

# ナノクリスタルダイヤモンド・Si マイクロピア構造体による 極微弱フォトン検出デバイス

Ultra feeble photon detector with nano-crystal diamond and Si micro-bia structure

プロジェクト代表者：高橋幸郎(理工学研究科・教授)  
K.Takahashi (Graduate School of Science and Engineering , Professor)

## 1. はじめに

MCP(Micro Channel Plate)は、小型で高出力かつ低ノイズな素子として荷電粒子検出器やフォトン検出に活用されてきたが、ガラス細管技術による製法[1]のため低コスト化が困難であった。そこで本研究では、ドライプロセスによる MCP の大量生産技術の確立を目的として、Si 基板に DRIE(Deep Reactive Ion Etching)によって異方性エッチングを行い、高アスペクト比(30~40)のマイクロピア(チャンネル)を作成し、また、2次電子放出膜として2次電子放出比が高く、低圧力で成膜が可能な NCD (Nanocrystalline Diamond)を用いることとし、その成膜方法を検討した。

## 2. MCP

一般的な MCP は図 1 のように、口径が約  $10\mu\text{m}$  のパイプが数百万個集まったもので、チャンネルのアスペクト比が 40 で電子増倍率  $10^4$  程度が得られる。本研究の MCP の製造プロセスは図 2 のように、①DRIE により Si 基板にマイクロチャンネルを形成した後、②絶縁耐性を持たせるために表面酸化し、③プラズマ CVD による2次電子増倍膜の成膜、④両面への電極蒸着の順に形成される。

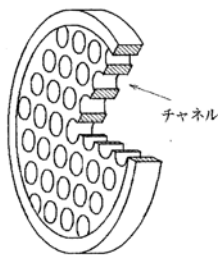


図 1 MCP の構造

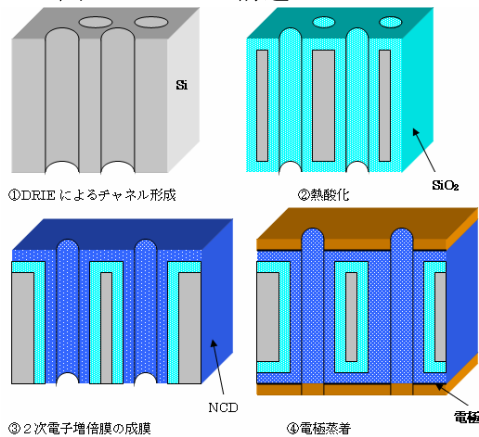


図 2 本研究の MCP 製造プロセス

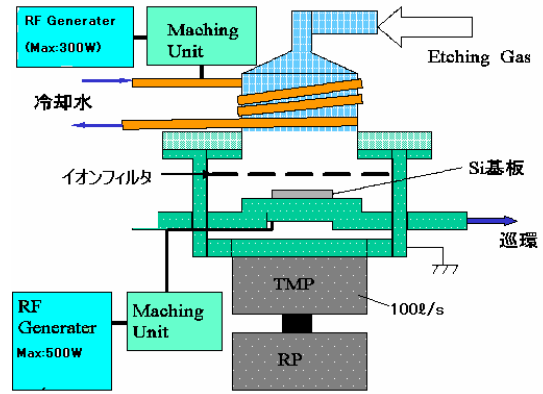


図 3 試作 RIE 装置

## 3. エッチングによるチャンネルの形成

### 3.1 基本原理

RIE はプラズマ中において反応ガス ( $\text{SF}_6$ ) を解離させて発生させた F のラジカルと Si が化学反応するのに加え、イオンが反応面に衝突することによって反応を促進し、異方性エッチングを行うものである。図 3 に本研究で使用した試作 RIE 装置を示す。ICP(Inductive Coupling Plasma)によって高密度のプラズマを発生させるとともに、基板には、バイアス用の R F 電圧を印加し、イオンを基板に対し垂直に衝突させている。

### 3.2 Bosch Process

この方法は、 $\text{SF}_6$ によるエッチングステップと  $\text{C}_4\text{F}_8$ プラズマ中にできるテフロンに似た組成のポリマーによる保護膜堆積ステップを交互に行うことで、高い異方性を得る方法である。底部はポリマーが優先的にスパッタ除去され、エッチングが進行するが、側壁はポリマーに保護され、エッチングはほとんどされない。

### 3.3 エッチング条件の検討

試験基板は(100)の Si 単結晶基板に Ni を蒸着し、直径  $30\mu\text{m}$  のチャンネルパターンをエッチング形成したものを用いた。負バイアス(-200V 以上)に依存した場合、ICP:100W, Bias:100W, etch:10s, depo:4s, 10mTorr,  $40^\circ\text{C}$ において図 4 ように形状は良好ではあるが、エッチレートの飽和が起きるとともに、エッチングマスクの Ni が消滅し、アスペクト比は約 5 が限界であった。

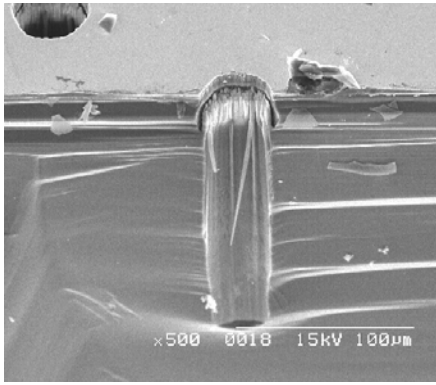


図4 高バイアス条件でのエッチング SEM 画像

これに対して、イオンによる反応アシスト効果を抑制し、高密度ラジカルによってエッチレートを高め且つ、堆積時間を長くする条件(ICP:300W, Bias:50W, etch:8s, depo:7s, 10°C, 10mTorr, カソード位置:10mm, 120min)で側壁保護を促進すると、直径 10 $\mu$ m のパターンで、図 5 のように高異方性を得ることができた。しかし、この条件でも図 6 のようにエッチレートは飽和傾向にあり、Ni マスクも消滅し、アスペクト比 14.5 が限界であった。また、高プラズマ密度条件下では、たとえ保護膜堆積を促進する条件(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>の圧力を 20mTorr に上昇等)を適用しても、側壁の表面荒れが必ず生じた。

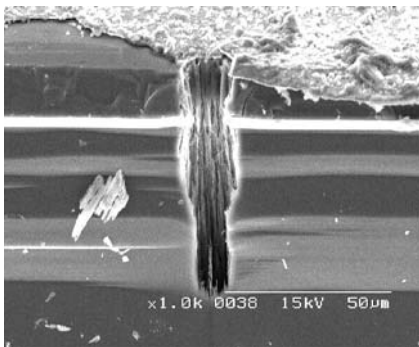


図5 高密度ラジカルエッチングの SEM 画像

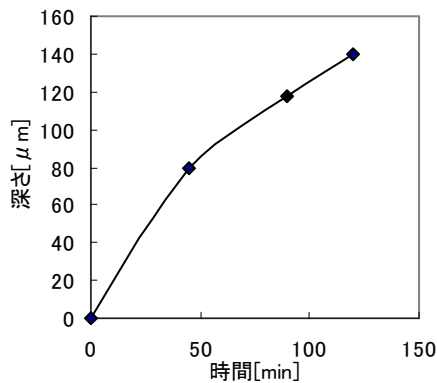


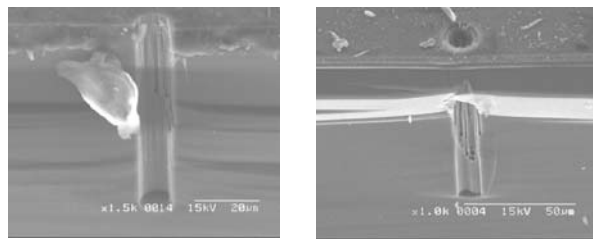
図6 高ラジカル密度条件におけるプロセス時間とエッチング深さの関係

### 3.4 イオンフィルター

前述の側壁の表面荒れについては、過剰なイオンによるものと考え、図 3 の装置において ICP とカソード間にグリッド型イオンフィルター (ステンレス製) を装置に取り付けた。通常バルクプラズマはチャンバ(アースされている)に対して数十 V の電位にあるので、チャンバと一体化したフィルターにイオンは引き寄せられ、これにより基板に到達するイオンは減少する。フィルタの無い時は、レジストマスクでは数分以内に消滅してしまっていたが、格子サイズ 0.8mm×0.8mm にするとレジストマスクは 3 時間経過しても残存し、ほとんど無変質であった。また、イオン電流が低下したためエッチング時間と保護時間の比を大きくしてもサイドエッチングは起きなかった。図 7 (a) に ICP:300W, Bias:30W(etch), 10W(depo), etch:10s, depo:5s, 10°C で 60 分エッチングしたときの SEM 画像を示す。同図(b)は計 90 分エッチングしたものである。図 7(a)よりプロセス初期では側壁は平滑であるが、長時間になると図 7(b)のように側壁の劣化が発生し始めることが分かる。これはイオンフィルターにイオンが付着し、やがて絶縁体となってイオン吸引効果が無くなってきているためと考えられる。また、エッチングレートも図 8 のようにグリッドが無かったときよりも低下が大きく、入射イオンの減少に加え、ラジカルがグリッドと反応して減少したためと考えられる。

### 3.5 高密度プラズマ・高排気DRIE装置

ここまでの条件検討の結果、エッチレートが飽和したとき、どのチャンネルも垂直な形状のまま



(a)60min (b)90min

図7 イオンフィルターエッチングの SEM 画像

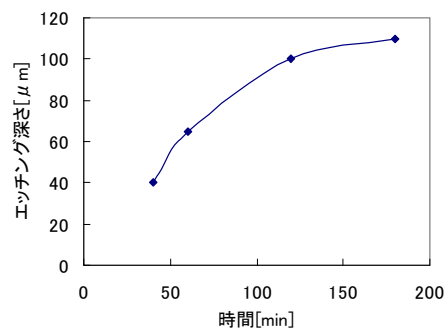


図8 フィルター装着時のプロセス時間とエッチング深さの関係

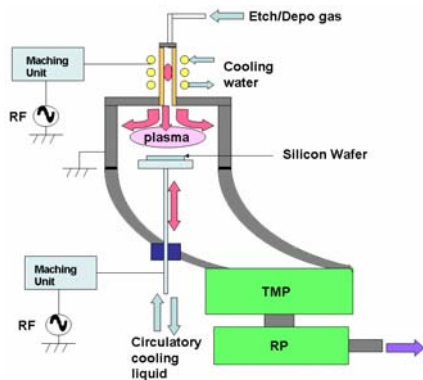


図9 Deep-RIE 装置

あることが分かる。このことから、イオンは底部に十分到達しているが、ラジカルはほとんど到達していないことが予想される。これは、ラジカルも側壁ポリマーと多少でも反応し消費されてしまうため、高アスペクト比のパイプの底部に到達するラジカルが減少するからである。

このため、より高密度な ICP 源を使用するとともに、平滑な側壁をえるためにイオンフィルターの項で分かるとおり、フィルターを介さずイオン電流を低下させる必要がある。また、大量の反応副生物が発生することが予想されるため、排気量を上昇させる必要がある。図9にこれらを考慮した装置を示す。この装置は、排気量が最大で 4400 l/s、ICP-RF 電力の最大値は 1kW とした。更に、カソードを ICP 源から大きく離れたリモートプラズマ状態とし、イオン電流が再結合で十分に減少したダウンフローを使用した。

図10にコイルとカソード間距離に対するエッチレート及び、レジストマスクとの選択比の関係を示す。この結果、カソード位置が離れてもエッチレートの低下は生じずに、マスク選択比は大幅に上昇している。これは、イオン損傷が減少し、ラジカル反応が主体となったからである。

この装置での条件検討の結果、ICP:500W, Bias:10W(etch), 0W(depo), 圧力:20mTorr, 基板温度:10°C, カソード位置15cmにおいて図11のようにアスペクト比18.3で側壁荒れの少ないチャネルが形成できた。また図12はこの条件のプロセス時間とエッチング深さの関係であるが、エッチレートの飽和も少ないことが分かる。

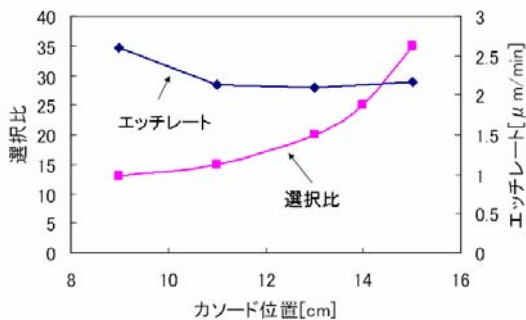


図10 カソード位置とエッチレート,選択比の関係

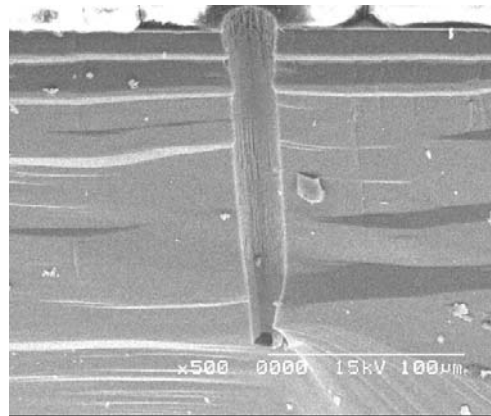


図11 新装置によるエッチング形状

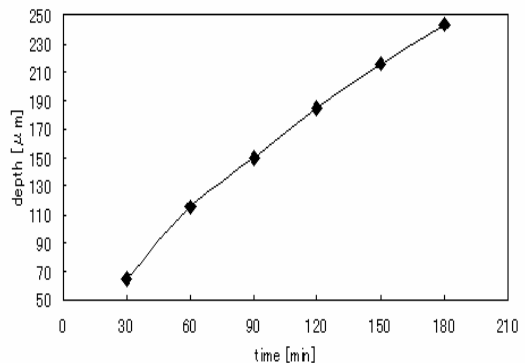


図12 新装置のプロセス時間対エッチング深さ

#### 4. NCDの成膜

ダイヤモンドは2次電子放出比が最大で約10と従来型MCPで使用される鉛ガラスの4~5に比べ大きく、抵抗値の制御がドーピングにより可能で化学的安定性に優れるなどの利点が多い。しかし、一般にMPCVDで成膜される多結晶ダイヤモンドは数kPaという高圧力下で行われるため、MCPのような高アスペクト比構造体への成膜は極めて困難である。そこで本研究では低圧力下で成膜可能なNCDを用いることとした。本研究で使用したRF-PCVDを図13に示す。洗浄工程を経たSi基板はアセトン20ccに粒子径30μmのダイヤモンドパウダー250mgを混合した溶液中に入れ、超音波による傷つけ処理を30分間施した。原料ガスにはCH<sub>4</sub>又はCOを用い、H<sub>2</sub>で希釈した。基板台にはヒーターが内蔵され、基板を700°Cに保つ。COの場合は濃度5%、電力:100W、圧力:30mTorrにおいてのみ干渉色のある膜が確認できた。このときのSEM画像を図14に、ラマン散乱を図17(a)に示す。図14より粒径が20nmの粒子が60nm積層していることが分かる。また図17(a)から1250cm<sup>-1</sup>付近にピークがあることが分かる。これはアモルファスダイヤモンドに起因する。1150cm<sup>-1</sup>がNCDに起因するとされている[2]が、これは図17からは確認できない。これは基板へのイオン衝突によりアモルファス化したものと考えられる。



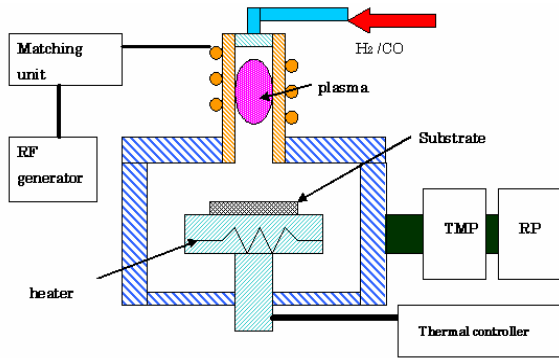
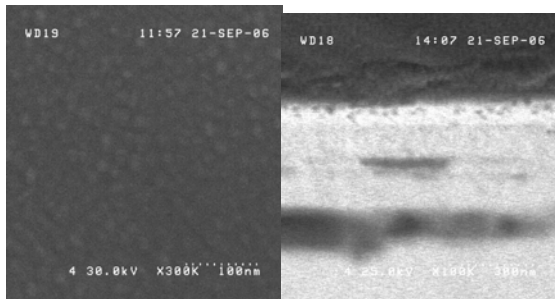


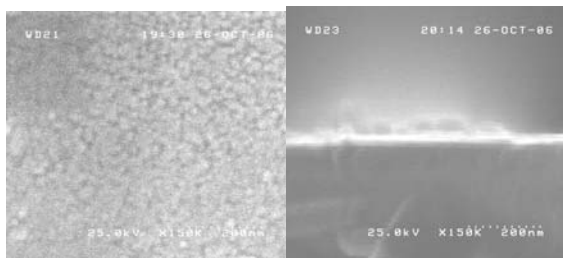
図 13 RF-PECVD



(a) 表面 (b) 断面

図 14 ダイヤモンド薄膜 SEM 画像

上記の装置は酸素による洗浄効果が大きく、プラズマが不安定になり易かったため、次に内蔵型コイルにすることでプラズマとのカップリングを上昇させた装置を製作し、電力:100W、CH<sub>4</sub>:10%、圧力:50mTorr で図 15 のように成膜が確認できた。



(a) 表面 (b) 断面

図 15 内蔵型コイルによる成膜 SEM 画像

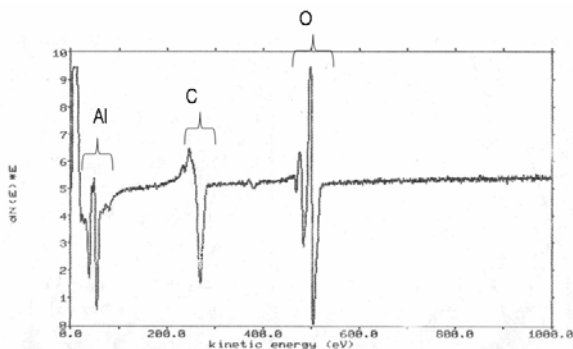


図 16 AES による元素分析

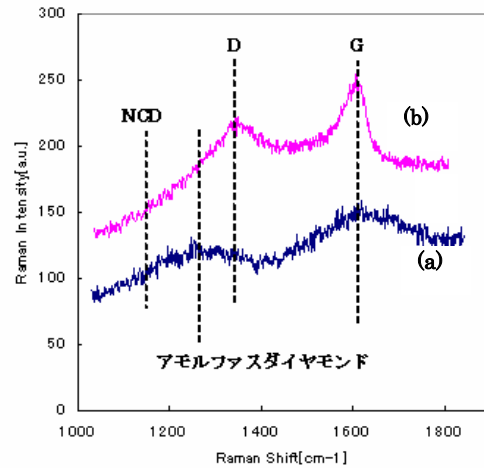


図 17 ラマンスペクトル

しかし、図 16 に示すように、AES による元素分析から、Al と C の含有が 1:1 であった。これはコイルにコーティングしたアルミナがスパッタリングされたためと考えられる。図 17(b) にブロードな D、G バンドが確認できることから、コイル表面のカーボンスパッタによる DLC と考えられる。

## 5. まとめ

エッチング装置を開発し、条件を最適化することにより最高でアスペクト比が 18.3 で平滑な側壁のチャネルを Si に形成できた。今後より高アスペクト比な領域に入るとエッチレートの低下が予想されるが、これはより大きな ICP 電力を印加し、大流量にすることで解決可能と考えられる。高密度プラズマによるイオン損傷は、ダウンフロー領域の使用で低減できることが分かったが、エッチレート低下の抑制には磁場による荷電粒子除去の導入も必要と考えられる。

2 次電子増倍膜の成膜はアモルファス化してしまい NCD 生成にいたらなかった。これは基板台に正バイアスを印加することでイオン照射を低減し、解決可能と考えられる。また、再現性が低いことも問題であるがプラズマ発光分光等により状態を観察・制御することも必要である。

以上を解決することにより MCP を完成させ、測定・評価することが今後の課題である。

## 参考文献

- [1] 世古淳也, 山本瑛正, 小林寛, 「チャネル二次電子増倍面の開発」, 応用物理, vol.40, no.9, pp978-986, 1971
- [2] Tien-Syh Yang, Jir-Yon Lai, and Ming-Show Wong, "Substrate bias effect on the formation of nanocrystalline diamond films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol. 92, 2133, 2002