



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	H2+CH4 混合ガスパラズマ発光の位置・時間分解
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, 3, 53-60
Issue Date	1990-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37520
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_53-60.pdf



H₂+CH₄ 混合ガスプラズマ発光の 位置・時間分解

下妻 光夫・田頭 博昭*

Diagnostics of Plasma in H₂+CH₄ Mixture by Space and Time Resolved Optical Emission Spectroscopy

Mitsuo Shimozuma and Hiroaki Tagashira*

Abstract

H₂+CH₄ mixture plasma for deposition of diamond and amorphous carbon film has been investigated by using space and time resolved emission spectroscopy as the parameters of the plasma power frequency and the emission line. The emission intensity of H₂(³Σ_g→³Σ_u), Hα and Hβ as a function of position on the discharge axis was measured with 50Hz and 13.56MHz plasma. The intensity was symmetric to the midpoint(at 1.0cm) of the discharge axis. The emission intensity ratios Hα/H₂(³Σ_g→³Σ_u) at the midpoint with 50Hz and 13.56MHz plasma are 0.7 and 0.03, respectively. Moreover, the emission intensity of H₂(³Σ_g→³Σ_u) and Hα for 50Hz and 100kHz plasma was measured as a parameter of distance from grounded electrode d (cm). The emissions of H₂(³Σ_g→³Σ_u) and Hα were measured with a cycle of the applied voltage (50Hz and 100kHz). Therefore, the emission was observed two times of 3.7ms~7.7ms and 14ms~18.0ms with 50Hz plasma, and 1.2μs~4.2μs and 6.1μs~9.1μs with 100kHz plasma, respectively. The emission intensity peak positions were d=1.0cm and 1.2cm with 50Hz plasma, and were d=0.8cm and 1.4cm with 100kHz plasma.

要 旨

ダイヤモンド、カーボン薄膜堆積に重要な材料であるH₂+CH₄混合ガスプラズマの発光位置・時間分解を、周波数・発光種をパラメータとして測定した。その発光H₂(³Σ_g→³Σ_u), Hα, Hβの電極間位置分解は、50 Hz, 13.56 MHzプラズマで行った。それらの発光強度は、中央部

を境として対称であった。また、50 Hzと13.56 MHzのプラズマのH₂(³Σ_g→³Σ_u)/Hαの比は、電極間中央でそれぞれ0.7と0.03であった。更に、50 Hz, 100 kHzプラズマのH₂(³Σ_g→³Σ_u), Hαの発光を接地電極からの距離のパラメータとして時間分解し、H₂(³Σ_g→³Σ_u)とHαの発光が、50 Hzプラズマで3.7 ms~7.7 msと14.0 ms~18.0 msの2度一周期で発生し、100 kHz

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

プラズマで $1.2\mu\text{s}\sim 4.2\mu\text{s}$ と $6.1\mu\text{s}\sim 9.1\mu\text{s}$ の時間であった。また、発光のピーク位置は、50 Hz プラズマで半周期づつ1.0 cmと1.2 cm, そして100 kHzプラズマで0.8 cmと1.4 cmであった。

1. はじめに

水素 (H_2), メタン (CH_4) ガスは、古くから多種多様な分野で使われて来ている。更に、最近の新素材開発において新たに見直され、特にこれらのプラズマが半導体素子開発や、表面改質・被覆技術等に利用され重要な役割をなしている。これらは、強電界でプラズマ化され、その中で活性なH, C, CH, CH_2 , CH_3 などのラジカルとされ、これらが物質の表面を清浄にし、改質し、更に原子分子状で堆積する。この中でも、脚光を浴びているのは、堆積薄膜作成の分野で、 H_2+CH_4 混合ガスを材料としてダイヤモンド、アモルファスハードカーボン等の薄膜作成を行なう研究である¹⁾²⁾。また、a-SiC:H (アモルファスシリコンカーバイド) 作製材料としてシラン (SiH_4) と混合して使われ、Cのドーピ

ング量を調整することでエネルギーギャップを可変できる材料としても重要である³⁾。これらの技術は、高温、低温、そして高周波、低周波それぞれのプラズマが使われている。しかし、現在、これらの多様なプロセスプラズマを十分に把握して適切に使っているとは言い難い。筆者らが前報⁴⁾で報告したプラズマ中の電子温度周波数依存性等の基礎的なデータも明らかにされていないのが現状である。

本報告は、前報に続き H_2+CH_4 混合ガスのプラズマ特性の一つであるプラズマ中の発光位置、時間分解について実験的に測定したので報告をする。発光位置時間分解を行なうとその発光励起種の分布が得られると考えても良く、プラズマCVDを行なうに重要なデータである。

2. 実験装置および方法

実験装置の全系を図1に示す。大別して、電源部、プラズマチャンバ部、発光分光測定部、そして材料ガス供給部で構成されている。これらを順に述べると、まず10 Hz~100 kHzまで可変出来る電源は、ファンクションジェネレー

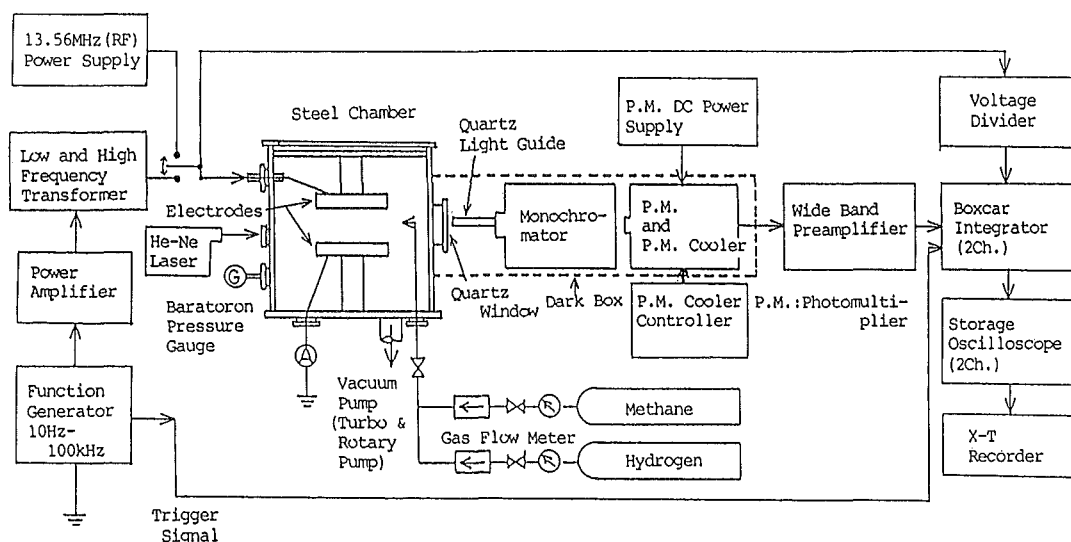


図1 実験装置全系

タとその信号を増幅する広帯域増幅器それに更に昇圧する広帯域トランスとから成立っている。また、RFプラズマを発生するための13.56 MHzのみの周波数を持つ電源も使用した。プラズマチャンバは、直径30 cm高さ30 cmのステンレス製であり、内部に上下2枚の平板電極(12 cm ϕ :ステンレス製)を設置してある。この平板電極間のみにプラズマを立て、この発光を石英窓を通して外部のモノクロメータへ導き分光された波長に対する発光を光電子増倍管で受け光-電気信号変換しデータを得る。光電子増倍管は、波長範囲が200~800 nmでほぼ一定な特性を持ったものを使った。発光位置分布測定は、モノクロメータ入射口に取り付けたフレキシブルな石英ライトガイドを上下し、電極間の光情報を位置精度0.5 mm程度で得て行なった。時間分布では、電極間の各位置に対して発光を時間的に測定する。位置、時間、そして発光波長固定(H₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$): 220 nm, H α : 656 nm, H β : 486 nm)のためモノクロメータに入射する光量が非常に弱くなるため測定が困難となる。これを行なうため光電子増倍管を冷却器に入れ-15℃まで低温としS/N比を上げ、更に広帯域アンプを通し、これをボックスカーインテグレータにより積算し50 Hz~100 kHzでの一周期間の発光強度を測定した。なお、ボックスカーインテグレータを起動するトリガー信号をファンクションジェネレータより取っている。また、ボックスカーインテグレータからの出力と電極間印加電圧波形との相関をとるため電圧分圧器を使いボックスカーインテグレータの2 CH側へ入れその出力を2現象とした。なお、H₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の発光は、200~400 nmに幅広く存在し、紫外線源としてよく用いられるもので、ここでの発光強度は、最大強度を与える220 nmの値を取っている。図中のHe-Neレーザは、光学系の位置合せに使った。材料ガスは、市販の高純度水素(99.99999%)と高純度メタン(99.9%)であり、ガスフローメータで流量調

整してプラズマチャンバに導入した。水素、メタンの流量は、それぞれ250, 5 sccmである。チャンバは、ターボ分子ポンプとロータリ-オイルポンプにより10⁻⁶Torr以下の真空にすることができ、真空引きした後材料ガスを導入し、高純度の実験状態でデータを得ることが出来る。実験中のガス圧の測定には、バロトロン気圧計を使い、一定気圧に保った。

3. 結果と考察

本研究では、H₂+CH₄ 混合ガスの条件をガス比50:1, 流量を250:5 sccm, 気圧1.2 Torr, 電極間隔は、位置分解で2.0 cm, 時間分解の測定で2.2 cmの2通りとして、電源周波数は、50 Hz, 100 kHz, 13.56 MHzで実験を行なった。

3.1 プラズマ発光の位置分解

水素および水素とメタン混合ガスの低気圧プラズマ中の発光強度や電子温度とプラズマ電源周波数との関係を実験的に求め、これまでに低周波プラズマの方が高温電子を多く含んでいることを報告してきた⁹⁾。しかし、この実験結果は、そのプラズマの全発光測定から決定されたもので、位置、時間に対して平均化されたものである。今回の実験は、プラズマ発光を位置・時間に分解し、それらの分布を測定した。

図2(a)(b)にそれぞれの周波数に対するH₂+CH₄ 混合ガスプラズマの発光分光特性を示す。50 Hzプラズマの発光特性は、モノクロメータの回折格子特性が300 nmで最大感度を持つことから、H₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)からの発光が幅広く大きく現れている。また、その他水素のバルマー系列のH α : 656 nm, H β : 486 nm, H γ : 434 nmがラインスペクトルとして強く出ており、更にメタンから解離したCHラジカルからの発光が3本観測でき、それぞれC² $\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (314 nm), B² $\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$ (389 nm), A² $\Delta \rightarrow X^2\Pi$ (431 nm)である⁹⁾。100 kHzプラズマの発光スペクトルを測定

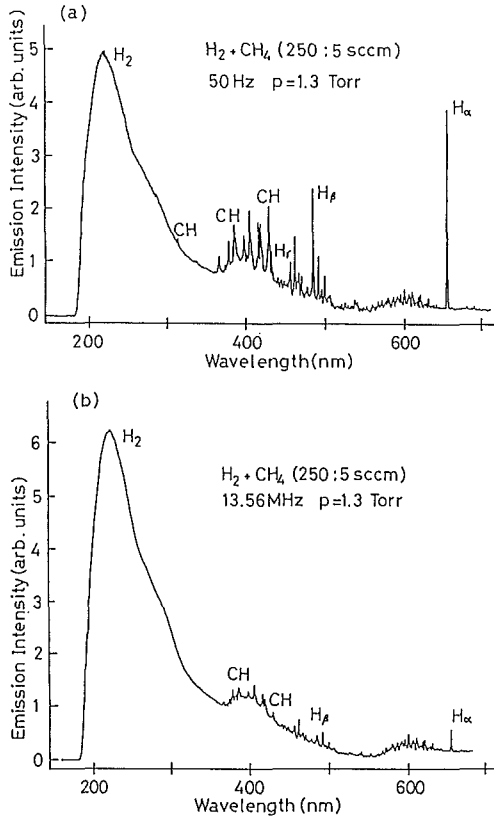


図2 $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ 混合ガスプラズマの発光スペクトル
(a) 50 Hzプラズマ
(b) 13.56 MHzプラズマ

すると、50 Hzプラズマのそれぞれの発光ラインと強度比がほぼ同一であったので図示していない。しかし、13.56 MHzプラズマでは、大きく相違し $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ 、 $\text{H}\gamma$ や CH は、 $\text{H}_2(3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u)$ の強度に比較して非常に弱く $\text{H}\gamma$ や CH の $\text{C}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ などが確認できない。これら $\text{H}_2(3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u)$ 、 $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ 発光の電極間位置分布を測定したのが図3(a)(b)である。

50 Hzプラズマでの $\text{H}_2(3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u)$ 、 $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ 発光強度は、中央部で $\text{H}_2(3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u)$ のそれぞれ70、55%であり、中央部から電極に近づくに従い大小関係が同等になり更に、 $\text{H}_2(3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u)$ より $\text{H}\alpha$ の方が強くなっていくことがわかる。これらの結果から電極よりプラズマバルク部(中

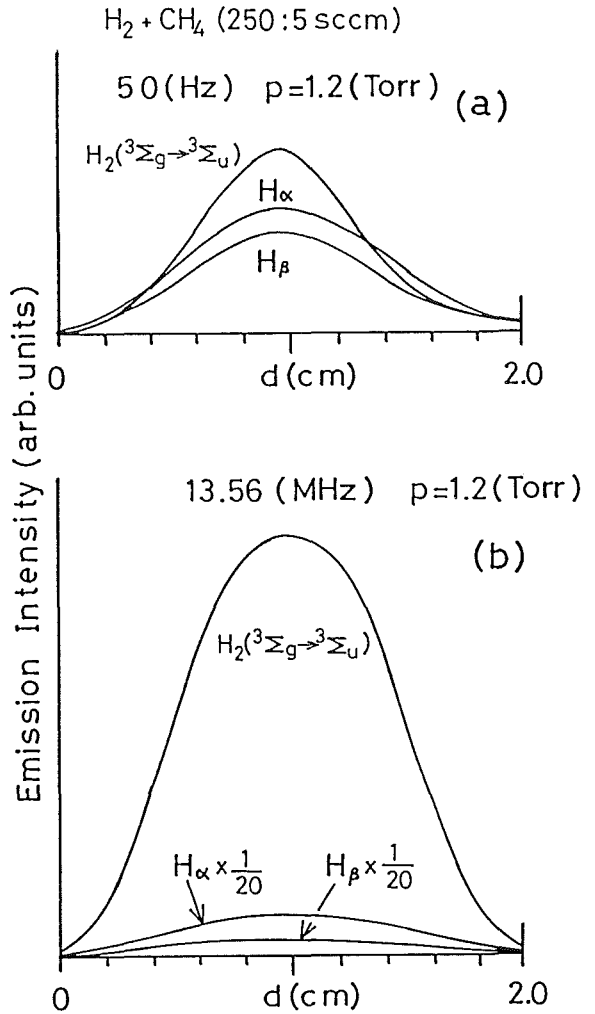


図3 $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ 混合ガスプラズマの $\text{H}_2(3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u)$ 、 $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ 発光の電極間位置分布
(a) 50 Hzプラズマ
(b) 13.56 MHzプラズマ

央部)へ移行するに従い電子エネルギーが下がることがわかる。

ここで、 $\text{H}_2(3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u)$ の発光は、12 eV程度のエネルギーを持つ電子と H_2 中性分子との衝突で起こる励起状態からの発光遷移によるものである。また、 $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ は、 H_2 からの解離された H と電子との衝突により H^* が生成し H^* からの $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ …が発生する過程と、 H_2 と電子との

衝突で直接H₂*を経てH*が出来る解離励起過程の2通が考えられる。この実験条件では中性H₂が圧倒的に多いため、後者の直接解離過程が支配的であろうと考えられる。このとき電子のエネルギーは約17 eV以上である必要があり⁷⁾, H₂*からの発光に必要な電子エネルギーよりかなり大きくなければならない。従って、H*とH₂*とからの発光強度比を比較することで、それぞれのプラズマ中の平均的な電子エネルギーの相対的な大小関係を知ることができるものと考えられる。

13.56 MHzプラズマの位置的な分布図では、H α , H β が明らかにH₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の発光より弱く最大強度でもプラズマ中心で30~50分の1程度である。この結果は、前報⁴⁾の高周波プラズマが高エネルギー電子を多く含まないことを支持しているものと思われる。これら50 Hzプラズマ, 13.56 MHzプラズマの発光強度の位置に対する傾向は何れも電極間中央が最大となる特性でこの点では同一である。

3.2 プラズマ発光の時間分解

50 Hzプラズマの一周期(20 ms)にわたるH₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の発光強度の各位置における時間分布を印加電圧波形とともに図4に示す。電圧の正負極性に対して一周期2回の発光が見られ、その2回の最大発光位置が異なり、それぞれの発光の最大値の位置が、上下電極それぞれの陰極から1.0 cmである。これを時間の積分として、一周期2回のプラズマ発光を加えると図3のような一つの最大値を持つ傾向となるものと思われる。プラズマが発生する時は急激な立上がりを見せ、電圧波形も急激に崩壊している。また、消滅時は印加電圧の減少に従い緩やかに消滅していくのが見られる。発光時間は、それぞれ4 ms間で、3.7 ms~7.7 msと14.0 ms~18.0 msの一周期で2度発生している。図5にH α の位置時間分布を示す。図4のH₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の傾向と同じである。しかし、H α の方が

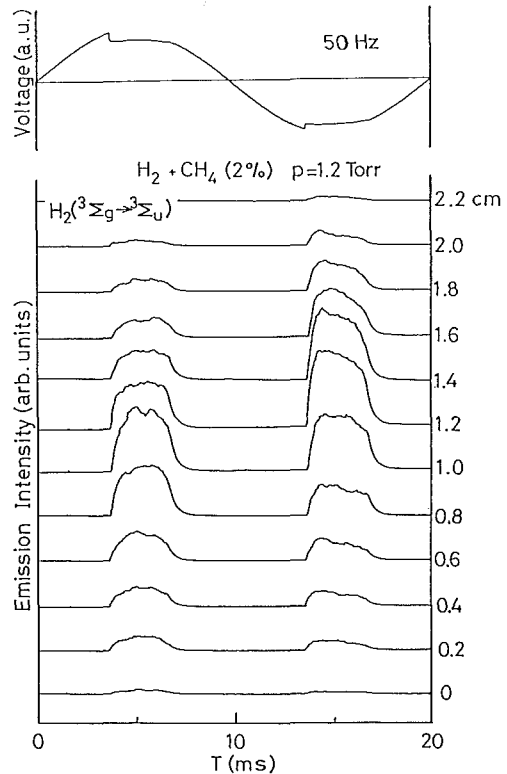


図4 50 Hzプラズマの一周期にわたるH₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の発光強度の各位置における時間分布と印加電圧波形

両極性とも最大値の位置が電極にわずかに近いところにある。

図6, 7に100 kHzプラズマのH₂(³ $\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$), H α の発光を示す。一周期が10 μ sで一周期当りの光子数が減少することから測定が困難となり、波形に雑音が重畳している。電圧波形は、50 Hzプラズマのそれと大きく異なり、時間に対して正規分布に近い形状をしている。発光強度のピークは、0.8 cm, 1.4 cmの位置である。また、発光時間は、3 μ sでそれぞれ1.2 μ s~4.2 μ sと6.1 μ s~9.1 μ sの2度一周期で発生している。印加電圧が零の時も発光している波形と見えるが、d=0.0 cmの波形を差し引き、零点補正をすると、やはりプラズマが消滅して発光していないことがわかる。また、発光位置が

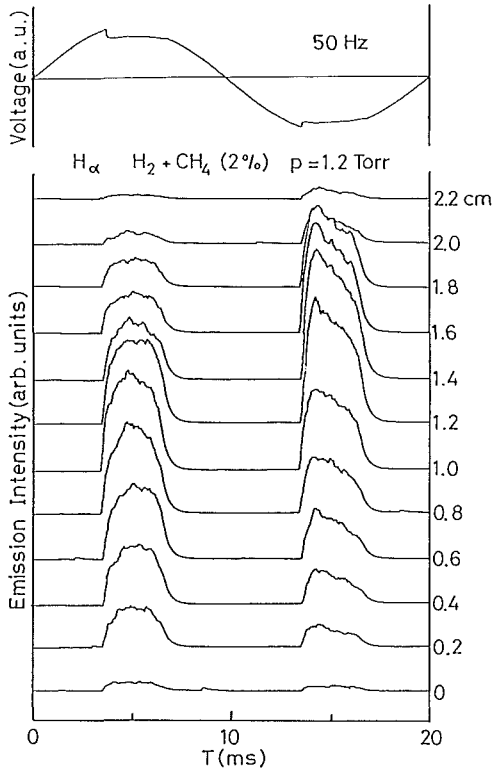


図5 50 Hzプラズマの一周期にわたる $H\alpha$ の発光強度の各位置における時間分布と印加電圧波形

時間に対して一定で、遅れが確認できなかった。これは、プラズマの発生とその伝搬が数百ナノ秒(ns)以下のオーダーで起こっているためと思われる。 $H\alpha$ の結果も $H_2(^3\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u)$ のものとほぼ同様であり、プラズマ発生時に急峻な発光とはなっていないようである。発光種 H_2^* 、 H^* の寿命が数十～百ns(測定報告によって違いがある)⁹⁾と短いため、図4～図7で見られる発光の時間と位置は、それぞれの励起種の発生時間とその場所に対応しているものと考えられる。

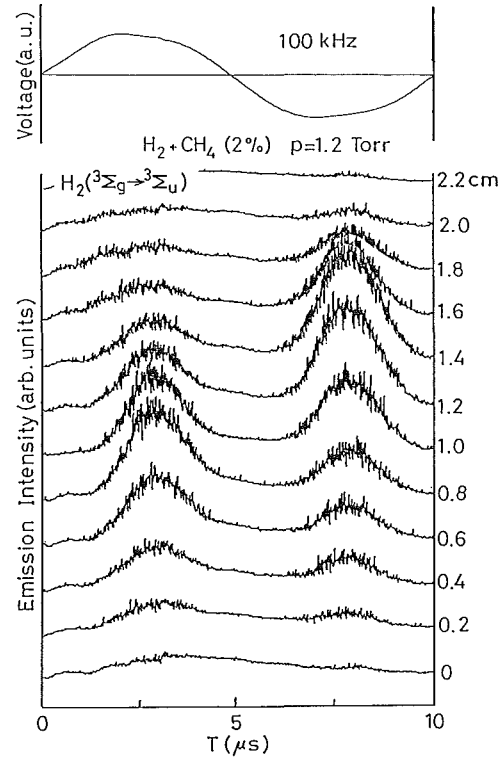


図6 100 kHzプラズマの一周期にわたる $H_2(^3\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u)$ の発光強度の各位置における時間分布と印加電圧波形

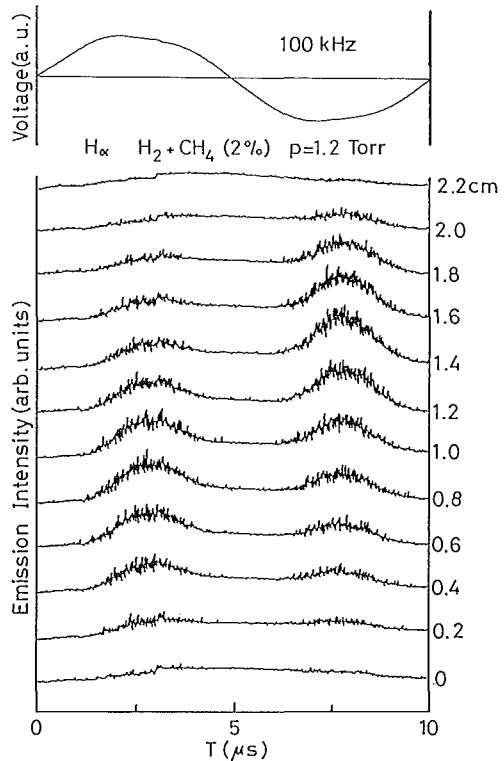


図7 100 kHzプラズマの一周期にわたる $H\alpha$ の発光強度の各位置における時間分布と印加電圧波形

ここで、13.56 MHzプラズマでの発光時間分解測定は、ボックスカーインテグレータ（最小サンプルタイム：10 ns）の周波数特性に限界があり一周期間（74 ns）の測定が出来なかった。

図4～7から電圧・発光波形が同位相であることがわかる。図示していないが、プラズマ発生以前では、電圧が電流（変位電流）より $\pi/2$ 遅れの位相であってキャパシティブな回路を構成しているが、プラズマが発生することで導電性の高いプラズマのため位相差が零に近くなりレジスティブなものに変るものと考えられる。ここで、電流と発光波形は同相と考えている。

4. ま と め

最近、プラズマCVDによってダイヤモンド、アモルファスハードカーボン薄膜作製材料などとして脚光を浴びているH₂+CH₄混合ガスプラズマの発光位置・時間分布について、周波数・発光種をパラメータとして実験的に測定した。この発光の位置時間の分布は、その発光励起種の分布を与えるものと考えられ、プラズマCVDを行なうに重要なデータである。得られた結果は、以下のようである。

1) H₂($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$), H α , H β 発光の電極間位置分布は、50 Hzプラズマでそれぞれが電極近傍ではほぼ同一な強度を持ち、中央部でH α , H β がH₂($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の70%, 55%であった。従って、電極よりプラズマ中心部へ移行すると電子エネルギーが下がる。

2) 13.56 MHzプラズマの位置分布図では、H α , H β がH₂($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の発光より弱く、プラズマ中心の最大強度でもで30～50分の1程度であった。

3) 50 Hzプラズマの一周期（20 ms）にわたるH₂($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の発光強度の各位置における時間分解では、電圧の正負両極で発光し、その最大発光位置がそれぞれの陰極から約0.9 cmの位置にあり、それぞれ約4 msずつ発光していることがわかった。プラズマ発生時は、急俊な

立上がりを見せ、電圧波形も急激に崩壊している。また、消滅時は緩やかに減少し、電圧波形も同様な変化をする。H α の位置時間の分布は、H₂($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$)の傾向とほぼ同じである。

4) 100 kHzプラズマのH₂($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$), H α の発光は、時間に対して正規分布に近い形状を持ち、H α の結果もほぼ同様な傾向であった。それぞれの発光種H₂^{*}, H^{*}の寿命が短いためこれら励起種の発生時間とその場所に対応しているものと考えられる。

5) 電圧・発光（電流）の位相差は、導電性の高いプラズマ発生で位相差が零に近くなりレジスティブな回路となることを確認した。

最後に、本研究を遂行するにあたり、ご討論、ご助言、またご支援をいただきました、本大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科山口成厚教授、そして工学部電気工学科電気応用工学講座の大学院生栃谷 元君に厚くお礼申し上げます。なお、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金“重点領域研究、反応性プラズマ”（平成1年度）の援助を受けて行なわれたものであります。

参考文献

- 1) Hsiao-chu Tsai and D. B. Bogy : Characterization of Diamond like Carbon Films and Their Application as Overcoats on Thin-film Media for Magnetic Recording, J. Vac. Sci. Technol. A, 5, 3287—3312, 1987
- 2) M. Shimozuma, G. Tochitani, H. Ohno, H. Tagashira and J. Nakahara : Hydrogenated amorphous carbon films deposited by low-frequency plasma chemical vapor deposition at room temperature, J. Appl. Phys., 66, 447—449, 1989
- 3) 高橋清, 小長井誠 : 最新アモルファスSiハンドブック, 212—214, 1983, サイエンスフォーラム
- 4) 下妻光夫, 田頭博昭 : 水素プラズマの電子温度周波数特性, 北海道大学医療技術短期大学部紀

要, 第 2 号, 43—50, 1989

- 5) M. Shimozuma, G. Tochitani, H. Ohno and H. Tagashira : AMORPHOUS CARBON FILM DEPOSITION ON ROOM TEMPERATURE SUBSTRATE USING LOW FREQUENCY PLASMA CVD, Proc. of 9 th Int. Symp. on Plasma Chemistry, (Pugnochiuso, Italy), Vol. 3, 1462—1467, 1989
- 6) G. ヘルツベルグ (奥田典夫訳) : 分子スペクトル入門, 1975, 培風館
- 7) T. Kokubo, F. Tochikubo and T. Makabe : Diagnostics of high-frequency discharges in CH_4/H_2 by time and space resolved optical emission spectroscopy, Appl. Phys. Lett., 56, 818—820, 1990
- 8) T. Kokubo, F. Tochikubo and T. Makabe : Diagnostics of low-frequency CH_4 and H_2 discharge by optical emission spectroscopy, J. Phys. D : Appl. Phys., 22, 1281—1287, 1989