

Title	水素ガスプラズマによるスパッタリング
Author(s)	宮里, 達郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1985, 49, p. 15-18
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7574
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

水素ガスプラズマによるスパッタリング

産業科学研究所 宮 里 達 郎 (吹田 3562)

不活性ガスプラズマを用いたRF又はDCスパッター蒸着法は、諸々の素材(特に酸化物など高融点の物質)を基板上に堆積させる手段として、エレクトロニクスをはじめとする新しい素子・素材の作成方法として、基礎・応用研究及び実用の分野で多く用いられている。これは電磁的に励起された入射イオンの運動量をターゲット物質に与えることにより蒸発させる、いわゆる運動量転移機構によって理解されている。従って大きな運動量を与えるために質量の大きい不活性ガス(現実にはアルゴンガス)が用いられている。当然ヘリウムガスを用いると、スパッター率は低くなる。

ところが、ヘリウムガスに水素ガスを混入させ、徐々にヘリウムガスを水素ガスにおき替えてゆくとスパッター率は上昇し、水素ガスのみを用いると、ヘリウムガスのみのその数倍になり、アルゴンガスのそれと同じくらいになる事を Imura¹⁾ 達が報告している。

この水素ガスプラズマによるスパッター即ち水素ガスプラズマの有する物質昇華作用は、いくつかの分野に於いて、それぞれの立場から注目されている。例えば核融合の分野では、水素ガスプラズマによる炉壁の侵食の問題として、真空関係の専門家達からは、真空槽のクリーニング効果として、又最近ではエレクトロニクスの分野に於いて、半導体表面のクリーニングの手段として、²⁾ その特異性が注目され、研究がなされている。

水素ガスプラズマによるスパッター及び堆積の機構については、次の様に考察される。水素分子の中性水素原子への電子による解離エネルギーは8.8 eVであり、散乱断面積は $\sim 6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ である。(これは印加するDC又はRF電力即ち電子濃度と電子速度・エネルギー、ガス濃度等を適当に選ぶことにより、普通のスパッター装置で達成される。)この水素分子の電力による解離についてはいくつかの報告が20年以上前になされている。³⁾ この水素原子の一部(又は多く)はイオン化して、ターゲット物質に衝突し水素化反応をおこすと共に蒸発(昇華)させる。プラズマ中に出たその分子(イオン)はプラズマ(イオン、電子)と衝突して水素原子が解離したりあるいは水素化したりし、大部分はラジカルとして基板上に堆積する。又注目すべき事は、解離した水素原子は再び水素分子にもどるがその際、 $1600 \sim 5000 \text{ \AA}$ に至る連続スペクトルの紫外線が出る。(これは水素放電管として知られている。⁴⁾ これは、水素化したガス物質を解離する作用をすると考えられる。(いわゆる紫外線によるOptical Chemical Vapour Deposition……光-CVDである。)この様にして、水素を一部あるいは大量に含有する堆積物が得られる。

この水素ガスによるスパッター法のもの一つの利点として、水素ガス雰囲気である事により、基板温度を液体窒素温度くらいまで低くする事が可能で、そうすれば、スパッター蒸着による堆積の初期の状態があまり変化を受けないで凍結される可能性もあるので、堆積の機構に関する情報が得られる

であろうという事と、この様な低温基板上に堆積させる事により、そうでない基板上に堆積した物と性質・形状の異なるものが得られるであろうという事である。

実験方法としては、私の研究室で自作したプレーナーマグネトロン型スパッター装置で 200~500 W の DC 又は RF (13.56 MHz) を投入して行った。ターゲットとしてはシリコンと炭素(グラファイト)を用いた。以下にその結果のあらましを示す。

① シリコンの水素ガス RF スパッター：^{5,6,7)}

シリコンターゲットを 1.2 Torr の水素ガス雰囲気中で RF スパッターを行ったが、この時ターゲットの下の電極中に埋められたプラズマ集中用のマグネットの強弱及び Si:H 合金の堆積する基板の電気的性質(電気的にアース側とつながっているか否か)により、基板上に堆積した Si:H 合金の形状及び性質は次のように大きく変わる。基板温度はすべて約 100 K で行った。

(a) 強いマグネットとアースしてない基板を用いる時； 組成としては $-\text{SiH}_3$ 基による強い IR (赤外線) 吸収ピークを示し、超高圧 TEM (透過型電子顕微鏡) による観察では、直径が約 100 Å の大きさのそろった球形又は球形に近い多面体の超微粒子半導体得られる。

(b) 強いマグネットとアースしてある基板を用いる時； 組成としては $=\text{SiH}_2$ 基による強い IR 吸収ピークを示し、TEM による観察では直径数 100 Å の柱状微結晶となる。

(c) 弱いマグネットとアースしてない基板を用いる時； 組成としては $(\text{SiH}_2)_n$ チェーンによる強い IR ピークを示し、TEM による観察では直径約 100 Å のギザギザした超微粒子得られる。

(d) 弱いマグネットとアースしてある基板を用いる時； 組成としては $(\text{SiH}_2)_n$ チェーンによる強い IR ピークを示し、TEM による観察では、直径 500~1000 Å の小石状の微結晶得られる。又以上(a)(b)(c)(d)のいずれの場合も、電子線散乱のパターンから、結晶性である事がたしかめられた。以上のように様々な試料が得られた理由は次の様に考察される：アースしてない基板上には、荷電粒子(イオン又は電子)による電荷が蓄積して、さらに飛来する荷電粒子に対して、電気的に遮蔽するため、荷電粒子は基板上及びその上に堆積した膜上に「軟着陸」することにより、アースしてある基板とは、全く異った性質の膜が得られると考えられる。又、磁界の効果としては、強いマグネットの場合は、ターゲットと基板の間の空間に荷電粒子を多くかかえこむが、弱いマグネットではそれが無いと考えられる。

この様にして得られた様々な微粒子半導体の有する物性の解明が大変興味を持たれる。低温でのフォノン・モードの問題、光励起によるエキシトンのふるまいなど、夢はつきない。

② グラファイトの水素ガス RF 又は DC スパッター：^{8,9,10)}

ターゲットとしてグラファイトを用い 0.2 Torr の純粋水素ガス雰囲気中で、上記の自作のプレーナーマグネトロン型スパッター装置を用いて、RF 又は DC 電力(数 100 W)で行った。基板温度を液体窒素温度(約 100 K)にすると、黒いタール状の炭化水素得られるが、基板温度を室温~150 °C に保つと、黄色い透明な硬い膜得られた。

炭素原子間の結合の状態は三種類あり、 sp^3 混成軌道結合(一重結合、ダイヤモンドなど)、 sp^2 結合(二重結合、グラファイト)、 sp 結合(三重結合、カーバイン)があり、シリコンの場合は sp^3 結合のみである点が大きく異なる。従って、この実験で得られた黄色い透明な膜は、様々

なスペクトロスコピーや他の手段を用いて評価されて、次の様な結果が得られた。

(イ) IR吸収スペクトル(この膜中には、水素が含まれ、C-H結合があるのでその炭素原子に隣接する他の炭素原子との結合に関する情報が得られる)から、炭素原子間の結合の80~90%が sp^3 である事がわかった。

(ロ) XPSスペクトルから、as depositの膜に於いては、 sp^2 結合にあずかる π 電子によるピークは見られないが、熱処理すると π 電子によるピークがあらわれる。

(ハ) TEMで観察すると、その分解能(30Å)まで何も構造的性は見られず、同時に得られた電子線散乱のパターンを見てもアモルファス特有のハローと、わずかながらリングが見られ、30Å以下の微結晶があるかもしれない。

(ニ) 電気伝導度は $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で高抵抗である。

(ホ) エネルギーギャップは1.4~2.8 eVである。

(ヘ) 硬度はビッカース硬度で1000~2000(因にシリコンのそれは約800)。

(ト) ダングリングボンドの数は $\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ で、ドーピングによって、p型やn型の作れる限界内である。

(チ) 真空中で1000℃で熱処理すると、膜中に数100Åの粒径のダイヤモンド結晶が見られた。

この膜は、ダイヤモンド状炭素膜(Diamond Like Carbon膜-DLC膜)とよばれるもので、その様々な特異性により、エレクトロニクスの素材など、多くの面での応用が考えられ、又基礎的な立場からもアモルファスの研究対象として、大変興味深い。

以上に述べた様に、電磁的に励起された水素ガスプラズマの有する物質昇華作用は、新しい素材の開発手段であると共に、自然界の見せてくれる不思議な踊りの舞台となり得る事を強調して、おしまいとしたい。

参 考 文 献

1) T. Imura, K. Mogi, A. Hiraki, S. Nakashima and A. Mitsuishi :

Solid State Commun. **40** (1981) 161.

2) R.P.H. Chang, C.C. Chang and S. Darak : J. Vac. Sci. Technol. **20**

(1982) 45.

3) S.T.B. Corrigan and A. Von Engel : Proc. R. Soc. A **245** (1958) 335 等.

4) 理化学辞典(岩波書店)など。

5) T. Miyasato, Y. Abe, M. Tokumura, T. Imura and A. Hiraki : Jpn.

J. Appl. Phys. **22** (1983) L580.

6) S. Hashimoto, T. Miyasato and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys. **22**
(1983) L748.

7) T. Miyasato, M. Tokumura, Y. Kawakami and A. Hiraki : submitted to
Jpn. J. Appl. Phys.

8) T. Miyasato, Y. Kawakami, T. Kawano and A. Hiraki : Jpn. J. Appl.
Phys. **23** (1984) L234.

9) A. Hiraki, T. Kawano, Y. Kawakami, M. Hayashi and T. Miyasato :
Solid State Commun. **50** (1984) 713.

10) to be published by T. Miyasato et al.

50号発行記念パーティーのお知らせ

お蔭様で、大阪大学低温センターだよりも次号で、50号を迎えることとなりました。これまでこのセンターだよりを育てて下さった執筆者や読者の皆様と、50号発行を祝うパーティーを行なう予定しております。日時・場所等については、低温センター吹田分室：山本、豊中分室：吉田のいずれかまでお尋ね下さい。

(編集委員会)