HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 室温・低周波 (50Hz) プラズマCVD法によるアモルファスカーボン膜の作成と評価 |
| Author(s) | 下妻, 光夫; 田頭, 博昭 |
| Citation | 北海道大学医療技術短期大学部紀要, 1, 73-83 |
| Issue Date | 1988-10 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/37493 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 1_73-84.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 室温・低周波（50Hz）プラズマＣＶＤ法による アモルファスカーボン膜の作成と評価

下妻　光夫，田頭　博昭*

# Characteristics of Amorphous Carbon Thin Film by Room Temperature Low Frequency (50Hz) Plasma CVD

Mitsuo Shimozuma and Hiroaki Tagashira*

**Abstract**

This paper reports the deposition of carbon thin films at room temperature using a low frequency (50Hz) plasma CVD using methane and hydrogen mixtures. Refractive index, resistivity and breakdown field strength of the deposited carbon films with 50Hz plasma CVD were respectively about 2.4, above $10^{14}\,\Omega$cm and above $10^{6}\,Vcm^{-1}$, which are comparable to those of diamond. It was found that the high quality carbon thin films could be deposited at room temperature by the 50Hz plasma CVD. The light emission spectrum from the methane and hydrogen mixture plasma with 50Hz was measured. The light emission from excited hydrogen molecules was the major emission, and the light emission lines from excited and ionic C atom and CH molecule were observed. The emission intensity from the C neutral atom was comparable with that from the C ion atom. The properties of the deposited carbon film were discussed from analysis of IR, Raman, Auger and ESCA. From the results, it appears that the deposited film was hydrogeneted amorphous carbon (a-C:H). It may be concluded that the plasma condition of 50Hz suits deposition of amorphous carbon film on substrate at room temperature.

北海道大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科

*北海道大学工学部電気工学科

Department of Radiological Technology, College of Medical Technology, Hokkaido University

*Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

## 和文要旨

室温状態（基板非加熱）で，平行平板電極間に50Hz電界を印加し，$CH_4$と$H_2$の混合ガスプラズマを立て，そのプラズマの性質を調べ，更に基板上にカーボン薄膜の堆積を行い，以下の結果を得た。$CH_4+H_2$（7：350sccm）混合ガスのプラズマ発光スペクトルは，$CH^*$からの発光が，2％の$CH_4$にもかかわらず明らかに認められ，プラズマ中で効率よく$CH_4$が分解されていることを確認した。また，Hαの発光が強いことも観測された。非加熱50Hz低周波プラズマＣＶＤ法によるカーボン膜は，高周波基板加熱プラズマＣＶＤ法で成膜されたものと同様な特性を示した。大面積基板上（4インチφＳｉ）に均一な膜厚堆積ができた。オージェ電子分光分析，赤外吸収スペクトル，ＥＳＣＡ，ラマン分光分析により堆積膜を評価し，$Sp^3$と$Sp^2$結合の両方が混在するアモルファスなカーボン薄膜であることが明らかとなった。


## 1．まえがき

最近，集積回路は，ますます極微構造化され高密度化の要求に拍車がかけられている。これに答えるべく適切な電子材料が研究開発され，更にサブミクロンオーダスケールでの素子構造プロセスも同時に開発がなされている。この電子素子製作分野における最近のプロセス技術に，プラズマドライプロセス[1]があり，これが実用化しなければ現在の高密度集積回路素子（ＬＳＩ，ＶＬＳＩなど）は，なかったと言われている。これは，電子素子材料を含む化合物ガスなどをプラズマ中の電子やイオンの持つエネルギーで分解させ，その分解成生物（例えば，単原子，反応性化合物など）を目的物（Ｓｉ，ＧａＡｓなど）上にオングストローム（Å）オーダで堆積させて薄膜生成するもの，またこの反応性物質と目的物との反応により表面クリーニングやパターンエッチングなどを行わせるものである。これらは，プラズマＣＶＤ（Plasma Chemical Vapor Deposition；ＰＣＶＤ）やプラズマエッチング（Plasma Etching）と言われ，高周波ＲＦ（Radio Frequency; 13.56 MHz）電界を用い，容量性あるいは誘導性結合法によりガスに電力を注入し，プラズマを発生させ，目的の作用を行わせようとするのが一般的である。

この薄膜製作行程で作られる材料の中で，最近期待されている新素材の一つとして，ダイヤモンドライクカーボン薄膜がある[2]。これは，その持つ多くの優れた性質，例えば熱拡散係数・誘電率が大きい，硬度・耐熱性が高い，放射線ダメージが少ないなど，集積回路構成材料として最適と考えられる。特に，極微構造化された高密度集積回路における素子内発生熱の高効率処理の可能な材料として，また宇宙電子装置や放射線電子装置などの材料としても考えられている。このカーボン薄膜は，炭化水素系材料（メタン，エタンなど）を使って高温プラズマＣＶＤ法などにより作製される。しかし，これらの作製法では堆積基板を800℃以上に加熱しなければ良質な膜が得られないようで，この高温度条件では，電子素子プロセスに事実上適用が不可能である。また，低温プロセスとしてＥＣＲやマイクロ波プラズマＣＶＤ，エキシマー光励起ＣＶＤなどが使われるが，この形成温度でもほぼ300℃程度が下限であり，現在では更に低温化，かつ薄膜の良質化の達成が要求されている。

筆者らは，基板非加熱で，50Hz低周波電界による$SiH_4$と$N_2$混合ガスプラズマＣＶＤ法により，電子素子の最終保護膜やゲート絶縁膜などに使われるシリコン窒化膜（$Si_3N_4$）を作成し，従来法である高温高周波プラズマＣＶＤ法で得られるものよりも良質な薄膜作製が可能であることを見いだし，これまでに発表して来た[3]。この50Hzプラズマ ＣＶＤ法をカーボン薄膜作成に適用し，この基板非加熱低温プロセスにおいてカーボン薄膜を作成し，集積回路素子に熱的ダメージを与えず，良質な膜を得ることができた。これは，

プロセスの低温化（100℃以下）そして膜質向上に対して１つの解決を与えるものと考えられ，研究結果をここに報告する。

## ２．50Hz低周波プラズマＣＶＤ

従来法による基板加熱ＲＦプラズマＣＶＤ法では，高周波電源とマッチング回路が必要であり，取扱が容易ではなく，価格の面でも非常に高価である。更に，最近では，種々の要求からマイクロ波や，ＥＣＲ（Electron Cyclotron Resonance）によるプラズマＣＶＤ法が使われるようになってきており，ますます装置が複雑化大型化する傾向にある。本質的に，このような装置が多くの場合に必要であるのか疑問である。しかし，この点についての研究報告はないようである。筆者らは，現在まで，この点に関して一つの解決を与えるＣＶＤ法として，50Hz商用周波を用いた低周波ＰＣＶＤ法を提唱してきた[4]。この方法は，複雑な回路の要らない，商用周波電圧をプラズマの発生が可能な電圧にまで昇圧できるトランスと，プラズマ電流を制御する回路があればよく，非常に安価で取扱の容易な装置，方法である。ここで，問題となるのは，低周波プラズマを必要な場所に安定に発生させることができるかである。特に，薄膜堆積において，絶縁性の薄膜の場合には安定にプラズマが立たなくなるとする考えが，現在の常識とされている[5]。しかし，筆者らはこれまでの研究結果からは，50Hz低周波プラズマであっても，広い面積に安定に定常的に発生させることが可能であることを明らかにしてきた[4]。この矛盾に理論的に定量的に明確に答えることは難しいが，定性的には，今までの研究でほぼ明らかにしてきた[3),4)]。

まず，第一は，ＰＣＶＤにおいて使われるガスは，ほとんどシラン系，メタン系，フレオン系と，プラズマ中において解離性の高い材料ガスであり，それを促進するためのバッファガス（Ａｒ，Ｈｅ，$H_2$など）が加えられている。このバッファーガスの励起分子原子の持つエネルギーは，分解させるべき材料ガスの解離過程が起り得る最低エネルギーより高く，このため電子による材料ガスの分解だけでなく，例えば

$$H_2 + e \rightarrow H_2^* + e$$
$$H_2^* + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_4^*$$
$$CH_4^* \rightarrow CH + H_2 + H$$

のようにバッファーガスの励起原子分子などにおいても分解が促進される。しかし，この過程がおこることで，バッファーガスの励起原子の密度が抑えられ，この励起原子からの光子の放出量や，準安定励起原子の密度が低下する。このことは，これら光子や準安定励起原子が，電極（金属）面へ衝突し，電子放出させる二次電離作用が低下し，電極面の仕事関数の低い一部の場所からの過密な電子放出を抑えることとなり，揺らぎない，均一な安定プラズマが発生するものと考えられる。

第二に，ガス分解による分解生成物が電極面上に薄膜堆積することで，金属面に比べて仕事関数が増加し，結果として更に二次電子放出を抑えることになる。このため，プラズマを持続させるための電子が電極から多く供給されず，わずかな二次電子のガス中での電離倍増によりプラズマが維持されることになり，結果として電極状態に左右されず均一なプラズマが，広い領域に発生できることになると考えられる。このことに関し，$CH_4$の放電破壊後，また$H_2$や$N_2$に少量の$CH_4$を混合すると二次電離係数が急激に減少することを筆者らが以前に報告している[6]。

第三に，電極上の堆積絶縁物にイオンなどの電荷の蓄積が起り，薄膜が高電界破壊を起し，その破壊部分からの高密度電子放出により，不安定なプラズマの発生が起る可能性が出てくる。この点について，考察を行うと，絶縁物と思われる堆積物は，プラズマ中においても絶縁物であるか，が問題となる。ＣＶＤの混合ガスプラズマの発光スペクトルを測定すると，高エネルギー光子が存在することが確認される。例えば，本研究で用いている$CH_4 + H_2$混合ガスのプラズマ発光特性（図

3）から2000～3000Åの範囲に強い$H_2^*$のブロードな紫外線の発光がある。この光子のエネルギーは約６～４eVと高く，薄膜物質の光学ギャップが６eV以下であるなら（ＲＦプラズマＣＶＤによる堆積カーボン膜の光学ギャップは，高い報告値で3.5eV），導電率の増加が十分期待できることとなり，導電性物質として扱うことが出来る。そのため薄膜の電荷蓄積が起らず，膜破壊が発生せず，ピンホールのない，暗状態で破壊電界の高い，良質な薄膜が堆積されることになると考えることが出来る。この実験的実証として，シリコン窒化膜（絶縁性薄膜；光学ギャップ＝６eV）への水素放電管による紫外線照射により導電率の増加が起る現象が確認されている[3]。

更に，一般的なＲＦプラズマＣＶＤ法と本50Hz低周波プラズマＣＶＤ法の大きな違いは，プラズマ中での荷電粒子の振舞にあると思われる。イオンや電子が外部電界によりドリフトさせられるが，周波数が高くなるとイオンは電界に追従できなくなり電極間に捕捉されることになる。例えば，ＰＣＶＤの実験条件でのイオン捕捉は，ほぼ数十KHzである。このためＲＦプラズマ中では電子のみが電極間を走行し，電極へのイオンの射突がわずかとなる。従って，ＰＣＶＤ薄膜へのイオンダメージが抑えられると言われている。これに比べ低周波プラズマ中では，イオンも電子も十分に電極間をドリフトすることができるため，薄膜堆積物へのイオンの射突によるダメージが大きく，これが問題となる。しかし，この点について50Hzプラズマ ＣＶＤ法を考えると，後で述べるが注入電力がＲＦＰＣＶＤに比べ極端に少ないにもかかわらず同一な堆積率が取れるため，プラズマ電流密度を抑え極力イオンの射突を減少させる堆積が可能である。この証明として，これまでの実験でシリコン窒化膜の50Hzプラズマ ＣＶＤ法による堆積で，薄膜と基板の界面準位密度や固定電荷密度を測定した結果がそれぞれ，ほぼ$10^{10}cm^{-2}eV^{-1}$，$10^{10}cm^{-2}$のオーダであって，非常に低いことが明らかとなっている[4]。

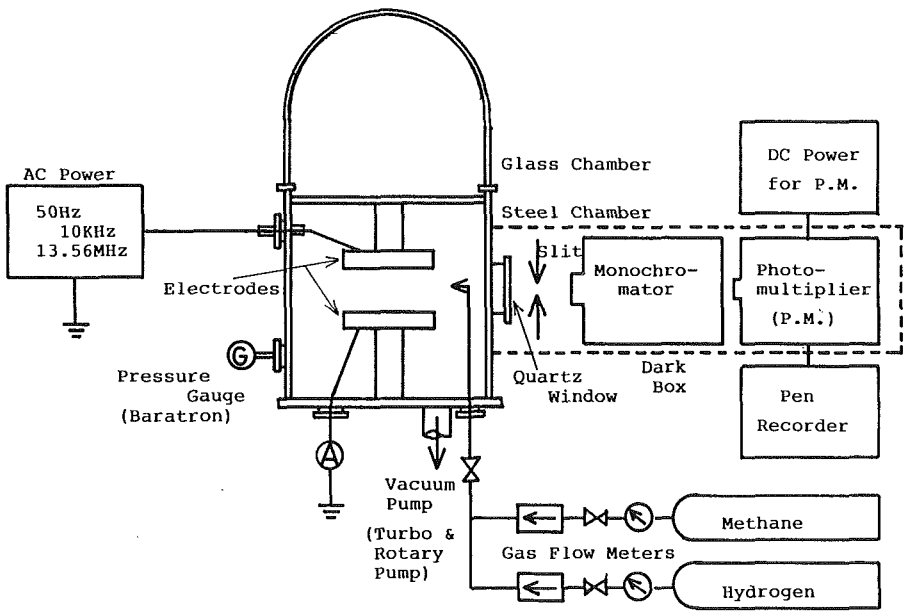


図１　50Hz低周波プラズマCVD装置全系

## 3．実験装置およびカーボン薄膜の堆積方法

50Hzプラズマ ＣＶＤ装置全系を図１に示す。プラズマリアクターは，直径30cm，高さ30cmの円筒形ステンレス製と直径30cm高さ40cmのガラスベルジャとからなっている。このプラズマリアクターは，ターボ分子ポンプとロータリーポンプにより，$5\times10^{-7}$Torrまで真空引きすることができ，また真空漏れ率が，$1\times10^{-5}$Torr／minである。また，このポンプ系により拡散ポンプのようなオイルベーパーによる試料ガスの汚染が抑えられる。これらのことから，実験中のガス純度が大きく低下することは無いと考えられる。電極は，直径12cmステンレス製で平板である。ギャップ長２cmの平行平板電極の上側電極より50Hz電圧を印加して低気圧プラズマを発生させ，下側接地電極上に設置されたＳｉ基板上にカーボン膜の堆積を行わせる。材料ガスは，$CH_4$及び$H_2$で，それぞれのガス純度が，99.99%，99.99999%である。全ガス圧は，バラトロン気圧計で測定した。これらのガス流量比$CH_4$：$H_2$＝（４～７）：（300～350）sccm，全圧1.0～1.5Torr，放電電流３～10mA（電流密度；2.5～8.9μA／cm²）を，一定として堆積を行った。流量設定は，フローメーターにより行った。また，プラズマの状態は，プラズマ中の発光を石英窓を通してモノクロメータで分光分析し，高帯域高感度光電子増倍管（ Hamamatu R-955, 2000-8000Å）で発光強度および発光スペクトルの観測を行うことで診断した[7]。薄膜の膜厚測定は，干渉顕微鏡とエリプソメータにより，また屈折率の測定は，エリプソヘメータで行った。抵抗率，破壊電界強度は，電圧電流特性を直流安定化電源と振動容量型エレクトロメータにより暗状態で測定した。

堆積方法は，プラズマリアクターを真空ポンプで$10^{-6}$ Torr以下に真空引きし，材料ガスをそれぞれのガスフローメータにより合わせ，全圧をバ

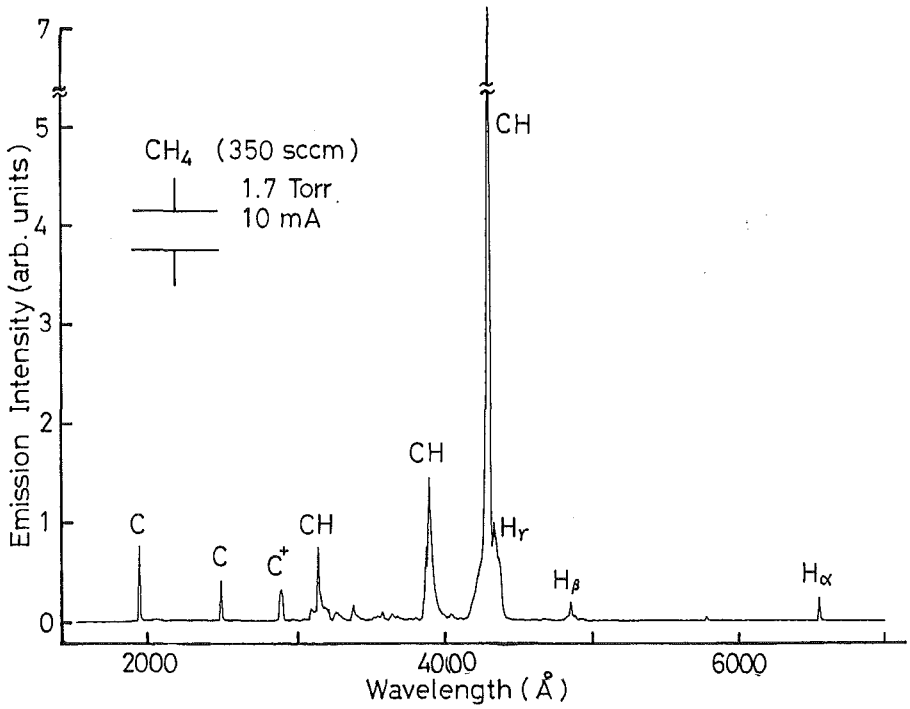


図２　$CH_4$単ガスのプラズマ発光スペクトル

ラトロン気圧計で観測しながら実験条件に設定する。次に，50Hz商用周波数電源（100v）から昇圧トランス（１：５）により高電圧を得て電極に印加し，電極間にプラズマを立てて材料ガスを分解し，目的基板上に堆積させる。堆積された薄膜の特性を，種々の分析法で試験する。

## ４．実験結果と考察

### ４.１　$CH_4+H_2$混合ガスのプラズマ発光特性

低周波50Hzプラズマ ＣＶＤ法におけるカーボン薄膜堆積においてプラズマ中におけるガス分子原子の情報を知らなければならない。一般的には，質量分析装置によるガス成分分析や分光器による発光分析などによりプラズマ分解生成物が観測される。しかし，質量分析装置からの情報は，プラズマ中のガスを取り込み分析するため，分析管へ到達するまでの時間内で，活性種は反応し変化することが考えられ，プラズマ内で起こっている現象を忠実に反映しきれない。従って，ここでは，プラズマを乱さず非接触で測定ができる発光スペクトルとその強度測定により分解生成物を観測しようと試みた。まず，$CH_4$単ガスのプラズマ発光スペクトルを約2000～7000Åの範囲で観測すると，図２のように$CH^*$，$C^*$，$C^{+*}$，$H^*$からのＨ$\alpha$，Ｈ$\beta$，Ｈ$\gamma$の発光が得られた。最強発光は，ＣＨ（$A^2\Delta\rightarrow X^2\Pi$，4308Å）で他に比べ非常に大きい。また$C^{+*}$の発光が$C^*$の発光と比べほぼ同じ強度であることを考えると，このプラズマは，高エネルギー電子を多く持っているものと推定できる。これらの結果から，$CH_4$の分解生成物中に低次の活性種が存在していることがわかる。ここで$CH_4^*$励起分子からの発光が観測されないのは，$CH_4^*$励起分子の寿命が短く，直ちに励起解離するためである。励起解離エネルギーは，約10eV以上であり，

$$CH_4+e\rightarrow CH_4^*+e\rightarrow CH\ (X^2\Pi)+H_2+H+e \quad (1)$$
$$CH_4+e\rightarrow CH_4^*+e\rightarrow CH^*\ (A^2\Delta)$$

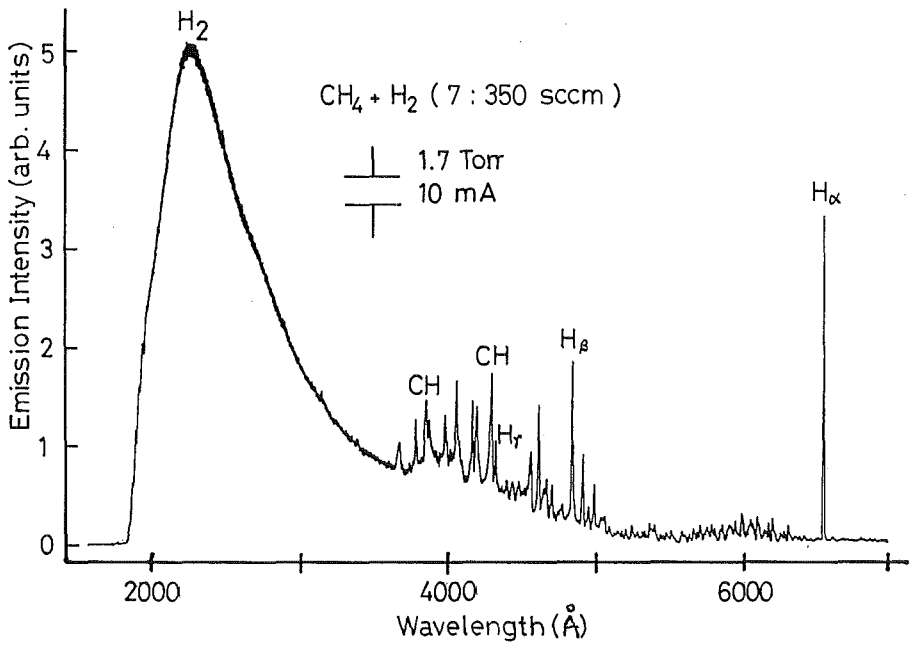


図３　$CH_4+H_2$混合ガス($CH_4:H_2=7:350$sccm)のプラズマ発光スペクトル

$+H_2+H+e$　　(2)

（1）（2）それぞれの発生限界エネルギーは，約9，12eVと言われ[8]，またC*，H*からの発光も観察されている。このことから，プラズマ中に高エネルギー電子が多いのではないかと思われる。この他，高次の生成ラジカル$CH_2$，$CH_3$については，これらが非発光種であるため，この測定法によりデータを得ることができない。次に，$CH_4+H_2$混合ガス（$CH_4$：$H_2$＝7：350sccm）のプラズマ発光スペクトルを図3に示すと2000～3000Åに非常に強い$H_2$*の紫外光が観測される。このためにC*，$C^{++}$からの発光がそれに埋もれ確認が出来ないが，図2から考えて存在すると思われる。また，$CH_4$からの発光は，たかだか2％の$CH_4$にもかかわらず明らかに認められ，この混合ガスプラズマ中で効率よく$CH_4$が分解されていることを示している。また，$CH_4$と$H_2$から分解されるH*からのHα，Hβ，Hγの発光も認められ，特にHαの発光が強く出ている。

### 4.2　プラズマＣＶＤ法によるカーボン薄膜の堆積

低周波50Hzプラズマ ＣＶＤ法によるカーボン薄膜の堆積実験の条件は，平行平板電極系で電極間隔が2㎝であり，全ガス圧を1.0～1.5Torr に選び行った。この気圧は，一般的な高周波ＲＦプラズマＣＶＤ法によるものより高いが，この設定は今までに筆者らがシリコン窒化膜堆積時に見出した最適気圧条件と同じである[3),4)]。また，プラズマ電流は，3～10mAと低く，これから算出される入力注入電力は，わずか1.5W前後である。これも，一般的な製法から外れ1／100程度と小さいものである。今までのシリコン窒化膜堆積時における堆積率から考えて，低周波50Hzプラズマ ＣＶＤ法は電力効率が非常に高い製法と言える[3)]。堆積基板（Ｓｉ）は，非加熱のため室温に近い温度が保たれているものと思われる。ただし，堆積薄膜表面は，イオンなどの射突によって温度上昇していると考えられる。

表1　50Hz低調波プラズマCVDで堆積されたカーボン膜の諸特性

| 50HzPCVD カーボン薄膜 | 天然ダイヤモンド |
|---|---|
| 抵　抗　率：$10^{14}\Omega$cm以上 | $10^{13}$～$10^{18}\Omega$cm |
| 破壊電界強度：$10^6$V／cm以上 | |
| 屈　折　率：2.4 | 2.4 |
| 色　：無色，干渉色 | 無色 |
| 表面　状態：鏡面 | |
| ：700℃アニールによるクラック発生なし | |

### 4.3　カーボン薄膜の膜質評価

以上の堆積条件によって得られたカーボン薄膜の電気的・光学的特性を，比較のため天然ダイヤモンドのデータと共に表1に示す。屈折率ｎ＝2.4，抵抗率$\rho=10^{14}\Omega$cm以上，薄膜破壊電界強度$V_d=10^6$V／ cm以上と言う電気的に高い絶縁性を示しており，更に堆積膜が無色透明で干渉色を見せている良質な薄膜である。一般的な製法（基板加熱高周波プラズマＣＶＤなど）では灰色または褐色をしており，$CH_4$の高次の分解生成物や不純物が多く含まれているものと思われる。これらの実験結果として得られたカーボン薄膜は，天然ダイヤモンドとほぼ同じ電気的，物理的，光学的な特性を有しているものと考えられる。また，カーボン薄膜の膜厚面内分布を測定すると，4インチＳｉウエハー外周辺約5㎜を除き，均一な膜厚であることが認められた。

オージュ電子分光分析の結果を図4に示す。炭素のスペクトルのみが認められ，そのプロファイルを見ると，258eVに最大ピークがある。また，図中にＡｒイオンスパッタを1，2，3時間行ったスペクトルも示す。このことから，薄膜の結晶構造が，グラファイト的な物ではなくダイヤモンドライクなものであると思われる[9)]。

赤外吸収スペクトルを図5に示す。この図から得られる結果では，2900$cm^{-1}$近辺に吸収が認め

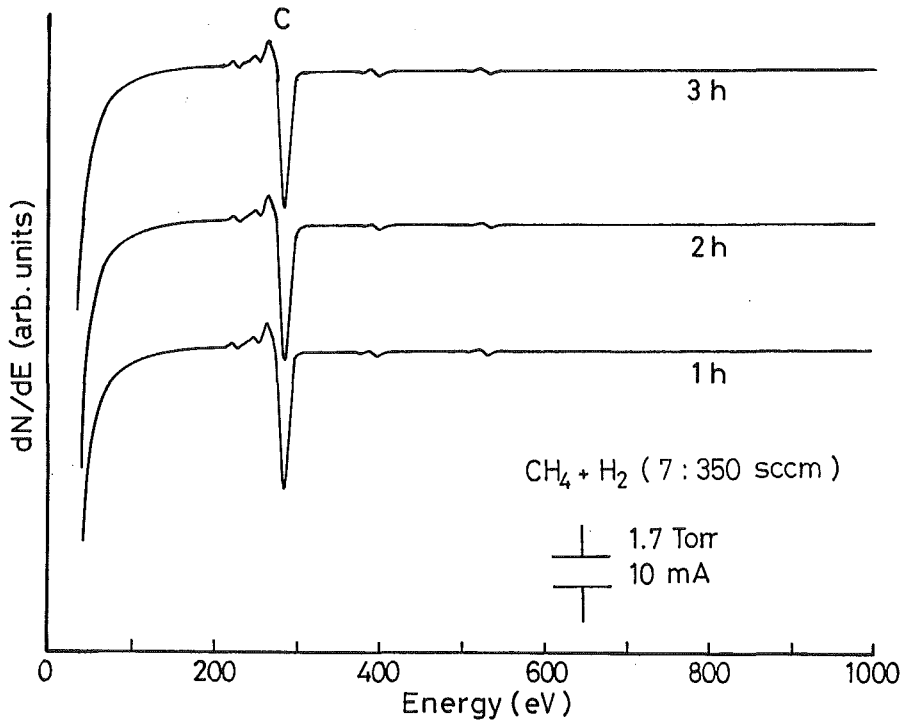


図４　堆積カーボン膜のオージェ電子分光スペクトル

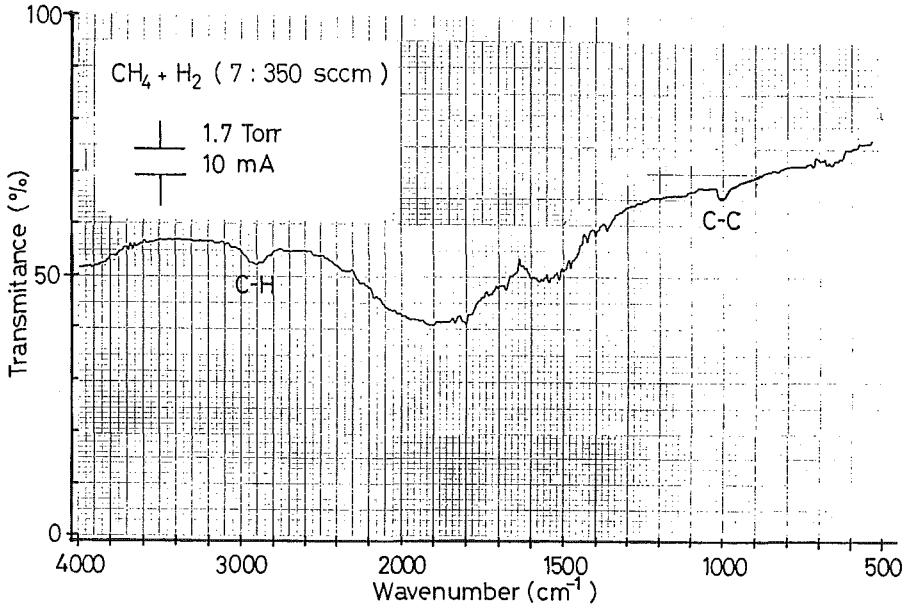


図５　堆積カーボン膜の赤外吸収スペクトル

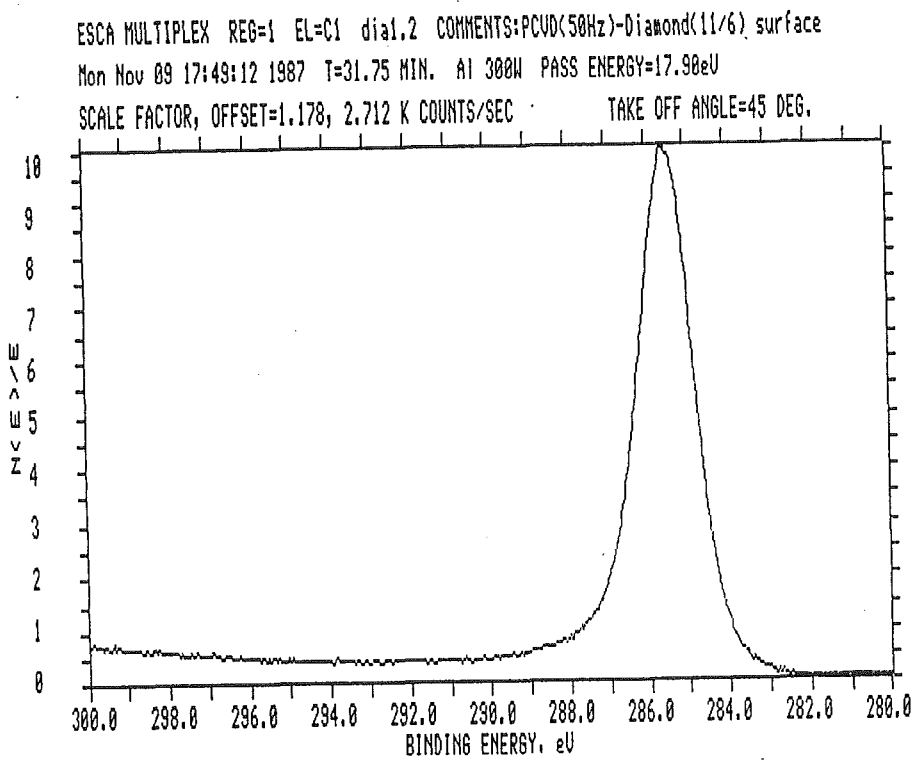


図６　堆積カーボン膜のESCAスペクトル

られ，これがＳＰ$^3$のＣ－Ｈ，Ｃ－Ｈ$_2$結合のものでダイヤモンド構造を持っていることが考えられる。なお，グラファイト構造であると3050cm$^{-1}$にＳＰ$^2$の吸収が見られるはずである。1000cm$^{-1}$に吸収が見られるのは，Ｃ－Ｃの単結合伸縮振動によるものではないかと考えられ，また1300～1800cm$^{-1}$に小さな吸収が多数見られるのは，水の吸収であろうと思われる。

更に，このカーボン膜を，ＥＳＣＡにより観測し，その結果を図６に示す。ダイヤモンドの結合エネルギーは，287eVであり，グラファイトは，284eVとされている。本実験での薄膜の結合エネルギーはこれらの中間に位置しており，図からわかるように285.5eVに急峻なピークを持っている。これは，炭化水素の結合エネルギーが出ているものと思われる[8]。

ラマン分光特性の観測結果を，図７に示す。約1520cm$^{-1}$にピークを持ち，1200～1400cm$^{-1}$に肩を持つスペクトル特性である。ダイヤモンドとグラファイトのラマンスペクトル特性がそれぞれ，1333と1600cm$^{-1}$にピークを持つことが知られており，50HzプラズマＣＶＤ法によるカーボン薄膜の内部結合がＳＰ$^3$とＳＰ$^2$結合の両方が混在するアモルファスなカーボン薄膜であることが明らかである。これは，一般的なＲＦプラズマＣＶＤ等で基板温度が200～300℃において堆積される硬質アモルファスカーボン膜の特性と非常によく一致している。現在までの研究報告によれば，ＲＦＰＣＶＤで得られるカーボン薄膜は，堆積時において1333cm$^{-1}$にピークを持たず，アニーリングすることにより（500～600℃）このピークが著しくなってくることが報告されており[10]，本実験の基板非加熱50HzプラズマＣＶＤ法による薄膜も図７のようなプロファイルが加熱することで変化してい

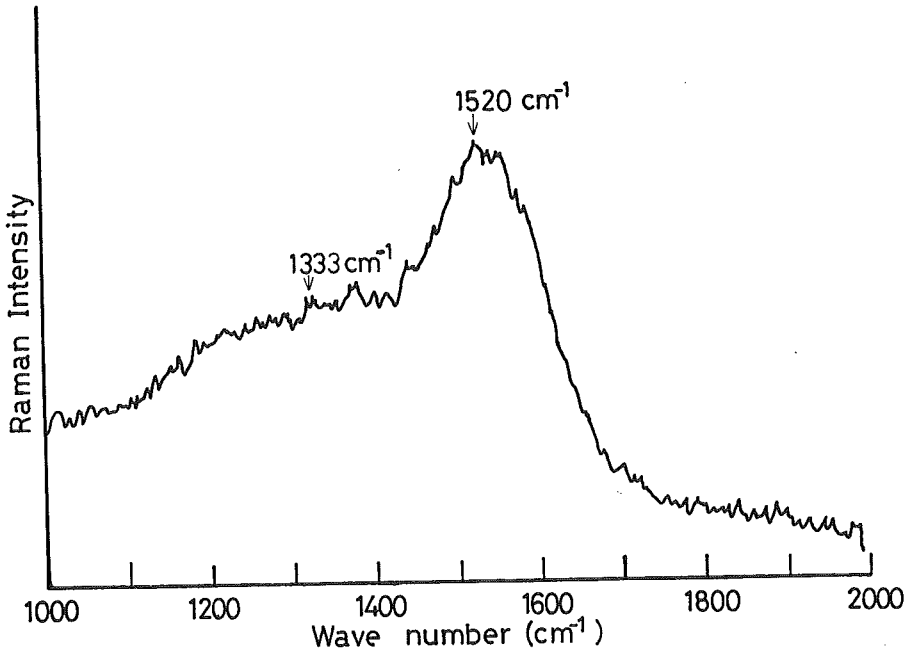


図7　堆積カーボン膜のラマン分光スペクトル

くものと考えられる。

これらの種々な特性や分析結果をもとに考えると，基板非加熱50Hz低周波プラズマＣＶＤ法においてアモルファスカーボン薄膜が生成できることが明らかとなった。

## 5．まとめ

最近の集積回路に新材料の研究開発がなされており，これらの材料の中で，期待されている新素材の一つとして，ダイヤモンドライクカーボン薄膜がある。これは，多くの優れた性質を持ち，極微構造化された高密度集積回路における素子内発生熱の効率処理の可能な材料として，また宇宙電子装置や放射線電子装置などの材料としても考えられている。このカーボン薄膜は，炭化水素系材料（メタン，エタンなど）を使って800℃の高温プラズマＣＶＤ法より作製される。しかし，これらの高温条件では，電子素子プロセスに事実上適用が不可能である。そこで筆者らは，室温状態（基板非加熱）で，50Hz電界を用いたプラズマＣＶＤ法により，$CH_4$ と $H_2$ の混合ガス材料で，カーボン薄膜の堆積を行い，以下の結果を得た。

1）50Hz低周波プラズマＣＶＤ法と高周波プラズマＣＶＤ法の比較を行い，50Hz低周波プラズマＣＶＤ法の優位性について述べた。

2）$CH_4+H_2$混合ガス（$CH_4$：$H_2$＝7：350 sccm）のプラズマ発光スペクトルは，2000～3000Åに非常に強い$H_2^*$の紫外発光が観測され，$C^*$からの発光が埋もれ存在の確認が出来なかった。しかし，$CH^*$からの発光は，２％の$CH_4$にもかかわらず明らかに認められ，この混合ガスプラズマ中で効率よく$CH_4$が分解されていることを確認した。また，$H\alpha$の発光が強いことも観測された。

3）非加熱50Hz低周波プラズマＣＶＤ法で成膜したカーボン膜は，従来法である高周波基板加

熱プラズマＣＶＤ法で成膜されたものと同様な特性を示した。大面積電極上への均一な堆積実験として，４インチφＳｉウエハー上に堆積した結果，表面干渉色からウエハー外周辺約５㎜を除き，均一な膜厚であることが認められた。

4）オージュ電子分光分析，赤外吸収スペクトル，ＥＳＣＡ，ラマン分光分析により堆積膜を観測し，50Hzプラズマ ＣＶＤ法によるカーボン薄膜の内部結合が，$Sp^3$と$Sp^2$結合の両方が混在するアモルファスなカーボン薄膜であることが明らかとなった。

5）これらの種々な特性や分析結果を元に考えると，基板非加熱50Hz低周波プラズマＣＶＤ法においてアモルファスカーボン薄膜が生成できることが明らかとなった。

最後に，本研究を遂行するにあたり，ご討論ご助言ご援助をいただきました，本大学医療短大部診療放射線技術学科山口成厚教授，工学部電気工学科酒井洋輔助教授，大野英男助教授，また，試料のラマン分光分析をお願い致しました，理学部中原純一郎助教授に，更に実験をお手伝いいただいた工学部電気応用工学講座，電気物性工学講座の大学院生諸君に，厚くお礼申し上げます。本研究の一部は，文部省科学研究費補助金試験研究（61，62年度代表者，下妻）を受けてなされたものである。

〈参考文献〉

1）菅野卓雄：半導体プラズマプロセス技術，1980，産業図書

2）後藤優：機能性ダイヤモンドフィルムへのアプローチ，62年秋季応用物理学会学術講演会シンポジュウム，17a-A-1，1987など

3）M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, et al : Room Temperature Deposition of Silicon Nitride Films Using Very Low Frequency (50Hz) Plasma CVD, J, Electronic Materials, 14, 573-586, 1985

4）小田典明，下妻光夫，田頭博昭：室温低周波（50Hz）プラズマＣＶＤ法によるＳｉＮｘ膜の評価，真空，第30巻第９号，24-30，1987

5）Williams and Hayes: Polymerization in a Glow Discharge, Nature, 209, 769-773, (1966)

6）M. Shimozuma and H. Tagashira: Measurement of the Ionization Coefficients in Nitrogen and Methane Mixtures, J. Phys. D: Appl. Phys., 14, 1783-1789, 1981

7）M. Shimozuma, N. Oda and H. Tagashira : Sillicon Nitride Deposition on Room Temperature Substrate Using Low Frequency Plasma CVD, Proc. of 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (Tokyo) P-087, 110-115, 1987

8）J. F. M. Aart, C. I. M. Beenakker and F. J. De Heer: Radiation from $CH_4$ and $C_2H_4$ Produced by Electron Impact, Physica, 53, 32-44, 1971

9）Hsiao-chu Tsai and D. B. Bogy: Characterization of Diamondlike Carbon Films and Their Application as Overcoats on Thin-film Media for Magnetic Recording, J. Vac. Sci. Technol. A, 5, 3287-3312, 1987

10）B. Dischler, R. E. Sah and P. Koidl: Infrared and Raman Analysis of Hydrogenated Amorphous Carbon Films, Prepared by R. F. Plasma Deposition from $C_6H_6$ or $C_6D_6$ Vapour, Proc. of 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (Eindhoven) A-1-4, 45-52, 1985