パルス電磁誘導法と高周波法による メタン放電と薄膜析出

正 員 蛸 原 健 治 (熊本大)
准 員 相 良 一 郎 (熊本大)
准 員 大 平 尚 (熊本大)
正 員 前 田 定 男 (熊本大)

1. ま え が き

アモルファスシリコン (a-Si) やアモルファスカーボン (a-C) などの薄膜の作製には各種放電形式 (直流, 交流, 高周波, マイクロ波など) を用いて気体を分解する方法が工業的に広く用いられている。しかし, 超 LSI, 太陽電池, 光メモリーなどの電子材料や絶縁性, 耐熱性, 耐摩耗性を有する新素材としてこれらの薄膜を利用するには, 使用目的に適した電氣的, 光学的, 機械的, 熱的特性を有する薄膜を作製するために, 膜特性と作製条件との関係を解明することが必要である。すなわち, 放電形式, ガス混合比, ガス圧力, 供給電力, 基板材料, 基板温度などの条件を変えることにより, プラズマ中の電子エネルギー分布や分解・電離過程および基板の膜析出・成長過程を制御し, 最適なアモルファス膜を作製する条件を明らかにすることが重要である。

メタン気体の解離・電離プロセスは Winters 氏⁽¹⁾ や Aarts 氏ら⁽²⁾ による電子ビーム衝突励起法 (Electron impact method) や Braun 氏らによるスパーク放電法⁽³⁾ によって調べられており, また, 高周波放電プラズマの解離・電離プロセスは Duval 氏らのベンゼンについての実験⁽⁴⁾ がある。しかし, プラズマの電子温度や非平衡性と a-C 膜成長・構造との関係はほと

んど報告されておらず, 小林氏らの膜成長速度と CH₄ H種から放射されるスペクトル比との関係が最近報告されている程度である⁽⁵⁾。

本研究においてはパルス電磁誘導プラズマ法と, 高周波プラズマ法によるメタン放電プラズマ特性および両方法によるアモルファスカーボン膜の析出について報告する。メタンプラズマからの放射光の分光学的測定をもとにして, メタン気体の非平衡性と電子温度などを導出し, パルス電磁誘導放電と高周波放電の特性を比較・検討した。また, 両放電によるアモルファスカーボン膜の基板への析出状態や膜質特性などの特異性についても考察した。その結果, 電子温度と析出膜の光学ギャップとの相関が部分的ながら解明できた。

パルス放電方式による材料生成は有電極放電による Sokolowski 氏らの報告があるが⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 本論文のような無電極放電を利用した例は見られない。

2. 実験装置

〈2.1〉高周波プラズマ CVD 装置 高周波プラズマ CVD 装置は容量結合形で, ステンレス放電管 (φ 20 cm × 50 cm) からなり, 他励式高周波発振器 (日本高周波 (株), RF-010 D 型, 13.56 MHz, 1 kW) からの電力を放電管軸に垂直に置かれた電極に供給した。この放電管内を拡散ポンプ, ロータリーポンプにより 10⁻⁶ Torr の基底真空度まで排気した後, CH₄ ガスを導入した。気体圧力は絶対圧マノメータ (MKS Baratron 222 BA 型), ガス流量はマスフローコントローラ (スタンダードテクノロジー社, SEC-421) によって測定した。a-C 膜析出のための基板にはアルミニウム板とスライドガラスを用い, 電極の表面に固定したこれらの基板をヒータによって 200°C に加熱し

Methane Discharges and Thin Film Deposition by a Pulsed Electromagnetic Inductive Method and a Radio-Frequency Method. By Kenji Ebihara, Member, Ichiro Sagara, Associate, Hisashi Oohira, Associate & Sadao Maeda, Member (Department of Electrical Engineering and Computer Science, Faculty of Engineering, Kumamoto University).

蛸原健治: 正員, 熊本大学工学部電気情報工学科
相良一郎: 准員, 熊本大学工学部電気情報工学科
大平 尚: 准員, 熊本大学工学部電気情報工学科
前田定男: 正員, 熊本大学工学部電気情報工学科

図1 パルス電磁誘導プラズマ CVD 装置

Fig. 1. Schematic of a pulsed electromagnetic inductive plasma CVD system.

た。

〈2・2〉 パルス電磁誘導プラズマ CVD パルス電磁誘導プラズマ CVD 装置を図1に示す。コンデンサCを充電した後、ギャップスイッチを通して1回巻コイルにパルス電流 I_0 を流すと、放電管軸方向の磁束密度 B_z が時間変化するために、角度方向に誘導電界 E_θ が発生する。放電管の中心軸より半径 r での誘導電界の大きさ $E_\theta(r)$ は

$$E_\theta(r) = -\frac{1}{2\pi r} \frac{d}{dt} \left(\int_0^r B_z(a) 2\pi a da \right) \dots\dots (1)$$

である。ここで a は変数である。

高周波電界が印加されると放電管内の気体がE放電(静電的放電)やH放電(電磁誘導的放電)⁽⁸⁾によって解離、励起、電離し、このプラズマには誘導電流

$$J_\theta(r) = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B_z(r)}{\partial r} \dots\dots\dots (2)$$

が流れ、その結果、 $J_\theta(r) \times B_z(r)$ による電磁力がプラズマに働き、プラズマを中心軸方向に圧縮する。(2)式において μ_0 は真空の透磁率 ($=4\pi \times 10^{-7}$ H/m) である。

本研究で使用したパルス電磁誘導放電プラズマ CVD の諸特性を表1に示す。

メタン気体 (100%) を適当な圧力まで導入した後、三点ギャップスイッチを始動して、パルスメタンプラズマを発生した。膜析出のための基板をコイル中央部

表1 パルス電磁誘導プラズマ CVD 装置の動作条件

Table 1. Operating conditions of the pulsed inductive plasma CVD system.

放電容器(パイレックスガラス): 外径 70 mm, 軸長 500 mm	
コンデンサバンクC	: 6 μ F
充電電圧	: 25 kV (1.9 kJ)
コイル電流	: 周期 13 μ s, 最大電流 70 kA
最大磁束密度	: 0.5 T
最大角度方向電界	: 2.0 kV/m
使用気体	: CH ₄ (100%)
気体圧力	: 5~100 mTorr
気体流量	: 10~20 sccm

とコイル端部に放電管軸と垂直に置いた。繰返し放電(時間間引き約1分)によって基板上に薄膜が析出することが認められた。

生成プラズマの特性を明らかにするために、両プラズマについて分光学的測定を行った。図1に示すようにプラズマからの放射光を分光器 (1 m, 0.5 m, 0.25 m モノクロメータ) によって分析し、相対強度比法を用いて電子温度などを求め、析出膜との関係を調べた。

3. 実験結果と検討

〈3・1〉 メタンの放電特性 高周波プラズマ CVD によるカーボン薄膜生成時の放電パラメータとして、一般には高周波電力が用いられている。時間平均された単位体積あたりの高周波電力は $\frac{n_e e^2 E_0^2}{2m\nu_m} \left(\frac{\nu_m^2}{\nu_m^2 + \omega^2} \right)$ で表される。

ここで E_0 : 高周波電界波高値, ω : 角周波数, n_e : 電子密度, ν_m : 衝突周波数, e : 電子の電荷量, m : 電子質量。従って、材料プロセッシングにおいて放電制御、膜析出時の表面現象などを考察するには電界強度 E_0 も重要なパラメータになる。

メタンガス (100%) の放電開始電圧特性を使用した高周波プラズマ CVD 装置について図2に示す。

V_b は放電開始電圧, p は気体圧力, d ($=10$ cm, 13 cm) は電極間距離である。電極には真ちゅうの円板電極 (直径 40 mm) を用いた。パイレックス放電管を用いた直流の放電開始特性も比較のために示した。

高周波電界 $E_{0e^{i\omega t}}$ の場においてイオンあるいは電子の移動する距離 $2\mu E_0/\omega$ (μ : イオンあるいは電子の移動度) が電極間距離 d より小さい場合に、正イオンや電子が電極間に捕獲される。この荷電粒子の残留

図2 メタン気体の絶縁破壊特性

Fig. 2. Electric breakdown characteristics of methane gas.

効果が図2の高周波の放電開始電圧が直流に比べて低下している一つの理由である。また、高周波放電の pd の低い領域で V_i が 100 V の一定値になっているのは、 pd が低いところでは電極間放電より、片側の電極とステンレス容器壁との間で放電が生ずるためである。

本実験ではステンレス壁との放電ができるだけ減じられるような pd (0.2~1.0 Torr·cm) および電極間電圧 (30~40 V) の条件を選んで持続放電を発生し、膜析出を行った。

図3は 50 mTorr, 20 W, 電極間電圧 60 V, 電極間距離 $d=5$ cm の条件における高周波メタンプラズマからの放射光スペクトルである。 $\lambda=430$ nm 付近の強いスペクトルは CH ラジカルの $A^2\Delta-X^2\Pi$ 遷移によるものであり、CH (A) 単位への励起には 14.6 eV のエネルギーが必要であることが実験的に報告されている⁽²⁾。CH₄ の分解によって H 原子が生成され、H (主量子数 $n=3$), H ($n=4$), H ($n=5$) の励起原子からの遷移により、H α (656.3 nm), H β (486.1 nm), H γ (434.1 nm) のバルマー系列スペクトルが放射される (図3)。これらのバルマー系列のスペクトルの放射のためには 21.9 ± 0.5 (H α), 21.8 ± 0.5 (H β), 22.3 ± 0.5 (H γ) eV のエネルギーがそれぞれ必要である。

CH ($A^2\Delta-X^2\Pi$) の 431.5 nm と H α (656.3 nm) のスペクトル強度比は放電条件 (電力, 気体圧力など) により変化した。小林氏らは一定高周波電力 (100 W) にて 1 mTorr~20 mTorr の圧力範囲ではガス圧力の増加に伴いスペクトル比 CH (431.5)/H α (656.3) は単調に増加することを報告している⁽⁵⁾。本実験ではこ

図3 高周波メタンプラズマからの放射光スペクトル

Fig. 3. Optical emission spectrum obtained from an rf methane plasma.

図4 パルス電磁誘導メタンプラズマのスペクトル写真, 25 mTorr.

Fig. 4. Spectrogram of pulsed inductive methane plasmas at 25 mTorr.

の比は、10 W~40 W の出力変化に対して、30 mTorr では 0.3~0.5, 100 mTorr においては 1.0~1.5 となった。これは圧力増加に伴う H 原子の増加に比して、CH ラジカルが著しく増加しているためであることがわかった。圧力や電力の変化に伴う図3のスペクトル線強度の性質については〈3・2〉節で電子温度と関連づけて考察する。

パルス電磁誘導放電によって生成したメタンプラズマの分光写真を図4(B)に示す。圧力 25 mTorr で生成されたプラズマの中央部からの発光スペクトルであり、40 回の繰返し放電によって露光したものである。この放電形式では CH ラジカルからの $A^2\Delta-X^2\Pi$ 遷移によるスペクトルに比較して、H α , H β , H γ のスペクトルが強く観測された。図中上部(A)の H のスペクトルは波長同定に使用した水素スペクトル放電によるものである。以上の結果より、パルス電磁誘導放電においては高周波放電より高いエネルギー単位 (H γ や H δ など) が選択的に励起されている瞬間があることが明らかである。図5は H α , H β , H γ スペクトル強度の時間変化を示したものである。

使用した光電子増倍管は R446 (浜松), 光学検出系

図5 水素バルマー系列のスペクトル強度の時間変化メタン圧力, 15 mTorr.

Fig. 5. Time-resolved emission spectrum of Balmer radiation at 15 mTorr.

全体の時間応答特性は 5 ns 以下である。スペクトル線は電流の第二周期より観測され、 $t=30\sim40\ \mu\text{s}$ 付近でピークになり、約 $100\ \mu\text{s}$ 継続した。

〈3・2〉 電子温度と非平衡性 プラズマ放射光のスペクトル線強度から粒子（原子、分子、イオン）の励起状態や電子温度を予想することができる。一般に波長 λ の線スペクトル強度 I は、Boltzmann 分布を仮定すると、

$$I = K g \frac{A}{\lambda} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

となる。

ここで、 g : 統計的重み、 A : 遷移確率、 E :
上準位の励起エネルギー、 T : 電子温度、 k :
Boltzmann の定数、 K : 定数、

図6は $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ のスペクトル線強度の測定値から求まる値 $\log(I\lambda/KgA)$ を E に対してプロットしたものである。測定されたスペクトル線強度は NBS タングステンランプによって感度補正を行っており、また、 g や A の値は Dresvin の文献⁽⁹⁾より引用した。これらの実験データが直線で記述できるならば、その傾きから電子温度を求めることができる。

E を(eV)、 T を(K)とするならば傾きは $(-5,040/T)$ である。図6は高周波放電電力 10 W 時の結果でいずれも実験データは直線上にはば並んでいるので、エネルギー分布は Boltzmann 分布に近いと見なされ

図6 高周波プラズマの電子温度
高周波電力 10 W.

Fig. 6. Excitation temperature of rf plasmas at 10 W.

図7 パルス電磁誘導プラズマの非平衡性

Fig. 7. Nonequilibrium of pulsed inductive plasmas.

る。傾きから求められる電子温度は 50 mTorr のとき 18,800 K、80 mTorr のとき 17,600 K、200 mTorr では 15,200 K になっている。

同様の方法で計測したパルス電磁誘導放電プラズマの結果を図7に示す。 $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ の3本のスペクトル線から求めた電子温度（実線）と $H\alpha$, $H\beta$ の値から求めた温度（破線）では $30\ \mu\text{s}$ で差異が顕著である。これは粒子密度のエネルギー分布が Boltzmann 分布になっていないことを示している。この非平衡性は主にパルス電磁界による $n=5$ 準位への励起が放電初期において盛んになることに基づいている。 $30\ \mu\text{s}$ における温度は 20,000~50,000 K の程度であり図6に示した高周波放電の電子温度より高くなっている。

$30\ \mu\text{s}$ 付近では電磁力が有効に作用し、プラズマ柱が磁氣的に圧縮され、プラズマ加熱されるために高温になっている。 $25\ \text{mTorr}$ の場合には $50\ \mu\text{s}$ においてもまだ非平衡プラズマ状態にあることがわかる。しかし、 $15\ \text{mTorr}$ の低圧では $50\ \mu\text{s}$ において 6,000 K 程度の平衡プラズマになっていることが図7に示されている。

また、 $5\ \text{mTorr}$ の放電では $50\ \mu\text{s}$ で 17,400 K ~ 14,400 K の電子温度になっている。この条件では、 $20\ \mu\text{s}$ 付近でスペクトル強度が急激に立ち上がり最高になり ($\sim 30,000\ \text{K}$)、発光は約 $50\ \mu\text{s}$ 継続し、図5の放電より時間的に早く消滅することが観測された。

以上からコイル電流の周期 $13\ \mu\text{s}$ のパルス放電は動

作圧力によって放電継続時間、電子温度の時間変化、プラズマ柱体積が異なることが明らかになった。また圧力によっては $H\gamma$ や $H\delta$ などの高いエネルギー単位を選択的に励起することも可能である。(1)式より $E_0(r)$ は電流の角周波数に比例しているから、コイル電流の周期を小さくすることにより $E_0(r)$ を増加することができる。従って、コイル電流の周期を変化させ、 $E_0(r)$ の周期を変化させることにより、プラズマの電子エネルギー分布を制御して、気体の特定のエネルギー単位を選択的に励起できることが予想される。更に、高周波定常放電(図3)で600nm付近に生じるスペクトル(主に H_2 による発光と思われる)が、パルス放電(図4)ではほとんど観測されないことは良質の膜形成を阻害する不純物や、他のラジカル種の発生を抑制することが可能であることを示している。

〈3・3〉高周波プラズマ CVD によるアモルファスカーボン膜析出と膜特性 高周波放電による膜析出速度はメタン封入圧力 30~100 mTorr, 供給電力 10~40 W の範囲で 1.0~2.8 nm/min であった。常温スライド基板に生成された膜は長時間放置後に亀裂が生じ、良質の膜は得られなかったために基板を加熱した。300℃ ぐらいに加熱すると条件によっては析出膜のグラファイト化が起こると言われており、本実験ではこの温度以下の 200℃ に保った。その結果、基板

図8 高周波法(実線)とパルス電磁誘導法(破線)による析出膜の吸収係数

Fig. 8. Absorption coefficient of thin films deposited by rf discharges (solid line) and the pulsed inductive discharge (broken line).

表2 電子温度と光学ギャップの関係

Table 2. Relationship between electron temperature and optical gap energy.

サンプル	圧力 (mTorr)	高周波電力 (W)	電極間電圧 (V)	電子温度 (K)*	光学ギャップ (eV)
A	30	10	30	12,300	1.50
B	30	20	40	13,000	1.60
C	50	10	50	16,000	1.45
D	100	10	32	15,500	1.64

* 電子温度は $H\alpha$, $H\beta$ より導出した。

への密着性が良くなった。

可視吸収スペクトルの実験値をもとにして得られた $(\alpha h\nu)^{1/2}$ と光エネルギー E との関係を図8に示す。ここで α は吸収係数, h はプランク定数, ν は光の振動数である。30 mTorr, 20 W の条件で作成した膜は光学ギャップ $E_{opt} \approx 1.6$ eV であるのに対し, 50 mTorr, 10 W の条件では $E_{opt} \approx 1.45$ eV の小さい値になった。相対強度比法によれば, 前者のプラズマの電子温度 ($H\alpha$, $H\beta$ より求めた値) は 13,000 K であるのに対して, 後者の電子温度は 16,000 K であった。同一電力では図6に見られるように圧力が上昇するにつれて電子温度が低下するという一般的傾向があるが, 電力の供給されているプラズマ体積は電力, 圧力によって変化し, また, 小電力では放電の局所的集中などが生ずるために上述のような温度が得られたものと思われる。表2は4個のサンプルの作製条件, 電子温度および生成 a-C:H 膜の光学ギャップの関係を示したものである。但し, 電子温度は $H\alpha$, $H\beta$ の2本のスペクトル線の強度比より求めた値である。10 W の電力で 30 mTorr, 50 mTorr の放電は外見上類似のプラズマ発光特性(発光色, 電極周辺の発光領域など)を示すが, 100 mTorr では局所的な放電が生じ, 発光色も 30 mTorr, 50 mTorr の場合とは異なった。表2より光学ギャップと電子温度の明確な依存性を見いだすまでには至らないが, 12,300 K から 16,000 K の電子温度のプラズマによって 1.45~1.64 eV の光学ギャップを有する薄膜が生成されることはわかる。

Bubenzner 氏ら⁽¹⁰⁾や Dischler 氏ら⁽¹¹⁾は 2.3 MHz の高周波放電プラズマ CVD において a-C:H 膜を析出し, その生成膜の E_{opt} が 0.8 eV~1.8 eV の範囲にあることを示し, 水素含有量が増えると E_{opt} が増加することを報告している。Anderson 氏⁽¹²⁾は高周波グロー放電によって a-C:H 膜を作成し, 基板温度 (400 K~650 K) によって E_{opt} が変化し, 400 K では $E_{opt} = 2.6$ eV であるが 650 K になると $E_{opt} = 1.5$ eV に低下することを報告している。この E_{opt} 低

下の主な理由は温度上昇に伴いグラファイト領域が増大するためであると思われる。プラズマの電子温度は高周波電力(高周波電圧)、気体圧力の主パラメータに支配される。しかし、電子温度とメタン分解によって生ずる水素原子、水素イオン、他のラジカル種の粒子密度との関係やプラズマによる基板加熱効果については未知の部分が多い。Mackowski 氏らは a-C:H 膜成長表面層の温度はプラズマから供給されるエネルギーによって支配されており、低電力(単位電極面積あたり 0.1~1 W)においてさえ表面は 350°C 近くまで加熱されることを述べている⁽¹³⁾。すなわち、電子温度の上昇は結果として、電子衝突による成長膜表面の温度の上昇に寄与すると思われる。表 2 のサンプル C(16,000 K)において E_{opt} が 1.45 の小さい値になっているのは上述のような電極表面への高エネルギー電子衝突による局所的なグラファイト化や水素含有量の変化によるものと思われる。

図 8 の 2 個のサンプル表面に平行アルミニウム電極を真空蒸着法によって付着し、両電極間(電極間げき 1 mm)の抵抗の温度変化を実測し、それをもとにした導電率の温度依存性から活性化エネルギー(E_a)を求めた。50 mTorr, 10 W, 60 分で作製した膜では $E_a=0.75$ eV, 30 mTorr, 20 W, 60 分で作製した膜では $E_a=0.84$ eV の値が得られ、それぞれ E_{opt} の約半分に等しいことが明らかになった。このことはフェルミ準位がエネルギーギャップのほぼ中間に位置していることを示している。次に KBr 基板上に a-C:H 膜(50 mTorr, 10 W, 膜厚 200 nm)を析出し、その赤外吸収スペクトルを測定したが、500~3,000 cm^{-1} の範囲では特定の吸収スペクトルは観測されなかった。アルミニウム基板上に析出した膜(50 mTorr, 10 W, 膜厚 200 nm)の表面構造を SEM によって観測したが、膜の表面には特異性は見られず、表面が非常に平坦な膜になっていることがわかった。

(3・4) パルス電磁誘導プラズマ CVD による膜析出
パルス電磁誘導プラズマ CVD によって作製した a-C:H 膜は、高周波の場合とほぼ同じく、黄色がかった透明色を示した。常温ガラス基板に析出した膜は、高周波プラズマ中で常温基板に析出された膜のような亀裂も生じず、またピンセット先端部によっても膜損傷は少なく、剝離もないくらいに基板への密着性が良かった。これはパルス電磁誘導放電の電子温度が瞬間的に 20,000 K~50,000 K(図 7)になっているために、高周波同様の電子による成長膜層の表面加熱が行われたためによる効果と思われる。また、膜は基板上に直径 1 cm 程度の円状に析出し、 $J_0 \times B_z$ のピ

図 9 パルス電磁誘導プラズマ CVD で作製された薄膜の走査電子顕微鏡写真

Fig. 9. Scanning electron micrograph of the thin film prepared by the pulsed inductive plasma CVD.

ンチ力がプラズマ柱を半径方向に圧縮している。この円状の析出パターンは低圧力においてますます明りようになった。磁気ピンチ力 $J_0 \times B_z$ は(2)式を用いると $-d/dr (B_z^2/2\mu_0)$ となり、磁気圧力 $B_z^2/2\mu_0$ の傾きによって表現される。低気圧において磁気圧力が粒子圧力より格段に大きくなり、プラズマの圧縮加熱が効果的になる。30 mTorr 程度の封入圧力ではこの半径方向内向きのピンチ力の最大値は約 5 N/cm³ であることが磁気プローブ、電界プローブの測定からわかった⁽¹⁴⁾。析出膜の可視吸収スペクトルから求めた $(\alpha h\nu)^{1/2} - E$ の関係を図 8 中に破線で示した。この膜は圧力 50 mTorr の条件(放電の繰返し時間約 1 分)で 350 回放電することによって得られたもので、膜厚は 350 nm である。図より光学ギャップの値は 1.5 eV であることがわかり、高周波プラズマ CVD による a-C:H 膜特性とは大きな差異は見られない。

図 9 は走査電子顕微鏡写真の例である。コイル中央部で放電管軸に垂直に置いた常温のアルミニウム基板上に 50 mTorr の条件で、200 回放電によって作製したものであり、円状析出パターンの周辺部分の写真である。0.1 μm 程度の微粒子が堆積している。円状パターンの内部では高周波プラズマ CVD 膜と同様に表面が平滑な膜となっていた。前述のようにピンチプラズマ柱は既に析出された膜表面に接触し、膜表面を加熱することになる。その結果、常温基板に成長した膜は部分的なグラファイト化や取り込まれた水素の再放出が行われ、基板をヒータで加熱するのと同じ効果が生じているものと予想される。

高周波放電により常温基板に析出した膜質については Wagner 氏らによる最近の報告があり⁽¹⁵⁾、46 mTorr の圧力では $E_{opt} \sim 3$ eV のポリマー状膜が得られている。また Anderson 氏⁽¹²⁾は 127°C (400 K) の基板温度、0.4~0.8 Torr の条件で $E_{opt} \sim 2.6$ eV の

薄膜を析出しており、これ以下の温度で作製した膜は数時間後に基板より剝離することを報告している。本実験においても高周波方式により常温基板へ析出した膜は基板から剝離し、膜質特性は計測できなかった。他方、パルス電磁誘導プラズマにより常温基板上に析出した膜は基板への付着性が良く、高周波方式で加熱基板へ析出する膜と同程度の光学ギャップ(~ 1.5 eV)を有した。このことは 200°C 以上では熱的に損傷、破壊する材料でも、パルス電磁誘導方式を用いれば、良質のアモルファスカーボン薄膜析出のための基板として採用できることを示している。更に、パルス電磁誘導プラズマによって加熱ガラス基板 (200°C) 上に薄膜を堆積したが (50 mTorr, 300 回放電)、析出した膜は黒色の不均一、まだらな膜であり、基板温度加熱のためにグラファイト化が著しくなったものと思われる。また、この析出物質は基板から容易に剝離し、基板加熱は良質膜生成のためには必ずしも有効でないことがわかった。

4. 結 論

パルス電磁誘導放電法と高周波放電法によってメタンプラズマを生成し、アモルファスカーボン膜を作製する実験を行い次のことが明らかになった。

- (1) 高周波放電では $pd \approx 1$ Torr $\cdot$ cm で最小の絶縁破壊条件になる。H α , H β , H γ を用いた分光測定の結果、高周波放電プラズマの電子温度は本実験条件では 12,300 K $\sim$ 16,000 K の範囲にあることがわかった。
- (2) パルス電磁誘導法によるプラズマは放電初期には高温の非平衡プラズマであるが、それ以後 6,000 K $\sim$ 4,000 K 程度の平衡プラズマになっていることがわかった。
- (3) 高周波方式による析出膜の成長速度は 1.0 $\sim$ 3 nm/min であり、光学ギャップは 1.45 $\sim$ 1.64 eV の範囲にあった。パルス電磁誘導法による膜は常温基板に付着性良く堆積され、その光学ギャップは約 1.5 eV であった。
- (4) パルス電磁誘導方式は、高周波法と比較すると、特定のエネルギー単位の選択的励起、電磁圧縮作用を受けたパルス高エネルギープラズマによる膜表面加熱などの特長を有し、プラズマ材料プロセッシングの新しい方式としての可能性が示された。

最後に、本実験を行うにあたり大学院生 竹下雅信君 (現株式会社日立製作所)、辻公輝技官、伊元友明技官の御協力をいただいた。析出膜の SEM, ラマン分光などの評価について科学技術庁 松本精一郎主任研究官に多大の御助力をいただいた。

また、本研究に対し深い御理解と激励をいただいた大野 稔博士 (日立超 LSI エンジニアリング(株)) に感謝の意を表します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費 (一般研究 C) の援助を受けて行われた。

(昭和 61 年 8 月 25 日受付, 同 61 年 12 月 22 日再受付)

文 献

- (1) H.F. Winters: "Dissociation of methane by electron impact", *J. Appl. Phys.*, **63**, 3462 (1975)
- (2) J.F.M. Aarts, C.I.M. Beenakker & F.J. DeHeer: "Radiation from CH $_4$ and C $_2$ H $_2$ produced by electron impact", *Physica*, **53**, 32 (1971)
- (3) W. Braun, J.R. McNesby & A.M. Bass: "Flash photolysis of methane in the vacuum ultraviolet. II", *J. Chem. Phys.*, **46**, 2071 (1967)
- (4) M. Duval & A. Theroet: "A comparative study of microwave and radiofrequency plasma polymerization of Benzene", *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 581 (1975)
- (5) K. Kobayashi, N. Mutsukura & Y. Machi: "Deposition of hard carbon films by rf glow discharge method", *J. Appl. Phys.*, **59**, 910 (1986)
- (6) M. Sokolowski, A. Sokolowska, B. Gokieli, A. Michalski, A. Rusek & Z. Romanowski: "Reactive pulse plasma crystallization of diamond and diamond-like carbon", *J. Crystal Growth*, **47**, 421 (1979)
- (7) M. Sokolowski: "Influence of the pulse plasma chemical content on the crystallization of diamond under conditions of its thermodynamic instability", *ibid.*, **54**, 519 (1981)
- (8) G.I. Babat: "Electrodeless discharges and some allied problems", *J. Inst. Elect. Engrs. (London)*, **94**, 27 (1947)
- (9) S.V. Dresvin: "Physics and Technology of Low-Temperature Plasmas" (Iowa State University, Ames, Iowa, 1977), p. 56.
- (10) A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt & P. Koidl: "rf-plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties, and application", *J. Appl. Phys.*, **54**, 4590 (1983)
- (11) B. Dischler, A. Bubenzer & P. Koidl: "Hard carbon coating with optical absorption", *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 636 (1983)
- (12) D.A. Anderson: "The electrical and optical properties of amorphous carbon prepared by the glow discharge technique", *Philosophical Magazine*, **35**, 17 (1977)
- (13) J.M. Mackowski, R. Pignard, N. Vedovotto, P. Robert, & A. Donnadiou: "Amorphous diamond-like carbon films: Effect of deposition rate on optical and mechanical properties", *J. Non-Cryst. Solids* **77-78**, 837 (1985)
- (14) K. Ebihara: "Radical electromagnetic energy flow and plasma heating power for theta pinch discharges", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 958 (1980)
- (15) J. Wagner and P. Lautenschlager: "Hard amorphous carbon studied by ellipsometry and photoluminescence", *J. Appl. Phys.*, **59**, 2044 (1986)