



Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

### 篠原 正典, 松田良信\*, 藤山 寛 原 幸治郎, 河上 貴聡

長崎大学大学院生産科学研究科 \*長崎大学工学部電気電子工学科





- デバイス作製や物質・材料合成等でのエッチング・ 薄膜堆積
  - Si, SiO<sub>2</sub>, low-k, high-k
  - 電極材料、磁性材料
  - 各種機能性膜
- バイオ応用にむけた膜堆積・表面処理
  - 医療器具への生体親和性の付与
    - ステントへのDLC(アモルファス状の炭素膜)の堆積:
  - 滅菌•殺菌
  - 生体への適用
- プラズマプロセスを原子レベルで制御する。
   プラズマプロセス中での反応を理解する。





- 気相での反応
  - 分子の分解、分解種の重合
  - プラズマ計測
- 表面相互作用、表面反応
  - プラズマ中で生成した化学種と表面との反応
  - 吸着、エッチング
  - 気相 表面との相互作用、表面での反応





## プラズマが誘起する表面反応

Nagasaki University

Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

Source

molecules

4

- 膜堆積・エッチングプロセス
  - 表面反応
  - 固体側では、プラズマと固体の反応の起点
    - 反応のフロンティア
  - プロセスの成否







水素化物の反応

Nagasaki University

Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

- <u>水素の反応</u>
  - CVDプロセスでは、水素が多くの反応に関与している。
    - 原料分子:水素化物、
    - 原料分子の解離
    - 吸着:表面に到達、マイグレーション、膜化
  - エッチング
    - エッチングガス:水素化物
    - 物理的・化学的エッチング
- 表面反応計測
  - 表面:酸化などの影響を受けやすい
  - 「その場」「実時間」による反応計測

Surface reaction---the frontier of the film deposition



# プラズマ中の表面反応計測

Nagasaki University

- プラズマ中
  - 過酷な環境
    - 低真空
    - 多くの荷電粒子、電子
    - 気流
- 通常の表面解析技術
  - 電子分光(XPS, UPS)
  - 走査プローブ顕微鏡
  - 「その場」計測 → O (測定室を設けることで可能)
  - 「実時間」計測 → ×







- 雰囲気によらず、「その場」(「実時間」) Eip 計測が可能
- エリプソメトリー
  - 振幅反射率、位相差を測定する。
  - 屈折率、膜厚等の情報が必要
- フーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)
  - 分子の振動を調べること
     により、表面化学種を
     特定する。
  - 高分解能







### 多重内部反射赤外吸収分光法 (MIR-IRAS, ATR-FTIR) Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

- InfraRed Absorption Spectroscopy in Multiple Internal Reflection geometry (MIR-IRAS) sample
- 半導体表面を使った反応解析
  - 雰囲気によらない
  - ■「その場」、「実時間」計測が可能
  - ■軽元素の系に対して、分解能・検出感度が高い ATF
    - Si-H, C-H,
    - 制約(半導体基板の種類:Ge,Siなど、窓材、分光器)
  - 重い原子の系に対して、計測しにくい
  - 光の集光・光学系の調整が難しい









- Si(100)清浄表面へのSiH<sub>4</sub>吸着実験
  - SiH<sub>4</sub>分子の付着係数~10<sup>-4</sup>
  - ~1ML以下可~













Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

- Si表面とプラズマの反応
  - 水素プラズマ/Si表面
  - 酸素プラズマ/Si表面
- アモルファス炭素膜の成膜
  - メタンプラズマを用いた成膜

アセチレンプラズマを用いた成膜

- アモルファス炭素膜の表面反応
  - 酸素プラズマとの表面反応
  - 水素(重水素)プラズマとの表面反応表面
    - 固体中の水素と気相の水素との区別



研究紹介1

Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

## アセチレン分子を用いたアモルファス 炭素膜の成膜



## アモルファス炭素膜

Nagasaki University

- DLC (ダイヤモンド-ライク カーボン)膜
  - 硬いアモルファス状の炭素膜、基板バイアス印加(100 eV)
- PLC(ポリマー-ライク カーボン)
  - 柔らかいアモルファス状の炭素膜
- 様々な有用な特徴
  - 化学的・機械的に安定
    - 機械部品・食品容器
  - 赤外領域で透明
  - 表面平滑性:ハードディスクのヘッド
  - 生体親和性:医療器具
    - 失敗は死に繋がる。
  - 電気特性が可変
    - Low-k、太陽電池
- わずかな化学結合状態のちがい→膜質の違い
- 原子レベルで制御されたプロセスの創製



プラズマプロセス

Nagasaki University

Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

Source

 プロセス制御のために、 反応を理解する。 ■ プラズマ中の反応 表面での反応 Desorption Adsorption Decomposition Migration

**Plasma induced surface reaction** 

---frontier of the film deposition





**Interaction** 



的

#### Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

## ■ 膜の成長プロセス

- 基板バイアスの効果
  - ■「その場」観察
  - 表面反応
    - 表面の化学状態の変化









## 膜の化学結合状態の基板バイアス依存

Nagasaki University



Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

- 基板バイアスの増加
- sp<sup>2</sup>-C, sp-CHの増加

■ sp<sup>3</sup>-CH<sub>X</sub> (ポリマー状 態)の減少

- ラマンスペクトルバイアスの増大により
- ハイアスの増入により ピーク強度の増加



堆積速度の基板バイアス依存



- 堆積速度はバイアス に依存しない。
- イオンの効果: イオンによるエッチン グをイオンによる堆積 で相殺?
  - 炭化水素種
  - 水素



# 浮遊電位での膜の成長

Nagasaki University









- sp-CH から sp<sup>3</sup>-CH<sub>x</sub> への構造変化
  - 初期にsp-CH(C<sub>2</sub>H etc)の形成
  - sp<sup>3</sup>-CH<sub>x</sub> (ポリマー成分)への変化,
  - 付加反応! 水素の引き抜きが不要 → 堆積速度の増大



### -200VのRFバイアス印加 Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

Nagasaki University





バイアス印加時の成長モデル



- sp<sup>3</sup>-CH<sub>X</sub> (ポリマー成分)の形成の抑制について
  - 初期に sp-CH(C<sub>2</sub>H etc.) が形成される。
  - $sp^{3}$ -CH<sub>X</sub> (polymer-etching)のエッチング  $\rightarrow$  硬い膜
  - イオン化された sp<sup>2</sup>-C, sp-CH, による堆積
    - 堆積速度の埋め合わせ



アセチレンプラズマを用いた アモルファス炭素膜の成長 Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

- アセチレンプラズマのよるアモルファス炭素膜の堆積を調べた。
  - 付加反応を通して膜が成長する。
    - 堆積速度大
  - バイアス効果
    - sp-CH, sp<sup>2</sup>-C(C=C) の量(密度)の増大
    - sp<sup>3</sup>-CH<sub>X</sub> (ポリマー成分)の量(密度)の減少増大.
      - 硬い膜
    - 定常状態に早く到達
      - 膜中の成分の構造変化を伴って成長する。



研究紹介2

Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

### 水素プラズマとSi表面との反応 ~<u>基板バイアス</u>·基板加熱·面方位~



# 水素プラズマ/Si表面

Nagasaki University

- 水素プラズマ
  - シンプルな系、様々な反応
  - 水素ラジカル、水素イオン、電子、中性分子
- H/Si 長年にわたるテーマ
- 水素プラズマを用いた応用
  - 水素イオンと結晶のSi表面:スマートカット(剥片化)
    - Y. J. Chabal, M. K. Weldom, Y. Caudano, B. B. Stefanov, and K. Raghavachari, Physica B 273-274, 152 (1999).
  - 水素ラジカルと結晶・アモルファス状Si表面の反応
  - アモルファス化・結晶化
    - G.V. Bianco, et al.: Appl. Phys. Lett. 95, 161501(2009).(Si(100) 面のアモルファス化)
    - A. Hadjadj, et al.: J. Appl. Phys. 107, 083509 (2010).(アモルファ スSiのエッチング・結晶化)
  - 水素のSi結晶への侵入
    - Tdサイトの水素
    - Platelet defect: Siサブサーフェス領域での(111)方向への水素だまり









- どのような反応がおこっているのか?
  - 膜堆積・加工・エッチング等の制御
    - アモルファス化・アモルファス成分の結晶化
    - 結晶の切断・剥片化
      - 結晶が壊れる









### 基板バイアスによる影響 Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

Nagasaki University



- 初期表面は化学酸化膜で覆
   われたSi(100)面
- 水素プラズマを曝露する際の 基板バイアスをかえた。
- 水素プラズマをSi(100)面に60
   min間照射した後、Si表面の
   水素の吸着状態
- ピーク強度の変化
  - バイアスが高いほど水素量多い



基板バイアス(-150V)の反応 Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

Nagasaki University



ピーク位置の変遷

- 2000, 2060→2100cm<sup>-1</sup>
  - a-SiH ,  $V_{2,3}H \rightarrow a$ -SiH<sub>2</sub>



● Si原子 ● 空孔 V<sub>2,3</sub>H 29



### 反応過程:ピーク位置の変遷から Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

Nagasaki University



- ピーク位置の変遷
  - 支配的な構成要素の変化
  - 2000 cm<sup>-1</sup>: SiH
    - $\rightarrow$  2060 cm<sup>-1</sup>: V<sub>2,3</sub>H
    - $\rightarrow$  2100 cm<sup>-1</sup>: SiH<sub>2</sub>
  - 水素イオンの侵入:アモルファス化
     →Si原子のエッチングなど:欠陥の生成
     →欠陥部分の水素化(アモルファス)





水素プラズマとSi(100)面との反応 Fujiyama Lab., Nagasaki Univ.

Nagasaki University

- 水素プラズマ/Si(100)面の反応のを調べた。
  - 基板バイアス効果
    - バイアスにより、Si基板の水素量は増加する。水素は深くまで侵入していると考えられる。
    - V<sub>2,3</sub>Hなどの欠陥が形成された後、アモルファスのSiH<sub>2</sub>が形成される。V<sub>2,3</sub>Hは、アモルファス状態の前駆体となる。





- MIR-IRASを用いることで、プラズマプロセス中の反応 を「その場」計測が可能である。
  - アモルファス炭素膜・Si表面の水素化物の反応計測に応用 できる。
    - アセチレン分子を用いたアモルファス炭素膜の成長過程を考察した。
    - Si表面の水素プラズマによるアモルファス化の過程について考察した。





- 本研究は、長崎大学藤山研究室にて、研究室の大学院 生、学部生(卒研生)とともに、研究を進めてきました。
- 本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金の援助 を受けて実施されました。
  - 若手研究 (A), No. 20684027 (2008.4-2012.3)
  - 新学術領域「プラズマナノ界面」(公募), No. 22110511 (2010.4-2012.3)