

マイクロ波プラズマ CVD によるナノクリスタル ダイヤモンド薄膜の作製とナノレベル微細加工†

蒲生秀典・蒲生西谷美香^{*, **}・福上典仁・田村 章・安藤寿浩^{***}

凸版印刷(株) 総合研究所 ☎ 345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3

*東洋大学工学部応用化学科, **先端光応用計測研究センター ☎ 350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100

***独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所 ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

(2005 年 3 月 8 日受付; 2005 年 7 月 15 日掲載決定)

Nano-Fabrication of Nano-Crystalline Diamond Films Grown by Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition

Hidenori GAMO, Mikka N.-GAMO^{*, **} Norihito FUKUGAMI, Akira TAMURA and Toshihiro ANDO^{***}

Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd., 4-2-3 Takanodai-minami, Sugito, Saitama 345-8508

*Department of Applied Chemistry and **Sensor Photonics Research Center, Tokyo University,
2100 Kujirai, Kawagoe, Saitama 350-8585

***National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

(Received March 8, 2005 ; Accepted July 15, 2005)

In order to produce nano-scaled ultra-fine patterns into diamond films, a nano-crystalline diamond film with very flat surface has been synthesized. The fabrication process for a nano-scaled patterning in the nano-crystalline diamond film has also been developed. The nano-crystalline diamond film was grown on a silicon wafer by the microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition with 1.0 % nitrogen addition in the gas phase. The grown diamond film consisted of nanometer-sized crystals has a smaller surface roughness of Rms = 18 nm compared to nitrogen-undoped polycrystalline diamond films. The nano-crystalline diamond film was fabricated into ultra-fine patterns by the e-beam lithography and the reactive ion etching technique. In these processes, one of the key factors for the ultra-fine patterning was a selection of the mask material. The amorphous silicon nitride thin-film was revealed to be appropriate for the etching mask. As the nano-crystalline diamond film etching gas, a mixture of oxygen and a small amount of tetrafluorocarbon was effective for obtaining a higher aspect ratio pattern with little residue at the etched surfaces. We have succeeded in producing nano-scaled ultra-fine patterns into nano-crystalline diamond films with a minimum line-width of 100 nm.

1. はじめに

炭素原子の sp^3 混成軌道からなる共有結合性結晶であるダイヤモンドは、その化学結合に起因した比類のない物性、例えば高硬度、高ヤング率、高熱伝導率、あるいは高耐腐食性をもつ材料として、硬質被膜、半導体リソグラフィーマスク¹⁾、電気化学素子²⁾等の実用化開発が進められている。さらに、近年、不純物ドーピング³⁾や表面修飾⁴⁾に関する研究も進められ、フィールドエミッタ⁵⁾、ワイドバンドギャップ半導体⁶⁾などの電子素子や

バイオセンサ⁷⁾、DNA チップ⁸⁾などの生体化学素子への応用も検討されている。これらの用途に適用するダイヤモンドは、通常、化学気相成長 (CVD) 法により、単結晶シリコン等の異種基板上に合成した多結晶薄膜の形態をとっている。さらに、ダイヤモンド薄膜に半導体微細加工技術を適用することにより、半導体や各種素子の高密度化、あるいはセンサの高感度化を実現することが可能となる。しかしながら、異種基板上に合成されたダイヤモンド薄膜は、数ミクロン~数十ミクロンレベルの結晶粒の集まりであることから、薄膜表面の凹凸が非常に大きく、リソグラフィを用いた微細加工で高い加工精度を得ることは困難であった。さらに、ダイヤモンド薄膜の加工に関する研究はこれまで、エミッタチップの

† 第 24 回表面科学講演大会 (2004 年 11 月 8 日~11 月 10 日) にて発表

E-mail: hidenori.gamo@toppan.co.jp

形成⁹⁾等, フォトリソグラフィーによるマイクロオーダーの構造形成に限られ, ナノメートルオーダーの極微細加工に関する詳細な報告はない。

本研究では, サブマイクロすなわちナノレベルの極微細加工に適用可能な, 平坦性に優れたダイヤモンド薄膜を開発するために, ナノレベルの結晶粒からなるナノクリスタルダイヤモンド薄膜の合成を試みた。さらに, ナノクリスタルダイヤモンド薄膜に電子線リソグラフィーおよび反応性イオンエッチング技術を適用することにより, ナノレベル微細加工プロセスを確立した。

2. マイクロ波プラズマ CVD によるナノクリスタルダイヤモンド薄膜の作製

高品質のダイヤモンド薄膜は, 主反応ガスとしてメタン (CH₄) および水素 (H₂) を用いた, マイクロ波プラズマ CVD 法により合成することができる。また, 合成中の反応系への微量の窒素ガス (N₂) の添加が, ダイヤモンド成長表面のモルフォロジーに大きな影響を及ぼすことがわかっている^{10, 11)}。本研究では, 反応系への窒素の添加量と, 実用基板として4インチ単結晶 (100) シリコンウェハー上に生成するダイヤモンド薄膜の表面モルフォロジーならびに膜質の関係を調べた。

ダイヤモンド薄膜の合成には, ステンレス製リアクタを備えた高出力マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。合成条件として, マイクロ波パワーは2.6 kW, 反応ガスは水素 (H₂), メタン (CH₄) および窒素 (N₂) の混合ガス, 反応ガス総流量は1,000 sccm, 反応圧力は77 Torr, 基板温度は820℃, 膜厚を1 μm とした。メタン流量は100 sccm で一定とし, 反応ガス総流量に対するメタン濃度を10% とした。反応ガス総流量に対する窒素濃度を0, 0.1, および1.0% に変化させて, ダイヤモンド薄膜を合成した。

Fig. 1 に, 総流量に対する窒素濃度を0, 0.1, および1.0% とし, それぞれ合成したダイヤモンド薄膜の低エネルギー (1 keV) 電子線損失スペクトル (Electron energy loss spectroscopy: EELS, VG Σ-probe) の測定結果を示す。いずれのスペクトルにおいても, 表面プラズモンならびにバルクプラズモンに起因するピーク (22.9 eV, 34.7 eV) が現れ, グラファイト成分 (π プラズモン 2.6 eV) は含まれない, 良質のダイヤモンドであることがわかる。

次に, これらダイヤモンド薄膜の表面形状を, 走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM, HITACHI S-4700) および原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM, SII SPA 500-SPI 3800) により評価した。総流量に対する窒素濃度0, 0.1, および1.0% で, それぞれ合成したダイヤモンド薄膜の表面 SEM 像を Fig. 2 (a)~(c)

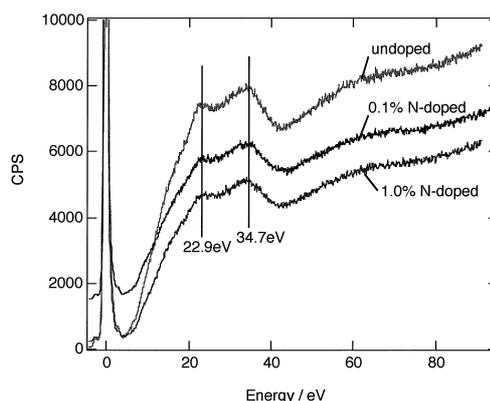


Fig. 1. EELS of undoped and N-doped diamond films grown by microwave PECVD.

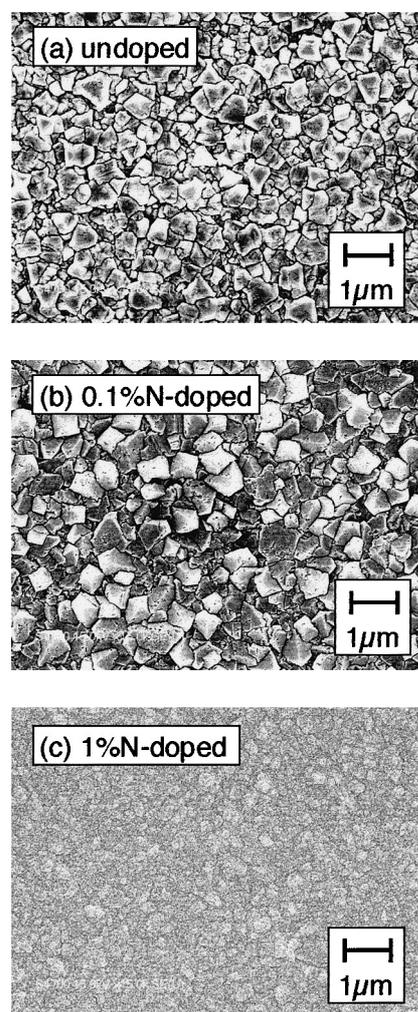


Fig. 2. SEM images of (a) un-doped, (b) 0.1% N-doped and (c) 1.0% N-doped diamond film surfaces.

に示す。窒素濃度0 (un-doped) および0.1% では, サブマイクロオーダーのダイヤモンド結晶粒が観察されるのに対して, 窒素濃度1.0% で合成したダイヤモンド薄

膜の結晶粒は、数十ナノメートル以下でより細かいことがわかる。表面粗さを数値化するために、AFMを用いて各表面の測定領域 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ における自乗平均粗さ (RMS) を算出した。その結果、窒素濃度 0 (un-doped) および 0.1% のダイヤモンド薄膜表面では、RMS はそれぞれ 45 nm, 63 nm であった。一方、窒素濃度 1.0% のダイヤモンド薄膜表面では、RMS = 18 nm と値が小さく、表面粗さが低減されていることがわかった。なお、窒素濃度 1.0% より高い場合、われわれの別の実験結果からダイヤモンド膜の表面粗さはほぼ一定となることがわかっている¹¹⁾。ダイヤモンド薄膜を合成する際、反応ガスに窒素を 1.0% 添加することにより、ダイヤモンド薄膜の結晶粒が細くなり、結果として、ナノレベルの結晶粒からなる多結晶膜が得られることがわかった。このダイヤモンド薄膜は、結晶粒がナノレベルと小さいため、結晶粒がミクロンレベルの多結晶膜とは異なり、表面粗さがより小さいことがわかった。

3. ダイヤモンド薄膜のナノレベル微細加工

3.1 ダイヤモンド薄膜の加工プロセス

ダイヤモンドにナノレベルの極微細加工を行うためには、異方性の高い反応性イオンエッチング (Reactive ion etching: RIE) 等のプラズマプロセスを用いる必要がある。ダイヤモンドは有機物と同様炭素を構成元素とするため、通常のリソグラフィで使用する有機レジストでは、RIE プロセスにおいて高い選択比を得ることができない。したがって、ダイヤモンドの RIE プロセスにおいては、まず、有機レジストに代わる無機レジスト (一般的にハードマスクと呼ばれる) を選定する必要がある。これまでにダイヤモンドは、酸素プラズマを用いてドライ加工できることが知られている。また、ミクロンオーダーの加工用ハードマスク材料としては、酸素プラズマ耐性が高い金属薄膜が一般的に使用されている⁹⁾。

本研究においては、高平坦なナノクリスタルダイヤモンド薄膜を用い、ハードマスクとして金属薄膜ではなく、シリコンプロセスにおいてコンタミネーションフリーが実現可能な窒化シリコン薄膜を選定した。本研究で開発したダイヤモンド薄膜のナノメートルレベルの加工プロセスを Fig. 3 (a)~(e) に示す。まず、単結晶シリコン基板上に、マイクロ波プラズマ CVD により、前節で記した諸条件ならびに総流量に対する窒素ガス流量を 1.0% 添加した条件において、 $1\ \mu\text{m}$ の膜厚で高平坦ナノクリスタルダイヤモンド薄膜を合成する。続いて、このナノクリスタルダイヤモンド薄膜上に、ハードマスクとして $0.5\ \mu\text{m}$ 厚の窒化シリコン薄膜を、高周波プラズマ CVD 法により成膜する (Fig. 3 (a))。次に、 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚

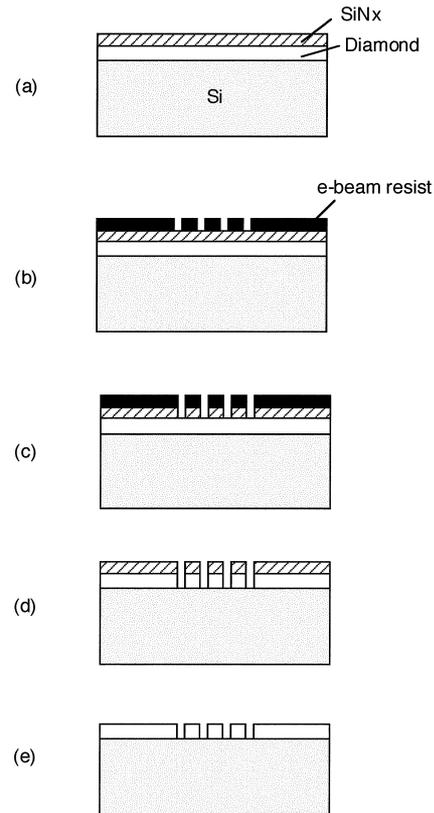


Fig. 3. Nano-fabrication process of nano-crystalline diamond films.

の電子線レジスト (ZEP, Nippon Zeon) を塗布した後、 $1\ \mu\text{m}$ 以下 (最小線幅 100 nm) のラインパターンを、電子線描画装置 (JEOL EB 描画システム) を用いて描画、現像し、レジストパターンを形成する (Fig. 3 (b))。続いて、このレジストパターンを窒化シリコン薄膜に RIE により転写し、ハードマスクパターンを得る (Fig. 3 (c))。次に、作製したハードマスクを用い、酸素を主成分とする反応ガスを用いて RIE を行い、ナノクリスタルダイヤモンド薄膜に極微細パターンを形成する (Fig. 3 (d))。最後に、フッ化水素酸を用いてハードマスクとして用いた窒化シリコン薄膜を剥離除去する (Fig. 3 (e))。本加工プロセスにおいては、ハードマスクの選定とその特性およびダイヤモンド薄膜の RIE 条件が、極微細パターンを形成する上で重要なプロセスとなる。これらの各プロセスの詳細について以下に記す。

3.2 窒化シリコン薄膜の成膜温度とハードマスク特性の関係

RIE 用ハードマスクの特性として、電子線レジストおよびダイヤモンドとの高いエッチング選択比、ならびに RIE 後の高い剥離性が求められる。本研究では、ハードマスク材料としてシリコン系の材料で半導体プロセス適合性が高く、かつ酸素プラズマ耐性が高い窒化シリコン

薄膜を検討した。

窒化シリコン薄膜の成膜には、平行平板型の高周波(13.56 MHz)プラズマCVD装置を用いた。反応ガスとして、シラン(SiH₄)、アンモニア(NH₃)、水素(H₂)を使用し、総流量を292 sccm、SiH₄流量を5 sccm、NH₃/SiH₄流量比を4とした。また、反応ガス圧は1.0 Torr、高周波パワーは180 Wとした。本実験では、成膜時の基板温度(T_s)を150~350℃の範囲で可変し、ハードマスクとしての特性、すなわちRIE選択比および剥離性の評価を行った。ここで、窒化シリコン薄膜のエッチングには、平行平板型高周波プラズマを利用したRIE装置を用いた。エッチングガスの総流量を35 sccm、反応圧力を30 mTorr、高周波パワーを300 Wとした。

C₂F₆を反応ガスに用いた場合の窒化シリコン薄膜のRIEレートの基板温度依存性をFig. 4に示す。基板温度が低下するに伴い、窒化シリコン薄膜のRIEレートが上昇し、その結果、電子線レジストとの選択比が向上していることがわかる。さらに、窒化シリコン薄膜のRIE後の剥離性について調べた。結果をFig. 5に示す。室温

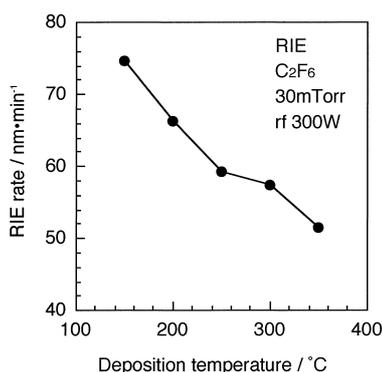


Fig. 4. The relation between SiNx deposition temperatures (Ts) and RIE rates of the nano-crystalline diamond film by using a C₂F₆ reactant gas.

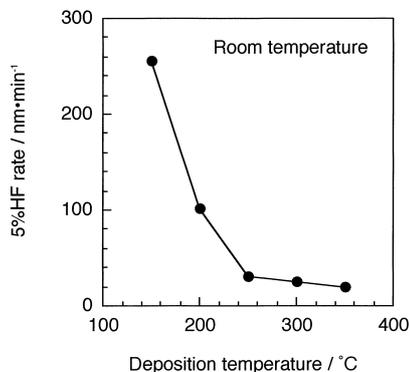


Fig. 5. The relation between SiNx deposition temperatures (Ts) and wet etching rates of the nano-crystalline diamond film by using 5% HF solution.

において、5%フッ化水素酸による窒化シリコン薄膜のエッチングレートは、窒化シリコン薄膜成膜時の基板温度が低いほど速くなることがわかった。

以上の結果より、低温(T_s=150℃)で成膜した窒化シリコン薄膜において、電子線レジストとの高い選択比ならびにRIE後の高い剥離性が得られることが明らかとなり、ハードマスクとして適していることがわかった。

3.3 ナノクリスタルダイヤモンド薄膜のエッチング特性と加工形状

窒化シリコン薄膜(T_s=150℃)をハードマスクとして用い、ナノクリスタルダイヤモンド薄膜のRIE特性を評価した。ナノクリスタルダイヤモンド薄膜のエッチングには、先に示した窒化シリコン薄膜と同様のRIE装置を使用した。主反応ガスとして、酸素(O₂)ガスを使用した。反応圧力は30 mTorr、総流量は100 sccm、高周波パワーは300 Wとした。

まず、O₂ガスのみでナノクリスタルダイヤモンド薄膜をエッチングした場合、針状の残渣が多数発生した。このような現象は、すでに報告があり、微量のフッ素系のガスの添加が有効であることが示されている⁹⁾。このため、本実験においてはO₂ガスにCF₄ガスを微量添加して、RIEレートとハードマスクとの選択比を調べた。RIEレートをFig. 6 (a)に、RIE選択比をFig. 6 (b)にそれぞれ示す。CF₄の添加量が2.0%で最も選択比が高くなり、CF₄添加量がさらに増加すると窒化シリコン薄膜のRIEレートが上昇するため、選択比が低下することがわかる。また、針状残渣は、0.5%以上のCF₄添加で消滅することを確認した。

以上の結果より、2.0% CF₄+98% O₂のエッチング反応ガス組成が、残渣がなくかつハードマスクとの選択比が高い、ナノクリスタルダイヤモンド薄膜の微細加工を可能にするRIEの最適条件であることがわかった。この条件で加工したナノクリスタルダイヤモンド薄膜の走査型電子顕微鏡像(Scanning electron microscopy: SEM)をFig. 7 (a)および(b)に示す。最小100 nm線幅のパターンまで解像していることがわかる。

4. ま と め

単結晶シリコン基板に、マイクロ波プラズマCVDにより、ナノクリスタルからなる平坦性に優れたダイヤモンド薄膜を合成した。反応ガスとしてメタン、水素に加え窒素を総流量に対して1.0%添加することにより、自乗平均面粗さが18 nm(5×5 μm領域)の平坦性に優れたダイヤモンド多結晶薄膜が得られた。このナノクリスタルダイヤモンド薄膜を用い、電子線リソグラフィーおよび反応性イオンエッチング法により、ナノレベルの

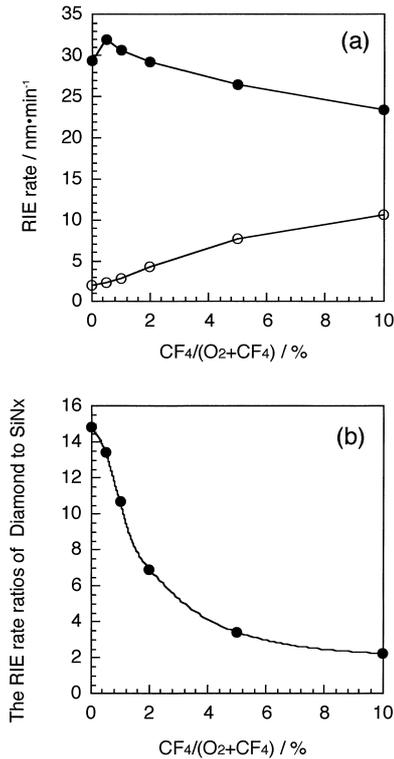


Fig. 6. (a) RIE rates of the SiN_x film and the nano-crystalline diamond film and (b) The RIE rate ratios of the SiN_x film and the nano-crystalline diamond film.

極微細加工を行った。ダイヤモンドエッチング用のマスクとして窒化シリコン膜を選定した。また、ナノクリスタルダイヤモンド薄膜のエッチングガスとして、O₂にCF₄ガスを2.0%添加することにより、残渣がなくかつ最小で100 nmのラインパターンが形成できることが実証できた。

謝 辞

本研究の一部は、材料科学技術振興財団の支援により進められた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Noguchi, Y. Kubota, I. Okada, M. Oda, T. Matsuda, A. Motoyoshi, S. Ohki and H. Yoshihara: *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2772 (1998).
- 2) 本多謙介, 八木一三, 藤嶋 昭: *触媒* **41**, 264 (1999).
- 3) I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H.

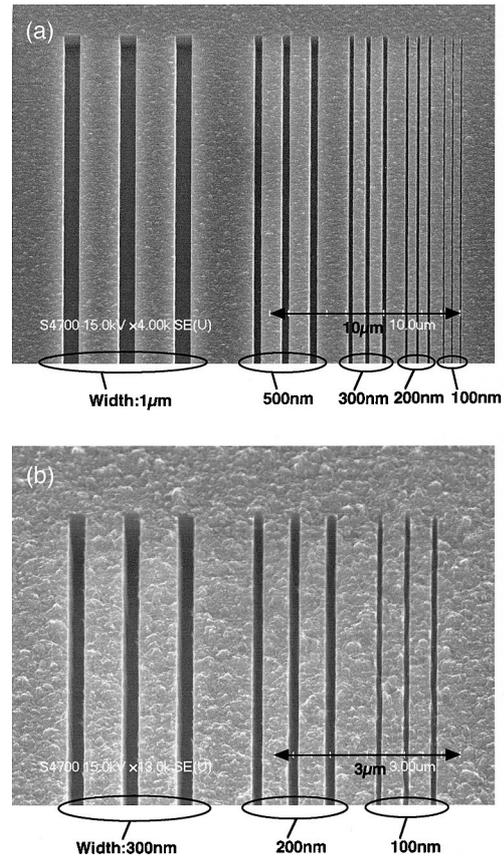


Fig. 7. SEM images of nano-fabricated line patterns into the nano-crystalline diamond film; (a) top view and (b) the magnification.

- Haneda, T. Suzuki and T. Ando: *Phys. Rev. B* **60**, R 2139 (1999).
- 4) 安藤寿浩, 蒲生西谷美香, R.E. Rawles: *NEW DIAMOND* **45**, 2 (1997).
- 5) W.P. Kang, J.L. Davidson, A. Wisitsora-at, Y.M. Wong, R. Takalkar, K. Holmes and D.V. Kerns: *Diamond Relat. Mater.* **13**, 1944 (2004).
- 6) 川原田洋, 梅沢 仁: *応用物理* **73**, 339 (2004).
- 7) K. Song, H. Kanazawa, Y. Nakamura, S. Kawamura, M. Degawa, Y. Sasaki, H. Umezawa and H. Kawarada: Abstract of ICNDST-9 (2004) p. 174.
- 8) 高橋浩二郎: *NEW DIAMOND* **19**, 7 (2003).
- 9) H. Shiomi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7745 (1997).
- 10) G.Z. Cao, J.J. Schermer, W.J.P. van Enckevort, W.A.L. M. Elst and L.J. Giling: *J. Appl. Phys.* **79**, 1357 (1996).
- 11) H. Gamo, M.N.-Gamo, K. Shimada, K. Nakagawa and T. Ando: to be published in *J. Electrochemical Soc.*