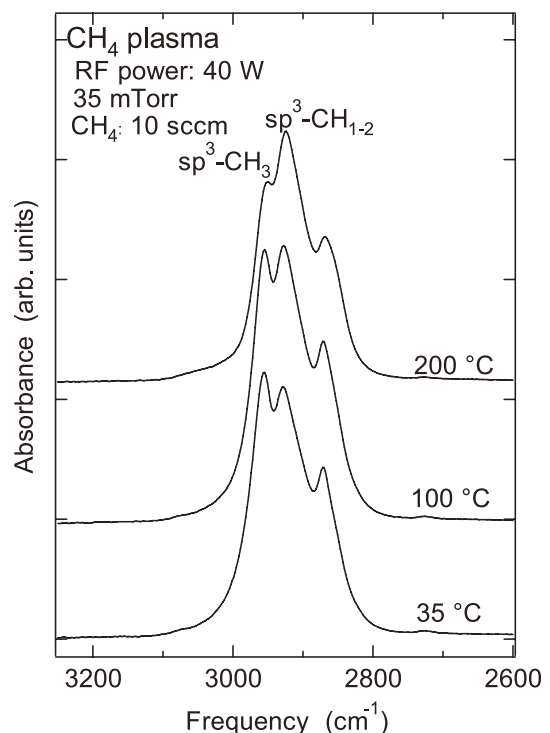


図4 基板温度をかえて100 nm堆積させたアモルファス炭素膜の赤外吸収スペクトル。

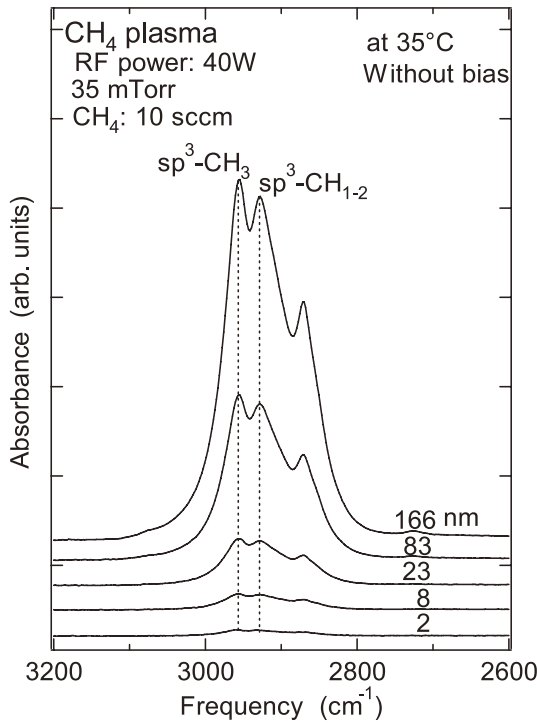


図5 室温におけるアモルファス炭素膜の成膜過程の赤外吸収スペクトル。

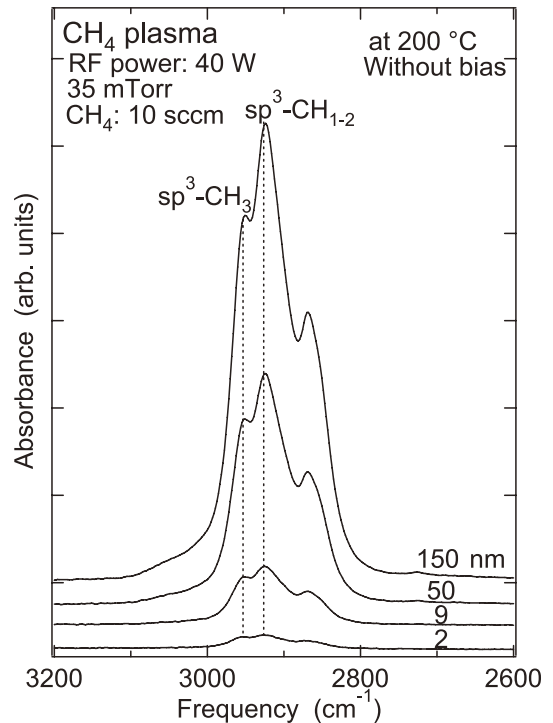


図6 基板温度が200°Cでのアモルファス炭素膜の成膜過程の赤外吸収スペクトル。

堆積に大きくかかわっているのかは今後、レーザを使った分光測定等で明らかにしていきたい。また、 $sp^3-CH_3$ 成分、 $sp^3-CH_{1-2}$ 成分に起因する3本のピークは膜厚の増加に伴い、その強度が増大する。ここで、これらの3本のピークには堆積初期から強度比に大きな変化はない。すなわち、成長初期から同じ構造を保ちながら膜が成長していくと考えられる。

次に、図6には、基板を200°Cに加熱して成膜されている過程を観察した赤外吸収スペクトルを示している。図5の場合と同様、3本のピークは膜堆積初期から観察でき、膜厚の増加とともにピーク強度も増加する。2960  $cm^{-1}$ に位置する  $sp^3-CH_3$ のピークは、成膜初期には2930  $cm^{-1}$ に位置する  $sp^3-CH_{1-2}$ のピークと同程度の強度を持つ。しかし、図5の場合と異なり、膜厚が増大するにつれ、その相対的な強度は小さくなっていくように見える。膜の堆積初期から、 $sp^3-CH_3$ 成分や  $sp^3-CH_{1-2}$ 成分が存在するものの、膜の成長とともに膜中での構成比は変化することを示している。

膜厚の増加に伴うこれらのスペクトル形状の変化を明らかにするために、2960  $cm^{-1}$ に位置する  $sp^3-CH_3$ のピークと2930  $cm^{-1}$ に位置する  $sp^3-CH_{1-2}$ のピークの強度比を膜厚に対してプロットしたものを図7に示す。図7では、基板温度が室温程度の場合、100°Cに加熱した場合、200°Cに加熱した場合のピーク強度比の変化についてプロットしている。基板加熱を行わず室温程度の場合と基板温度を100°Cにした場合は、ピーク強度比は、膜厚に関係なくほぼ一定の値である。一方、200°Cで堆積させた場合では、ピーク強度比は膜厚増加とともに減少する。すなわち、200°Cに基板加熱を行った場合、膜厚の増加とともに膜中の  $sp^3-CH_3$

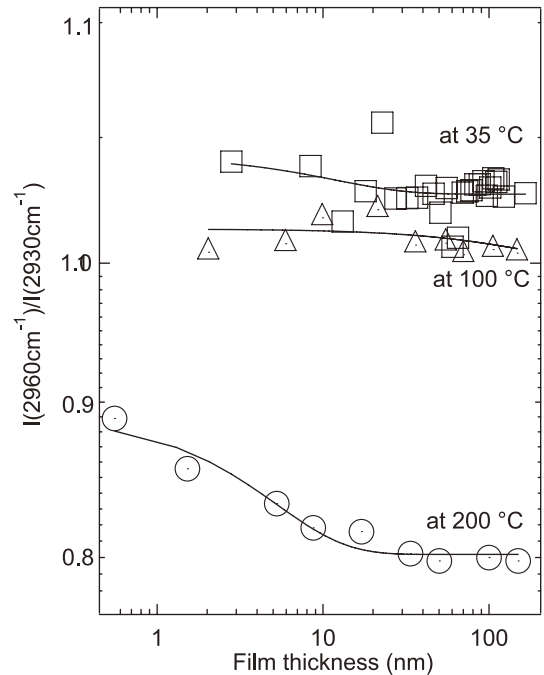


図7 膜堆積中におけるピーク強度比 ( $I(2960\text{ cm}^{-1})/I(2930\text{ cm}^{-1})$ ) の変化。

種の密度が  $sp^3-CH_{1-2}$  種に比べて相対的に減少することがわかる。膜厚が30 nm以上になるとピーク強度比が変化しなくなる。この膜厚以上では、膜の結合状態が安定化していると考えられる。一方で、200°Cに基板加熱したグラフは膜厚が薄くなるにつれ、ピーク強度比が増大するともいえる。膜厚がほぼ0の場合、基板温度が100°Cと室温の場合で得られたピーク強度比と一致する可能性もある。すな

わち、プラズマで生成された化学種が吸着した時点では、基板温度にかかわらず同様の構造をして堆積する。その後、膜堆積中での反応により構造が変化する可能性があると考えられる。先に紹介したように、200℃に基板を加熱した場合には、水素ラジカルによるアモルファス炭素膜からの水素の引き抜き効果が基板加熱により活性化されると考えられる。図3の堆積速度から、30 nmの膜を堆積するのにかかる時間はおよそ30分である。それゆえ、膜の堆積とこの水素の引き抜きの両方の効果により、膜が安定した構造として堆積されるようになる時間が30分である。すなわち、この時間は、構造が安定化した構造として堆積されるようになるまでの反応の時定数に関係していると考えられる。この点についても今後、明らかにしていきたい。

アモルファス炭素膜の成膜プロセスについてまだまだ不明点も多い。さらなる詳細な実験を行いアモルファス炭素膜の成長過程を明らかにしていきたい。

## 5. サブサーフェスでの反応制御によるアモルファス炭素膜堆積の制御へむけた展望

アモルファス炭素膜の成膜に関する研究において、これまで主に膜中の炭素の結合状態に注目がおかれて、議論されてきた。すなわち、膜中の炭素結合が単結合なのか、二重結合なのかに注目がおかれていた。膜の特徴との関連が強いので当然ではあるが、炭化水素ガスを原料とするプラズマCVD法においては、成長機構の本質が見えにくくなっていった。本研究では、多重内部反射赤外分光法を用いてC-H結合に注目することで、原料分子から膜が成長する過程を把握できる可能性を示した。基板温度により膜中のCH<sub>3</sub>種の密度が異なる膜が形成されるが、その変化は成膜中におけるCH<sub>3</sub>種の分解の温度依存によるものであることがわかった。

様々な分野で応用が期待されているアモルファス炭素膜ではあるが、当然のことながら、まだまだ多くの問題点が多く残されている。中でも成膜機構がわかっていないことは大きな問題である。アモルファス炭素は組成や膜中の結合状態が少しでも違えば、要求する性質が創製できないばかりか、逆に不要な性質を付与してしまうという難しいプロセスで形成されるからである。膜質の相違はどのような成膜プロセスの相違でもたらされるのかは、膜が形成される最前線である「サブサーフェスの領域での反応」を理解することで明らかになるであろう。この理解が進むことで、膜の構造とプラズマプロセスとの関係が明らかにできる。その結果、要求される膜を形成するのにもっとも適したプラズマ条件を決定でき、膜を原子レベルで自由に設計し形成することが可能になると考えられる。

現在、筆者らは、多重内部反射赤外分光法を用いて膜表面・サブサーフェス領域の診断を行い、そこでの反応を原子レベルでの理解しようとしているところである。今後は、このサブサーフェス領域の反応の解明に加え、気相診断・堆積された膜の解析も含めてプロセス全体を調べる予定である。この研究をとおして、「膜の成長を原子レベルで制御することで揺るぎのないプラズマプロセスを創成す

る」ことを目標としている。

## 6. おわりに

これまでのプラズマプロセッシングにおいて、プラズマの研究者によるプラズマ源の開発・プラズマ診断が、発展の基礎を築いてきた。この分野においても、プラズマの研究者への期待は今まで以上に増加している。その一つに、プラズマプロセッシングにおける膜堆積、エッチングの制御が挙げられる。そのためには、筆者らを中心として提唱している「プラズマ誘起サブサーフェス」領域の反応の診断・制御という概念が必要である。すなわち、プラズマ源・プラズマ診断といった基板から離れた領域の研究から、膜が堆積あるいはエッチングされる最前線である「サブサーフェス」領域までもが、プラズマ研究者が取り組まねばならない研究領域として認識されるべきである。プラズマ条件を変えてみた結果、どのように膜形成・エッチングが変わったかを調べるだけでは、変化の速い今後の科学・技術には対応できない。膜形成・エッチングの最前線である「サブサーフェス領域での反応」を制御するために、プラズマの状態、基板温度・バイアスなどを定量的に制御するというスタイルで研究に取り組まねばならない。そのためには、サブサーフェス領域の反応・現象を理解することが第一に必要であり、新たなサブサーフェス計測技術の開発も重要なテーマとなる。「プラズマ誘起サブサーフェス」の研究に取り組むことで、日本から世界へ、21世紀のプラズマプロセスに必要な成果を発信できると確信している。

## 謝辞

「プラズマ誘起サブサーフェス」の研究は、大阪大学 節原裕一教授、浜口智志教授、名古屋大学 堀勝教授、九州大学 白谷正治教授、東北大学 庭野道夫教授、寒川誠二教授をはじめ多くの方々との議論を通して、顕在化、具体化させてきたテーマです。また、東北大学電気通信研究所における共同プロジェクト研究（代表：藤山 寛）および、(社)プラズマ・核融合学会「プラズマ-物質相互作用」専門委員会（委員長：藤山 寛）の活動の中で熟成させていただきました。

また、ここで紹介したアモルファス炭素膜の研究は、本学 松田良信准教授、トーヨーエイトック株式会社 中谷達行氏および本研究室の学生・大学院生および卒業生とともに進められたものです。本研究を進めるにあたり、東北大学電気通信研究所 庭野道夫教授、木村康男助教にご援助を頂き、大阪大学 松田彰久教授には貴重なご議論をいただきました。本学 福永博俊教授、中野正基准教授、柳井武志助教には膜厚測定においてご協力いただきました。この研究の一部は科学研究費補助金若手研究(B)および助花王芸術・科学財団の援助で行われました。

ここに、関係諸氏に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] A. Grill, *Diam. Relat. Mater.* **8**, 428 (1999).
- [2] 鈴木秀人, 池永 勝 編著:「事例で学ぶ成膜技術」, (日刊工業新聞社, 2003).
- [3] Y.J Chabal, *Sur. Sci. Rep.* **8**, 211 (1988).
- [4] 田中誠之, 寺前紀夫 著:「赤外分光法」(共立出版, 1993).
- [5] M. Shinohara, Y. Kimura, M. Saito and M. Niwano, *Sur. Sci.*, **502-503**, 96 (2002).
- [6] M. Shinohara, A. Seyama, Y. Kimura, M. Niwano and M. Saito, *Phys. Rev. B* **65**, 075319-1 (2002).
- [7] M. Shinohara, K. Cho, Y. Matsuda, H. Fujiyama, K. Okamoto and T. Nakatani, *Transaction of MRS-J*, **32**, 473 (2007).
- [8] N. Mutsukura, *Vacuum* **56**, 129 (2000).
- [9] A. von Kendall and W. Möller, *J. Appl. Phys.* **75**, 7718 (1994).
- [10] A. von Keudell and W. Jacob, *J. Appl. Phys.* **79**, 1092 (1996).
- [11] A. Vanhulsel, J.-P. Celis, E. Dekempeneer, J. Meneve, J. Smeets and K. Vercammen, *Diamond Relat. Mater.* **8**, 1193 (1999).
- [12] M. Shinohara, K. Iwatsuji, T. Katagiri, H. Shibata, Y. Matsuda and H. Fujiyama, *Appl. Sur. Sci.* **252**, 8589 (2006).
- [13] T. Inayoshi, M. Shinohara, K. Cho, Y. Matsuda, H. Fujiyama and T. Nakatani, *Abstract of AEPSE2007 (Sep. 24-29, 2007, Nagasaki-Japan)*, p.103.

## 用語解説

## ダイヤモンドライクカーボン(DLC)とポリマーライクカーボン(PLC)

アモルファス炭素膜を総称して、DLCということもある。1971年に Aisenberg らがイオンビーム蒸着で成膜して以来、膜の特性が注目され、研究・開発が進んできた。特に、アモルファス炭素膜のうち高硬度で機械的・化学的安定性などダイヤモンドと似た物性値をもつ、水素を含むアモルファス炭素膜を DLC ということが多い。一方、一般的に膜中の水素の比率が高く高分子状になっている膜のことを PLC とよぶ。

## RCA 洗浄

硫酸・過酸化水素水での洗浄による有機物除去、アンモニア・過酸化水素水・純水での洗浄によるパーティクル除去、塩酸・過酸化水素水・純水での洗浄による金属不純物の除去を基本とするシリコンウエハのウェット洗浄方法の

ことをいう。それぞれの溶液による洗浄の間には純水による洗浄液の除去とフッ酸・純水による酸化膜の除去の過程が入る。このウェットプロセスは、1970年に W. Kern 氏らによって提唱された RCA 法が基本となっている。W. Kern and D.A. Puotian, *RCA Review*, **31**, 187 (1970) 参照。

## 伸縮振動モード

分子や固体表面に吸着した化学種に特定のエネルギーが与えられるとそれらは振動する。この振動の仕方により振動モードが分けられる。様々な振動モードのうち、2つの原子を結ぶ結合が伸びたり縮んだりする振動を伸縮振動という。多原子分子の場合で、伸縮振動する結合が2個以上ある場合には、さらに振動モードが分かれて現れる。2つ以上の伸縮振動する結合が、同じタイミングで伸び縮みする振動を対称伸縮振動といい、伸縮するタイミングが逆の場合には非対称伸縮振動という。



しの はら まさ のり  
篠原 正典

2001年東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了、同年東北大学電気通信研究所中核的研究機関研究員、2002年長崎大学工学部助手、2004年～2005年米国ウィスコンシン大学マディソン校化学科客員研究員。2007年長崎大学工学部助教、現在、「水素の反応ダイナミクス」の観点から、プラズマと壁との相互作用・プラズマ CVD 法による膜堆積過程を主に赤外分光法を用いて調べている。博士(工学)。



ふじ やま ひろし  
藤山 寛

1975年九州大学大学院工学研究科修士課程修了、1977年九州大学助手、1982年長崎大学工学部助教授、1987年同教授、2007年長崎大学評議員、現在に至る。2000年応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会幹事長、2002年応用物理学会評議員、2006年同理事、2007年同常務理事。磁化プラズマに関する研究に従事。工学博士。