

(論文)

ダイヤモンド薄膜の微細加工技術

Microfabrication of Diamond Thin Films



川上信之*

Nobuyuki Kawakami



横田嘉宏*(工博)

Dr. Yoshihiro Yokota



林 和志*(工博)

Dr. Kazushi Hayashi

Microfabrication techniques were developed for electronic devices using diamond thin films below submicrometer regime. Both dry etching and selective area epitaxy were utilized. Etching using inductively coupled plasma with O_2/Ar gas realized a high etching rate, smooth surfaces, and selectivity was sufficiently high against a SiO_2 mask. The use of an aluminum oxide mask during selective area epitaxy enabled the formation of submicron patterns and undesirable diamond overgrowth on the mask was not observed. Both techniques implemented nanometer-scale diamond structures, which indicated their feasibility for future nano-technology applications.

まえばき = ダイヤモンドは 5.47eV の大きなバンドギャップを有する半導体材料であり、様々なデバイス応用が検討されている。電子 / 正孔の飽和速度、絶縁破壊電界が、SiC, GaN など他のワイドギャップ半導体材料に比べて高いことに加え、熱伝導率は物質中最大値を示す。このため高周波・大電力用デバイスとしての応用が期待されている^{1)~3)}。また機械的特性、化学的安定性、生体適合性に優れる、負の電子親和力を有することなどから、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)⁴⁾⁵⁾、ナノインプリント用モールド⁶⁾、バイオデバイス⁷⁾⁸⁾、電子放出素子⁹⁾ などへの幅広い応用研究が進められている。

このようなデバイスはマイクロ/ナノスケールの領域で実現されるため、高精度なダイヤモンドの微細加工技術が重要となる。シリコン LSI (Large Scale Integrated circuit) など半導体分野における微細加工には、ドライエッチング技術が広く用いられている。ダイヤモンドにおいても各種手法によるドライエッチング技術が研究されており、電子放出素子作製へ適用した例が報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。トランジスタや MEMS のような微細デバイス応用に向けたダイヤモンドエッチングにおいては、高いエッチングレートだけでなく、エッチング表面の残渣やダメージ^{12)~15)}、マスク材料の加工技術およびダイヤモンドとの選択性¹⁶⁾などの課題を両立させなければならない。

当社では、高周波・高電力用デバイスへの適用を目指して、ダイヤモンド電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor : FET) の開発を進めている¹⁷⁾。本稿では、ダイヤモンド FET 作製のための加工技術として、これまでに開発した、1) 誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) を用いた高速、高選択性のエッチング技術、2) 酸化アルミニウムマスクを用いた選択エピタキシャル成長技術について報告する。エッチングにおいて

は、LSI プロセスで広く用いられており微細加工性に優れた SiO_2 をマスク材料として用いたプロセスを検討した。以下、エッチングレート、エッチング表面状態のプロセス依存性およびエッチングメカニズムについて考察する。エッチングプロセスを FET のような表面デバイスに適用した場合、ダイヤ表面へのダメージが懸念される^{12)~15)}。低ダメージ加工技術として選択エピタキシャル法のサブミクロン微細加工への適用可能性についても議論する。

1. 実験方法

エッチング法による微細加工プロセスのフローを図 1 (a) に示す。被エッチング試料であるダイヤモンド基板として、多結晶ダイヤモンドおよび単結晶ダイヤモンドを用いた。まず、ダイヤモンド基板上に CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により SiO_2 膜を 300 nm 成膜し、電子ビームリソグラフィ (電子ビーム露光装置: 日立 HL-700, 加速電圧 50keV) によりレジストのパターニングを行った。このレジストパターンをマスクとして、まず SiO_2 膜のドライエッチングを行った後、 SiO_2 をハードマスクとしてダイヤモンドのエッチングを行った。

ドライエッチングは、ICP による反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching : RIE) により行った。RIE は単純なモデルとして、1) 反応活性種による表面反応と、2) イオンアシスト反応 (イオン衝撃によるスパッタリング, 反応生成物の表面脱離) により理解されている。本実験で用いた装置は、プラズマ生成と基板バイアスのそれぞれに高周波を印加することで、反応活性種やイオンの生成と、基板に入射するイオンエネルギーのそれぞれを独立に制御することが可能である。また、エッチング中の温度上昇による制御困難な反応を抑制するために、エッチング中は基板を冷却し室温に保った。 SiO_2 エッチ

* 技術開発本部 電子技術研究所

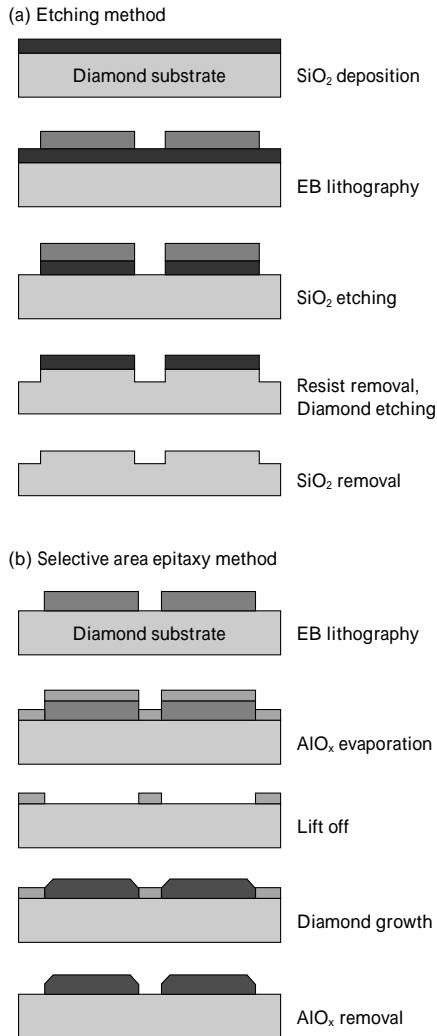


図1 ダイヤモンドの微細加工プロセスフロー

Fig. 1 Process sequence for microfabrication of diamond thin films

ングには CF_4 と Ar の、ダイヤモンドエッチングには Ar と O_2 の混合ガスをそれぞれエッチングガスとして用いた。

ダイヤモンドエッチングのプロセスパラメータとして、RF パワー、基板バイアス、エッチング時のガス圧力、Ar/ O_2 の混合比を変化させた。これに対し、エッチングレート、ハードマスクである SiO_2 との選択性、エッチング後のダイヤモンド表面形状を調べた。

次に、選択エピタキシャル法のプロセスフローを示す(図1(b))。エピタキシャル用のダイヤモンド基板として、多結晶ダイヤモンド薄膜および単結晶ダイヤモンドを用いた。このプロセスでは、まずダイヤモンド上に電子ビームリソグラフィまたはフォトリソグラフィによりレジストのパターニングを行った。続いてダイヤモンド選択成長のハードマスクとして酸化アルミニウム(AlO_x)を 200 nm 蒸着し、リフトオフすることで AlO_x のパターンを形成した。

ダイヤモンドのエピタキシャル成長はマイクロ波CVD法により、原料ガスとして CH_4 、 H_2 を用い基板温度 800

にてエピタキシャル成長させた。ボロン(B)ドーピングした p^+ ダイヤモンドの成長には、ドーピングガスとして B_2H_6 を添加した。成長後ハードマスクの AlO_x を除

去しダイヤモンドの微細パターンを得た。 AlO_x 膜のエピタキシャル用ハードマスクとしてのプラズマ耐性、形成した微細パターンについて評価した。

2. 結果と考察

2.1 エッチング法

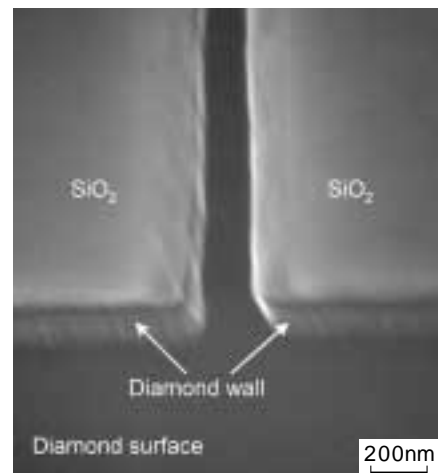
写真1に、単結晶ダイヤモンドのエッチング後の表面走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)像を示す。ここでエッチングガスには O_2 のみを用いた。平滑なエッチング表面にてスペース 200 nm、深さ350 nmの微細パターンが得られた。また SiO_2 ハードマスクに対するアンダカットもなく、垂直形状のダイヤモンドパターンが形成できており、本エッチング法がサブミクロンレベルの寸法制御性を有した微細加工に適することを実証した。

O_2 のみを用いた場合の多結晶ダイヤモンド膜のエッチングレートについて、RF パワー依存性、基板バイアス依存性、圧力依存性をそれぞれ図2、図3、図4に示す。いずれのパラメータにおいてもその値が高くなるにつれエッチングレートが増加していくことが分かる。すなわちRF パワー、ガス圧力はプラズマ中の反応活性種生成促進に、基板バイアスはイオンエネルギー増大にそれぞれ寄与することで、エッチングを促進させているものと考えられる。

特にRF パワー、圧力を増加させた場合、室温におけるエッチングレートとしては最高の 100 ~ 150 nm/min のエッチングレートが得られた。サブミクロン加工における最も高いエッチングレートとして約 160 nm/min が報告されているが¹²⁾、エッチング中に基板温度は約 300

まで上昇しており、温度によるエッチング促進効果を考慮する必要がある。すなわち本実験で得られた値は、室温でのエッチングとしては極めて高い値であることが分かる。

一方で圧力を高くした場合においては、エッチング後のダイヤモンド表面の残渣発生が顕著となり、平滑性が



Pressure : 2.66Pa, RF power : 100W, Substrate bias V_{pp} : 1 900V

写真1 単結晶ダイヤモンドエッチング後の表面SEM写真(斜方より観察)

Photo 1 SEM micrograph of single-crystal diamond surface after etching

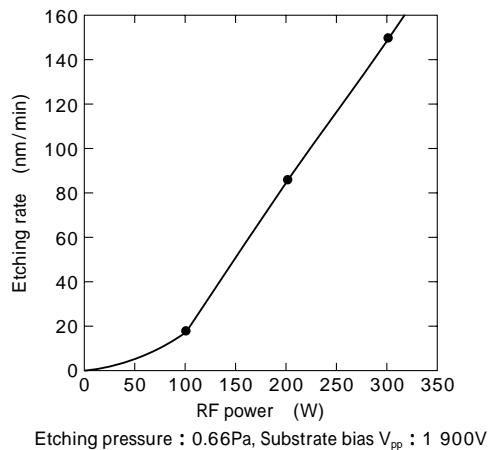


図2 ダイヤモンド膜エッチングレートのRFパワー依存性
Fig. 2 Etching rate of diamond films as function of RF power

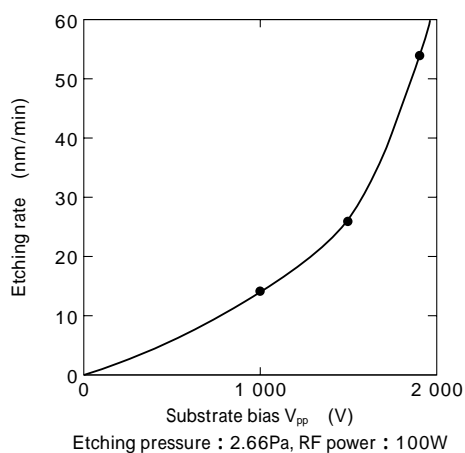


図3 ダイヤモンド膜エッチングレートの基板バイアス依存性
Fig. 3 Etching rate of diamond films as function of substrate bias

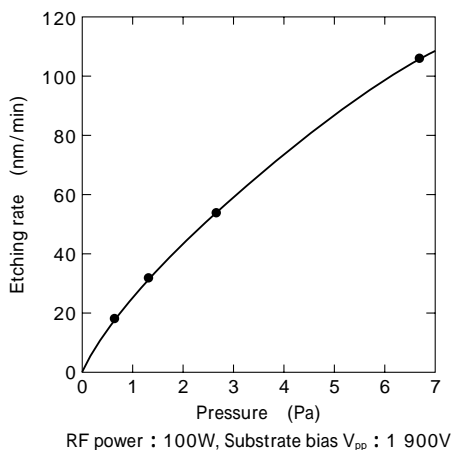


図4 ダイヤモンド膜エッチングレートの圧力依存性
Fig. 4 Etching rate of diamond films as function of pressure

損なわれていくことが分かる(写真2)。写真2(c)の場合には、表面は針状にエッチングされたダイヤモンドで覆われている。しかし、針状ダイヤ自体は数10nm幅で高アスペクトな構造を有しており、微細化の観点ではナノオーダ加工の可能性を示唆する。このような残渣は、イオン衝撃がハードマスクやチャンバ壁をスパッタリングエッチングすることで発生した粒子が、基板上に再付着しマイクロマスクを形成するためと考えられている^{13),16)}。高い圧力条件においては、プラズマ中にガス分子が多数存在している。スパッタされた粒子はこのガス

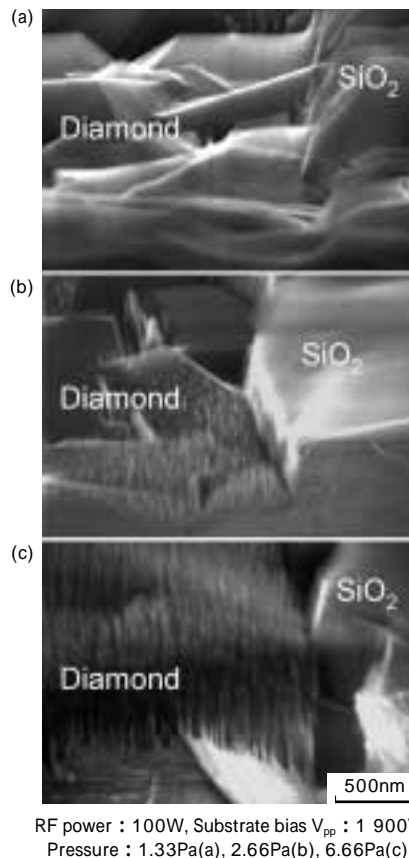


写真2 多結晶ダイヤモンド膜エッチング後のSEM写真
Photo 2 SEM micrographs of polycrystalline diamond films after etching

分子により散乱を受けるため、十分に排気されず基板上へ再付着する確率が高まる。そのため圧力とともにマイクロマスク密度が高まり写真2のような傾向を示したと考えられる。

図3より基板バイアスに関する実験では、2000V以上で急激にレートが伸びる傾向を示した。このことから、イオンアシスト効果を高めることで、一層のエッチングレート向上を見込めることが分かる。そこでイオンアシスト効果向上を狙って、より分子量の大きなArをO₂に添加し、エッチングレートへの影響を調べた。図5に、

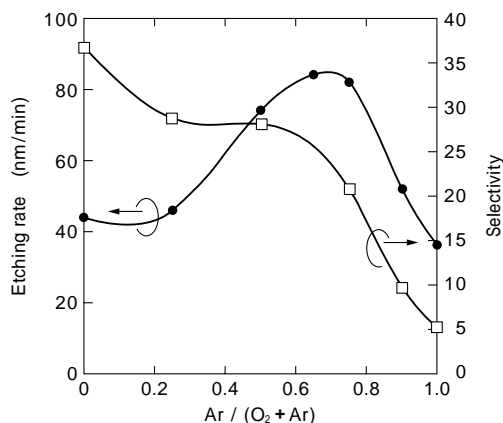


図5 ダイヤモンド膜エッチングレートおよびダイヤモンド/SiO₂選択比のAr添加割合依存性
Fig. 5 Etching rate of diamond films and diamond/SiO₂ selectivity as function of Argon additive ratio

ダイヤモンドのエッチングレートおよびマスク SiO_2 の選択比について Ar 添加量依存性を示す。Ar 添加とともにエッチングレートは徐々に増加し、添加割合 65 % 付近で最大値を示す。さらに Ar を添加していくと、次第にエッチングレートは減少する。Ar 添加によるエッチングレートの向上は、イオンアシスト効果の増大によるものと理解できる。また過剰な Ar 添加によるエッチングレート低下は、反応活性種である O_2 の減少によるものと考察できる。

一方、マスクの SiO_2 とダイヤモンドとの選択比は、Ar 添加量増加とともに単調に減少していく。エッチングガス中には SiO_2 に対する反応活性種はないため、主にイオン衝撃によるスパッタリングが支配的である。そのため、 O_2 に比べ質量の大きな Ar を添加したことでスパッタリングによる SiO_2 エッチングが促進されていくと考えられる。しかしエッチングレートが最大値となる Ar 添加量 65% までは、選択比 20 以上の高い値が維持されている。 O_2/Ar を用いたエッチングにより、 O_2 のみの条件に比べ 2 倍のエッチング高速化と高選択性とを両立した条件が得られることが分かる。また、エッチング後の表面 SEM 観察を行った結果、いずれの Ar 添加濃度においても残渣発生は見られなかった。すなわち Ar 添加によって、ハードマスクのスパッタリングは増加するが、圧力を低く抑えることで残渣の影響のないエッチングが可能なることを示す。MEMS デバイス、ナノインプリントモールドなどで要求されるサブミクロン幅、表面平滑性かつ高アスペクト比加工への適用可能性を示す結果を得た。

3. 選択エピタキシャル法

選択エピタキシャル法は、ダイヤモンドエッチングで問題となる基板へのダメージを回避できる利点を有する。一方で高温プロセスなため、マスク材料の熱変化により加工寸法精度の点でエッチング法に劣ることが懸念されており、これまでサブミクロン加工への適用例は少ない。そこで、まず用いる AlO_x マスクについて 800 のプラズマプロセス中での耐性について調べた。

写真 3 には B ドーピングを行わない条件にて、多結晶ダイヤモンド上に選択成長させた試料の SEM 写真を示す。150nm 厚のダイヤモンドが非マスク部に成長している。マスクエッジ部において AlO_x 膜の反りが見られるが、膜自体の減少はほとんど見られず、選択成長のマスクとして強固な耐性を有していることが分かる。マスク AlO_x の膜厚以上にダイヤモンドを成長させた場合、マスク上では横方向成長していく。加工寸法制御にはダイヤモンド膜厚に応じたマスク膜厚設計、さらにはダイヤモンド成長のファセットも考慮した制御がポイントとなる。

一方、B ドーピングの条件においては、成膜とともに AlO_x 膜約 3 nm/min のレートで著しく減少していく傾向を示した(写真 4(a))。写真 4(b)に示す AlO_x 表面 SEM 写真のとおり、 AlO_x 膜は粒状にエッチングされつつ膜厚が減少していくことが分かる。現段階でこの AlO_x 膜エ

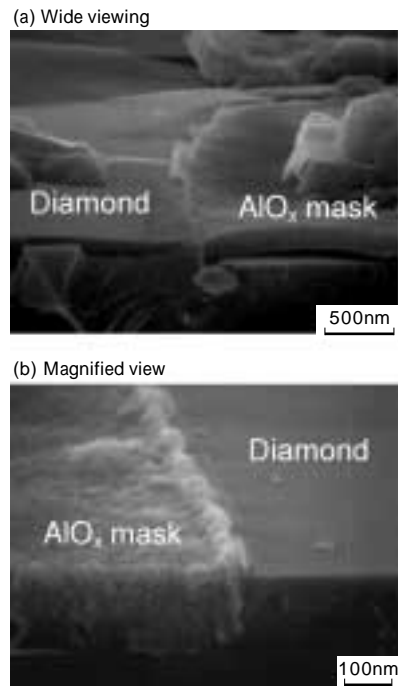


写真 3 B ドーピングなし、成膜時間 60 分での選択エピタキシャル成長後のダイヤモンド表面 SEM 写真
Photo 3 SEM micrographs of diamond surface after selective area epitaxy for 60 min without B doping

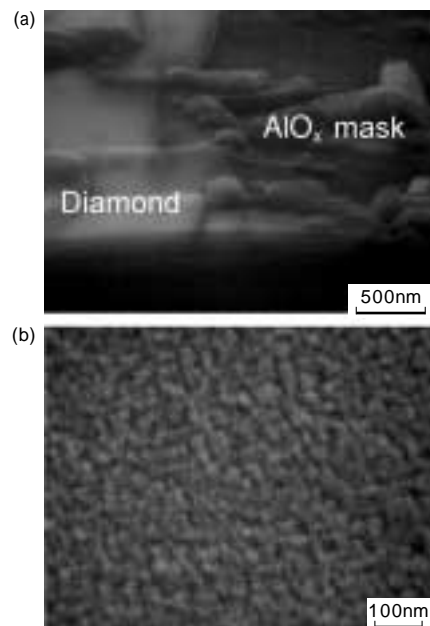


写真 4 (a) 選択エピタキシャル成長後のダイヤモンド表面 SEM 写真 (B ドーピングあり、成膜時間 60 分)、(b) 選択エピタキシャル成長後の AlO_x マスク表面 SEM 写真 (B ドーピング: $\text{B}_2\text{H}_6 = 50\text{ppm}$ 、成膜時間 15 分)
Photo 4 (a) SEM micrograph of diamond surface after selective area epitaxy for 60 min with B doping, (b) SEM micrograph of AlO_x surface after selective area epitaxy for 15 min with B doping of $\text{B}_2\text{H}_6 = 50\text{ppm}$

ッチングの現象は十分に理解できてはいないが、ダイヤモンドの成長速度との相関も見られることから、 AlO_x 膜の耐性は成膜条件に極めて敏感であると考えられる。したがって本手法による微細加工においては、マスク膜厚のほか成長条件も含めてプロセスを設計することが重要である。

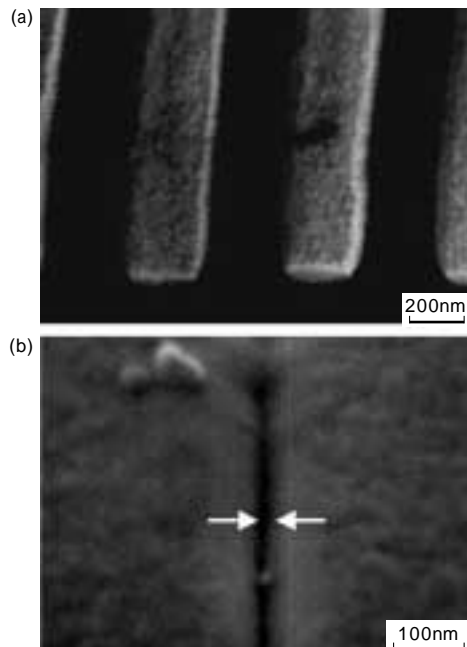


写真5 選択エピタキシャルにより形成したBドーピングダイヤモンド微細パターン(a)幅300nm line & spaceパターン(AIO_xマスク除去前,白部がエピタキシャルされた領域),(b)幅20nmのダイヤモンド不成長ギャップ(矢印間の領域,左右はエピタキシャル領域)

Photo 5 (a) SEM micrograph of 300 nm wide line and space patterns of B doped diamond grown by selective area epitaxy (before AIO_x removal, Bright areas indicate B doped diamond), (b) SEM micrograph of 20 nm wide gap line formed between epitaxially deposited B doped diamond (dark line between arrows)

写真5(a)には選択エピタキシャルにより形成したBドーピングダイヤモンド(p⁺ダイヤモンド)微細パターンのSEM写真を示す。膜厚70nm,幅300nmのline & spaceパターンが形成できており,本手法がサブミクロンレベルのダイヤモンド加工に適用可能なことを示した¹⁸⁾。さらにギャップ形成の観点では,写真5(b)に示すとおり約30nmのダイヤモンド膜厚にて最小20nmまでのパターン分離が可能であることも分かる。

ダイヤモンドFETに代表される表面デバイスでは,MEMSデバイスとは異なり高アスペクト比加工の必要性は低い。加えて,FETが表面ダメージに極めて敏感なデバイスであることを考えた場合,選択エピタキシャル法による微細加工の適用が優れている。FETデバイスでは,微細なギャップを挟んで高濃度ドーパダイヤモンドを配した構造をとるが,本手法により20nmレベルに向けた微細化プロセス技術の可能性を得た。

むすび=ダイヤモンドの微細加工技術として,エッチング法および選択エピタキシャル法の開発を行った。エッチング法では,そのメカニズムを考察するとともに,高速,高マスク選択性のエッチングプロセスであることを示した。また選択エピタキシャル法では,高温プラズマ中におけるAIO_xハードマスクの耐性を確認し,ドーピングされたダイヤパターンにおいてもナノスケール加工可能な技術であることを実証した。これらの技術は,MEMSデバイス,ナノインプリント用モールドなどに要求される高アスペクトの加工用途(エッチング法)から,低ダメージ表面の特性を要求されるFETデバイス(選択エピタキシャル法)など,幅広い分野にわたるダイヤモンド応用技術に適用可能な基盤プロセスである。現在当社で開発しているダイヤモンドFETのほか,今後新たな実用化デバイスの開発に向けて技術を応用展開させる。

本研究の一部は,新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のダイヤモンド極限機能プロジェクトにおいて行われた。電子ビームリソグラフィは,文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトにより実施された。

参考文献

- 1) K. Miyata et al. : IEEE Trans. Electron Devices, Vol.42 (1995) p.2010.
- 2) A. Aleksov et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.11 (2002) p.382.
- 3) H. Matsudaira et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.12(2003) p.1814.
- 4) R. Otterbach et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.11(2002) p.841.
- 5) M. Adamschik et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.11(2002) p.672.
- 6) Y. Hirai et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42 (2003) p.3863.
- 7) R. Muller et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.13 (2004) p.1080.
- 8) J. M. Garguilo et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.13(2004) p.595.
- 9) W. P. Kang et al. : J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.14, No.3 (1996) p.2068.
- 10) H. Shiomi : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36 (1997) p.7745.
- 11) Y. Nishibayashi et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.9 (2000) p.290.
- 12) Y. Ando et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.11 (2002) p.824.
- 13) E. S. Baik et al. : J. Mater. Res., Vol.15, No.4 (2000) p.923.
- 14) I. Bello et al. : Thin Solid Films, Vol.368 (2000) p.222.
- 15) A. Vescan et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.5 (1996) p.747.
- 16) M. Bernard et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.13(2004) p.287.
- 17) N. Kawakami et al. : Diamond Rel. Mater., Vol.13 (2004) p.1939.
- 18) 川上信之ほか: 第51回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No.2 (2004) p.640.