ECR 型プラズマ CVD 法により合成された炭素薄膜の 表面組織とプラズマ発光スペクトル強度

丸山一典・鎌田喜一郎・井上 亨・田辺伊佐雄

長岡技術科学大学化学系, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1

Emission Spectra and Morphology of Carbon Films by ECR Plasma CVD

Kazunori MARUYAMA, Kiichiro KAMATA, Tohru INOUE and Isao TANABE

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 940-21

[Received March 19, 1991; Accepted April 19, 1991]

This paper is concerned with the relationships between the morphology of carbon films and the intensity of emission spectra in ECR plasma CVD of the system $\text{CH}_4\text{-H}_2$. A sample holder was connected in series to DC bias and it was negative to the apparatus. The application of negative bias caused an abrupt increase in emission intensity at about -100 V bias. At the same time, smooth and flat carbon films were formed. The abrupt increase in emission spectra intensity was caused by the cooperative effects between DC and ECR powers. The formation of flat and smooth surface was attributed to the abrupt increase in plasma density which gives high speed ions, molecules and electrons. They might prevent the formation of secondary particles through aggregation of primary particles and/or enhance the peening effect on the substrate.

Key-words: ECR plasma CVD, Amorphous carbon films, Emission spectra intensity, Surface morphology

1. 緒 言

ECR 型プラズマ CVD 法の特徴は、反応ガスのイオン化効率が高いことで、低い基板温度でも硬度の高い良質なアモルファスシリコン膜¹⁾やアモルファス炭素膜²⁾を作製できる。更に RF 電源とは独立に基板に対して直流バイアスを印加すると、生成膜の硬度が向上するとともに表面組織形態も緻密で滑らかな平面性の良い膜が得られる^{3), 4)}。

薄膜生成の機構を解明する手段として、プラズマ中に生成した原子や分子の種類や量を検討するためにプラズマ発光分光分析が行われている^{2), 5), 6)}。本研究では、プラズマの発光スペクトル強度と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察による表面組織形態に相関関係のあることを見いだしたので報告する。

2. 実 験

図 1 に ECR 型プラズマ CVD 装置を含む測定装置の概略図を示す。プラズマ中の発光種の分光分析には、SMA 検出器 (Princeton Instruments Inc., IRY-700 N/RB), SMA 分光器 (同, HR-320), コントローラ (同, ST-110) からなる OSMA (Optical Spectrometric Multichannel Analyzer) 装置を用いた。プラズマの生成条件は、先に報告した炭素

膜の合成条件と同様で³⁾, ガラス基板温度 200°C , マイクロ波 (MW) 出力 $100\sim 500\text{ W}$, メタンガス流量 $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 水素ガス流量 $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 全ガス圧 $3\times 10^{-4}\text{ Torr}$ で行った。DC バイアス電圧は基板が負になるように印加した。

3. 結果及び考察

図 2 はマイクロ波出力が 300 W , バイアス電圧 (V_B) が 0 V 及び -150 V の場合の発光スペクトルパターンである。通常 RF 型プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素膜生成における発光スペクトル⁵⁾と同様に, H ラジカル, CH ラジカル, H_2 分子に基づく発光ピークが認められる。

図 3 は, 図 2 の $\text{H}\alpha$ と CH に基づく発光ピークの高さとバイアス電圧の関係を示したもので, CH_4 と H_2 が共存する場合には $V_B=0\sim -90\text{ V}$ の範囲で発光強度はわずかに弱くなる。しかし, V_B が -100 V を越えると, 全体の発光強度が急激に強くなる。 H_2 のみが系内に存在する場合は, 図 3 に示すように V_B の増加につれて全体の発光強度はわずかに増加するだけなので, H_2 及び CH の発光ピーク強度の急激な増加は, CH_4 から CH, H, H_2 への解離が急速に促進されることを意味している。プラズマ CVD による硬質炭素膜の合成では, プラズマの発生手段として直流 (DC) 放電⁷⁾, 高周波 (RF) 放電⁸⁾, マイクロ波 (MW) 放電⁹⁾などの種々の形態の放電プラズマが用いられている。直流 (DC) のみによる放電には通常, 数キロボルトの印加電圧が必要であるが, 今回の場合は ECR 効果と

Fig. 1. Experimental apparatus for the emission spectra measurements.
A: ECR plasma CVD apparatus, B: Spectrometer, C: Detector, D: Controller, E: Console, F: Quarts glass window, G: Glass fiber.

Fig. 2. Observed emission spectra of plasma in ECR plasma CVD: Bias voltages were -150 (a) and 0 (b) V. Flow rates of CH_4 and H_2 were $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ and $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. MW power was 300 W .

Fig. 3. Relationships among bias voltage, deposition rate (●) and peak height of emission spectra: $\text{H}\alpha$ (○) and CH (△) for flow rates of $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (CH_4) and $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (H_2); $\text{H}\alpha$ (□) for flow rate of $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (H_2). MW power was 300 W .

DC の効果が同時に加わっており、相乗効果によりわずかな DC バイアス電圧の印加により急激に放電が促進されたものと考えられる。

種々のバイアス電圧で作製した場合の炭素膜析出速度及び硬度は、先に報告したように³⁾バイアス電圧の増加に対して単調に増加し、図 3 に示すように CH などの発光強度の急激な変化に対応した変化は認められない。一方、生成膜の表面組織形態は、図 4 に示す SEM 写真から V_B が -100 V 以下では半球状の粗大粒を持つ粗い表面が観測され、 V_B が -150 V 以上では表面形状は微細化し非常に滑

Fig. 4. SEM photographs of carbon films on glass substrates at 200°C . MW power was 300 W and bias voltages were -100 (a) and -150 (b) V.

Fig. 5. Relationships between bias voltage and peak height of $\text{H}\alpha$ (○) and CH (●) in plasma emission spectra. Flow rates of CH_4 and H_2 were $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ and $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. Additional bias voltage was not applied.

らかになっていることが分かる。この変化は、析出速度や硬度のバイアス依存性とは異なり、印加バイアス変化に伴うプラズマの発光強度の急激な変化に対応している。

先に、一般的に気相法により析出される薄膜では気相中でまず 10 nm 前後の 1 次粒子が生成し、ついでこれらが凝集して数百 nm 以上の 2 次粒子が生成していることを示した^{10)~13)}。今回の場合も、プラズマ気流中で生成した 1 次粒子が凝集により成長しながら基板上に到達するものと考えられる。プラズマ濃度が上昇した場合、生成した 1 次粒子はプラズマ中のラジカル、イオン、高速電子などの衝撃をより激しく受けるため 2 次粒子の成長が阻害されるものと予想される。このため析出速度は極端な増加を示さない。また、各種プラズマ生成種の基板上での peening 効果¹⁴⁾が顕著になり滑らかな表面が形成されたとも考えられる。

図 5 は、マイクロ波出力と発光スペクトルにおける $\text{H}\alpha$

Fig. 6. SEM photographs of carbon films on glass substrates at 200°C. MW powers were 100(a) and 500(b) W. Bias voltage was -100 V.

と CH に基づく発光ピークの高さの関係を示したものである。このときの付加バイアス電圧は 0 V で、マイクロ波出力が増加するにつれて $H\alpha$, $H\beta$, CH, H_2 の各ピーク強度が急激に増加している。発光スペクトル強度の急激な上昇が観測されれば、そのとき得られる炭素膜は平滑な表面組織を持つと予想される。事実、図 6 の SEM 写真から分かるように、マイクロ波出力が 300 W 以下では球状の凹凸を持つ表面が観測されるのに対し、500 W では緻密で滑らかな膜の生成が確認された。

4. 結 論

ECR 型プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素膜の合成において、直流バイアスあるいはマイクロ波出力のいずれを変化させた場合でも、プラズマの発光強度が急激に

増大し、ある閾値を越えると生成炭素膜の表面組織が微細化し滑らかになることが分かった。

謝 辞 本研究の一部は平成 2 年度日本板硝子材料工学助成会からの援助により行われた。

文 献

- 1) K. Kobayashi, M. Hayama, S. Kawamoto and H. Miki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 202-08 (1987).
- 2) P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum*, **52&53**, 41-70 (1989).
- 3) K. Kamata, T. Inoue, K. Maruyama and I. Tanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1203-05 (1990).
- 4) I. Nagai, A. Ishitani and H. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **67**, 2890-93 (1990).
- 5) K. Kobayashi, N. Matsukura and Y. Machi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 910-12 (1986).
- 6) Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita and S. Matuda, *J. Mater. Sci.*, **23**, 842-46 (1988).
- 7) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 437-38 (1987).
- 8) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106-12 (1982).
- 9) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642-44 (1983).
- 10) 鎌田喜一郎, 細野洋司, 山下 努, 窯協, **94**, 910-12 (1986).
- 11) K. Kamata, K. Maruyama, S. Amano and H. Fukazawa, *J. Mater. Sci.*, **17**, 316-19 (1990).
- 12) 鎌田喜一郎, 天野成基, 深沢博之, 丸山一典, 田辺伊佐雄, セラミックス論文誌, **97**, 1534-36 (1989).
- 13) 日本セラミックス協会, 投稿準備中.
- 14) 日本学術振興会薄膜131委員会編, “薄膜ハンドブック”, オーム社 (1983) p. 338.