細管内壁コーティング用走査磁界型同軸 ECR プラズマの特性

(非会員) 森崎 英一郎, (非会員) 長野 哲平, (正員) 藤山 寛
(長崎大学)

Characteristics of Scanning Magnetic Field Type Coaxial ECR Plasma for Inner Coating of Slender Tubes

E. Morisaki, Non-member, T. Nagano, Non-member, H. Fujiyama, Member, (Nagasaki University)

Abstract

We have developed an inner coating system by using transported coaxial ECR plasmas. The ECR plasmas generated inside a coaxial tube were transported along the tube axis by controlling applied magnetic field. The ECR plasma was generated nearby the resonance points as pressure was decreased. It was found that the control of plasma position was possible at pressures below 1 mTorr. Increases of the electron density and the deposition rate were achieved by generating mirror magnetic field.

キーワード：ECR プラズマ, 細管内壁コーティング, スパッタリング

1 はじめに

プラズマを用いたドライプロセスの応用範囲は、エレクトロニクス分野をはじめ機械、材料、化学さらには生理・医学分野へと広がりを見せている。ドライプロセスの応用範囲が広がるとともに、コーティングされる基板の形状も複雑となり、一般的な平板状のものからドリル、シャフトのような円筒形、その他多様な複雑形状基板へのコーティングが要求されている。そしてこれら特殊形状基板の一つとして管状構造物が挙げられ、その場合特に管内壁へのコーティングが重要となることが多い。気体や液体の輸送に使用されるパイプの内壁に適当な機能性薄膜を形成することにより、そのパイプの耐熱性・耐腐食性などの特性は向上する。その結果、パイプの劣化や破損の防止、耐久性が増すという効果が期待でき、パイプを用いる様々な分野での需要が考えられる。

パイプの内壁に機能性薄膜を形成するインナーコーティングは、現在までいろいろな方法で行われてきている。Ihara ら [1] はポリエチレンパイプのインナーコーティングを目的として、パイプの外側に一对の可動式電極を設置し、RF 放電によって管内壁全体にコーティングする方法について報告している。Matsuzawa

ら [2] は同じように RF 放電を用いて、逆にパイプを移動してコーティングを行った。また金属管のインナーコーティングの例として、Hytry ら [3] が "Running Waveguide Discharge" と称する放電を用いて、導波管の内壁に CVD (Chemical Vapor Deposition) によってコーティングする方法を報告した。彼らは導波管内で生成したマイクロ波プラズマが、圧力約 30 mTorr (3.99 Pa) 以上においてマイクロ波源に向かって瞬時に移動するという性質を利用し、長さ 2.5m の導波管内壁に水素化アモルファスカーボン膜を形成した。

以上の方法はいずれも CVD によるものであるが、PVD (Physical Vapor Deposition) によるインナーコーティング装置も開発されている。Ensinger [4] は管内に可動式ターゲット電極を挿入し、パイプの一端から管軸と平行にイオンビームを打ち込むことによって、管内のターゲット電極をスパッタリングする方法について報告している。また筆者らも同軸 ECR とマグネトロンプラズマを用いたインナーコーティング法を提案している [5]。

インナーコーティング用のプラズマ装置を評価する主要要素を挙げると次のようになる。

1. コーティングされるパイプが絶縁物が導体である

か、あるいは両方とも可能であるのか。

2. コーティング可能なパイプのサイズ (内径, 長さ).
3. 成膜速度とその軸方向および径方向の均一性.

様々なインナーコーティング装置が開発されている理由は、上記三つの要素をすべて満足した装置がないためであろう。特に 2. については内径が小さく、長いパイプにコーティングすることが困難となっている。プラズマを用いて成膜を行う場合、内径の小さなパイプへのコーティングは、その放電空間が狭いために低気圧下ではプラズマの生成自体が困難となる。そこで著者らは短ギャップかつ低気圧下で放電可能な同軸型 ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマ [6] を用いた“走査磁界型同軸 ECR プラズマ装置”により金属細管の内壁へコーティングする方法を提案した [7]。マイクロ波を用いる場合、マイクロ波の遮断波長によりパイプの直径に制限が生じるが、ここではマイクロ波モードに遮断波長のない同軸 (TEM) モードを用いることによってこの問題を取り除いた。また本装置では外部磁界の制御により ECR 共鳴点を軸方向に移動してプラズマの生成位置を走査する。そして同軸電極の内部電極に数 100 V の電圧を印加し、スパッタリングにより管内壁に薄膜を形成する。本研究は以上のようなプラズマコーティング装置を用い、小口径かつ長い金属管へのスパッタインナーコーティング法の開発を目的としている。

2 実験装置および実験方法

本実験で使用した実験装置の全体図を図 1 に示す。

図 1: 実験装置図

Fig.1. Experimental apparatus.

実験装置は (1) マイクロ波回路, (2) 基板・ターゲットをおさめた真空チャンバおよび排気装置, (3) 磁界配位を変化させるための制御装置の三つの部分から構成されている。真空チャンバの排気は油回転ポンプと油拡散ポンプにより行い、 4×10^{-6} Torr (5.32×10^{-4} Pa) 以下まで排気を行ったあと実験を行った。本研究ではプラズマの特性及び成膜速度の軸方向の均一性の測定を目的としているため、反応性ガスを用いず Ar ガスのみを使用した。

周波数 2.45 GHz 最大出力 200 W の CW マイクロ波源を使用し、同軸ケーブルを通じ TEM モードで同軸型電極へマイクロ波を伝送した。同軸型電極は内径 31mm, 外径 34mm, 長さ 480mm のアルミニウム製パイプ基板と直径 5mm, 長さ 500mm のチタターゲットから構成されている。ターゲット電極には 500 V までのバイアス印加が可能である。

円筒形真空チャンバ外側には外部印加磁界用のソレノイドコイルを 110 mm 間隔で 5 個設置した。各コイルの励磁電流は、パワー半導体素子 (Insulated Gate Bipolar Transistor : IGBT) とパーソナルコンピュータを用いてスイッチングにより制御した。

プラズマパラメータの測定には円筒形ラングミュアプローブを使用した。7 個のプローブを軸方向に 40mm 間隔で設置し、各プラズマパラメータの軸方向空間分布を測定した。膜厚の軸方向分布を測定する際は、同軸型電極内に長さ 480mm, 幅 10mm, 厚さ 1.8mm のガラス基板を設置した。膜厚の測定には光吸収法と触針法の二通りの方法を用いた。光吸収法は成膜後のガラス基板に赤色発光ダイオード (GaAsP : N, 中心波長 630nm, 半値幅 45nm) の光を通過させ、その透過率から吸光率を求めて膜厚の空間分布を相対的に評価した。

3 実験結果および考察

3.1 プラズマ生成及び移動条件

定常磁界中においてプラズマの生成位置に最も大きく影響を与える外部制御パラメータは動作圧力である。図 2 に圧力 p を 0.1 ~ 3.0 mTorr (0.0133 ~ 0.399 Pa) まで変化させたときの電子密度の軸方向分布を示す。マイクロ波の入射電力 $P_{inc} = 50$ W, Coil4 のみを励磁し最大磁束密度 $B_{max} = 1080$ G (0.108 T) 一定とし、ここではターゲット電極 (内部電極) にはバイアスを印加していない。図 2 の横軸は基板となる金属管の軸方

向位置 z であり、マイクロ波入射側にあたる金属管の端を $z=0$ mm としている。

図 2 において圧力 $p=0.1$ mTorr の場合はマイクロ波入射側の ECR 共鳴点付近においてプラズマが生成されているが、圧力が増加するとプラズマの生成位置はマイクロ波入射側へ移動していることがわかる。図より同軸管のギャップ長 13 mm の場合には圧力 1 mTorr (0.133 Pa) 以上において、プラズマの生成・維持に関して電子サイクロトロン共鳴の効果がほとんどないようにみえる。例えば圧力が 1.0 mTorr の場合、図 2 より磁束密度が 200 G (0.02 T) 程度の位置で電子密度が高いことがわかる。重水らの研究 [6] によれば、ギャップ長が長く圧力が高い場合には ECR 共鳴磁界以下の弱磁界でマイクロ波放電が可能である。つまり、磁束密度 $B = 200$ G、このときの電子温度 $T_e = 3$ eV における電子のラーモア半径は約 0.3 mm であり、同軸管のギャップ長 13 mm にくらべて十分小さい。また電離に関与する数 10 eV の高エネルギー電子を考えると電子のラーモア半径は同軸管のギャップ長よりは小さく、径方向に電子が捕捉されていると考えてよい。1 mTorr 以上の比較的高い圧力の場合は電子-中性粒子間の衝突が多いため、電離が起こりやすく、電子が径方向に捕捉されているだけでマイクロ波による放電維持が可能になると考えられる。

図 2: 電子密度軸方向分布の圧力依存性

Fig.2. Pressure dependence of axial distribution of electron density.

一方 0.1 mTorr のような低い圧力では、電子-中性粒子間の衝突が少なくなるため、少ない衝突数の中で効

率良く電離を起こすことが必要となってくる。そのためには電子の捕捉だけでは不十分であり、電子サイクロトロン共鳴によってそれぞれの電子が加速され電離を起こすのに十分な高エネルギー状態となっていなければならない [6]。圧力 0.1 mTorr では共鳴磁界付近においてプラズマが生成され、安定に存在しているものと思われる。したがって ECR 共鳴点の移動によりプラズマの生成位置を制御するには、圧力が 1 mTorr 以下の条件が必要であることがわかった。

またターゲット電極に負バイアスを印加したとき、プラズマがマイクロ波入射側で生成される傾向が一層強くなる結果が目視で得られた。これはターゲット電極に DC 電圧を印加することでマグネトロン効果がはたらか、 $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ ドリフトによる 2 次電子が捕捉され易くなり、電極内においてさらに放電が維持され易くなったことが原因と考えられる。

1 mTorr 以下の低気圧下における動作はプラズマの位置制御という観点から有効であると考えられるが、まだ以下のような問題点が残されている。

- 低気圧下において放電が不安定である (特にコイル電流の切り替え時においてプラズマが消滅する)。
- 電子密度が低く、そのため成膜速度も低い。

これらの問題点の対策として、ここでは図 3 下図に示すようなコイルの励磁パターンを提案する。

図 3: 励磁パターンとその磁界配位

Fig.3. Applied magnetic field pattern and the axial profile.

まず常時 2 個のコイルを励磁することにより、共鳴磁界である 875 G (0.0875 T) 付近の磁界を軸方向に広

く印加する。これによりプラズマの電子密度及び体積が増加することが考えられる。またコイル電流の切りかえ時において、片方のコイルはON→ONとなるだけなのでコイルインダクタンスによる電流の遅れの影響が軽減できる利点もある。

3.2 電子密度の軸方向分布

コイル2個を同時に励磁させてプラズマを生成したときの電子密度 N_e の軸方向分布を図4に示す。圧力 $p=0.1$ mTorr, マイクロ波入射電力 $P_{inc}=100$ W, ターゲットバイアスの値 $V_t = -400$ V をそれぞれ一定とし, 最大磁束密度 B_{max} が 980, 1020 G (0.098, 0.102 T) の二通りの条件について測定を行った。図4には N_e の測定時におけるコイル {3・4} を励磁した磁束密度の各軸方向分布を示している。隣り合うコイルを2個励磁した場合の磁界配位は, 図4のようにコイル中間に極小値をもつミラー磁界となる。このような磁界配位を形成したことで, 低気圧下での放電が安定し, さらにコイル励磁電流の切りかえ時における放電の持続性が改善された。

さらにコイル中間での磁束密度の極小値 B_{min} が共鳴磁界 875 G 付近となると, 比較的密度の高いプラズマが得られることがわかった (図4(a))。また $B_{max}=1020$ G (図4(b)) においては, 二つ存在する共鳴点においてそれぞれ電子密度が極大を示している。このように低気圧下では共鳴条件 $\omega = \omega_c$ となる位置において活発にプラズマ生成が行われている。したがって磁束密度をわずかに数%変化させて ECR 共鳴点の位置を変えることによって, 電子密度の軸方向分布が大きく変化する。

$B_{max}=980$ G ($B_{min} \approx 875$ G) とした場合に得られる高密度のプラズマは, ちょうどミラー磁界に閉じ込められたようにみえる。したがって図4(a)において電子密度が高くなっているのはミラー磁界によって荷電粒子が軸方向に閉じ込められる効果, すなわちミラー閉じ込め効果が影響している可能性がある。しかしながら本装置において隣り合う2個のコイルを励磁した場合のミラー比 (B_{max}/B_{min}) は約 1.1 と低い値であるため, 仮にミラー閉じ込め効果が影響すると考えても荷電粒子の軸方向の閉じ込めはそれほど良いものではない。

図4に示した ECR 共鳴点のなかで, マイクロ波源から見て後方の共鳴点 (図4(a) においては真中も含む) では磁束密度の勾配 ∇B が負になる。つまりこれ

らの位置では, マイクロ波は電子サイクロトロン周波数 $\omega_c = eB/m > \omega$ となり, マイクロ波は強磁界側から入射されている。一般の ECR 装置ではマイクロ波を高磁界側から入射し, 電子サイクロトロン波の励起によりカットオフ密度を超える高密度プラズマを得ている [8]。したがって図4(a), (b) において電子密度が最大となっている付近では電子サイクロトロン波が励起されることによってマイクロ波が効率良くプラズマに吸収されている可能性もある。

図 4: 電子密度軸方向分布の磁束密度依存性
Fig.4. Axial distribution of electron density and magnetic flux density.

3.3 成膜速度の軸方向分布

3.3.1 磁界配位の変化による成膜速度軸方向分布の変化

まずコイル1個あるいは2個を励磁した場合に成膜を行い, 光吸収法により成膜速度の軸方向分布を測定した結果を図5に示す。コイル2個を励磁したとき, 磁束密度は3.2で電子密度測定を行ったときと同条件 ($B_{max} = 980, 1020$ G) とした。またコイル1個を励磁したときの磁束密度は, 比較的成膜速度の高かった $B_{max} = 1080$ G の条件を選んだ。

図5から励磁するコイル数を1個から2個にすることによって成膜速度が増加していることがわかる。特に $B_{max}=980$ G ($B_{min} \sim 875$ G) の場合, 成膜速度の最

大値は 2 ～ 3 倍に増加しており、触針法による成膜速度測定結果 (図 6) からそのことが確認できた。また $B_{\max}=1020$ G の場合は、薄膜が広い範囲に形成されている。図 4(b) よりプラズマは ECR 共鳴点の存在する 2 箇所において生成されているため、成膜速度分布は軸方向に広い結果となったものと考えられる。

図 5: 成膜速度軸方向分布の磁界依存性 (光吸収法による測定結果)

Fig.5. Axial distribution of deposition rate by optical absorption method and magnetic flux density.

図 6: 成膜速度軸方向分布の磁界依存性 (触針法による測定結果)

Fig.6. Axial distribution of deposition rate by stylus profilometer and magnetic flux density.

3.3.2 プラズマ生成位置制御による成膜結果

磁界制御装置を使用し、プラズマの生成位置を移動させることによって基板全体に成膜を行った。コイルの励磁パターンは図 3, Coil{5・4}, Coil{4・3}, Coil{3・2}, Coil{2・1} とし、それぞれ 1 分間の成膜を行った。圧力 $p=0.1$ mTorr, マイクロ波入射電力 $P_{inc}=100$ W, ターゲットバイアス $V_t=-400$ V 一定とし、最大磁束密度 $B_{\max}=980, 1020, 1110$ G (0.111 T) の場合についてそれぞれの成膜速度軸方向分布を測定した結果を図 7 に示す。

図 7: 走査磁界型 ECR プラズマによる成膜分布

Fig.7. Deposition profile by the scanning ECR plasma.

$B_{\max}=980$ G の場合、図 4(a) に示したようにプラズマは狭い領域で生成されており、成膜される範囲も狭いことから軸方向均一性が悪くなる結果となった。さらに各励磁パターンの成膜速度は一定しておらず、特に Coil4, Coil5 付近において成膜速度は非常に低い。このように成膜される位置により成膜速度に変化があらわれる理由としては、マイクロ波のインピーダンス整合に起因するプラズマ密度の違いが考えられる。つまり図 7 の結果はマイクロ波回路中のスタブチューナを固定していたために、プラズマの生成位置によって整合がうまく取れていない場合があったと考えられる。

$B_{\min}$ (ミラー磁界の極小磁束密度) が約 900 G (0.09 T) 以上となる $B_{\max}=1020, 1110$ G のような磁界を印

加した条件では、成膜速度の軸方向分布は磁束密度にほとんど依存しない。この条件においては各励磁パターンにおいて成膜速度の違いは少なく、比較的均一な分布となった。しかしパイプ終端部分において成膜速度が低下していることが図7よりわかる。 $z=480\text{ mm}$ の位置では壁(終端壁の電位は0 V)が存在するため、壁への電子損失のためにプラズマ密度は低下する。この問題は終端部分に端板を設けることで改善されと考えられる。終端部分の壁をターゲットと共に負バイアスを印加することによって電子の軸方向損失が減少され、また端板のスパッタリングにより成膜速度が増加することが期待できる。

今回、Coil{5・4},{4・3},{3・2},{2・1}のそれぞれで各1分間ずつ成膜を行ったが、励磁コイルを切替える速度を上げることによりプラズマを高速で移動させ成膜を行えば成膜速度軸方向分布がさらに均一になると考えられ、今後さらに研究を進めていく予定である。

4 おわりに

本研究は金属細管内壁へのスパッタコーティング法の開発を目的として、走査磁界型同軸 ECR プラズマの特性を調べ、またチタン成膜を行った場合の成膜速度軸方向分布を示した。本研究において以下の結論が得られる。

1. プラズマの生成位置は圧力に大きく依存し、圧力が低いほどプラズマは ECR 共鳴点に近い位置で生成される。したがって低気圧下では ECR 共鳴点の移動により、的確なプラズマ生成位置の制御が可能である。
2. 励磁するコイル数を1個から2個にすることによって放電が安定し、それに加え高い成膜速度あるいは広範囲な膜厚分布が得られる。
3. プラズマの生成位置を制御することにより内直径 31 mm、長さ 480 mm の金属管内壁に $\pm 25\%$ の均一性で Ti 薄膜を形成できる。

今後は軸方向の均一性を改善した上で、さらに小口径かつ長い金属管に成膜していくことが必要であると考えられる。

最後に本研究を進めるにあたり、実験に協力いただいた本学 森田 優 技官及び卒論生の小川 洋氏に深く感謝申し上げます。

(平成9年5月26日受付、平成9年7月18日再受付)

参考文献

- [1] T. Ihara and H. Yasuda: J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. **46**, 511 (1990)
- [2] Y. Matsuzawa and H. Yasuda: J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. **38**, 65 (1984)
- [3] R. Hytry, W. Möller, R. Wilhelm and A. v. Keudell: Appl. Phys. Lett. **64**, 3401 (1994)
- [4] W. Ensinger: Rev. Sci. Instrum. **67**, 318 (1996)
- [5] H. Fujiyama, H. Kwasaki, T. Fujiyama and S. Takagi*: Surface and Coating Technology. **59**, 140 (1993)
- [6] 重水 哲郎, 大野 哲靖, 藤山 寛: 電気学会論文誌 A 平成3年8月号, 727 (1991)
- [7] S. Kashimori and H. Fujiyama: Proc. 2nd Asia-Pacific Conf. on Plasma Science & Technology (Daejeon), 345 (1994)
- [8] 菅井 秀郎: 応用物理 第63巻 第6号, 561 (1994)

森崎 英一郎

(非会員) 昭和48年3月11日生。平成9年3月長崎大学大学院工学研究科電気情報工学専攻修士課程修了。同年4月三田工業(株)入社、現在に至る。ECR放電プラズマによるプラズマプロセスに関する研究に従事。

長野 哲平

(非会員) 昭和49年1月6日生。平成9年3月長崎大学工学部電気情報工学科卒業。同年4月長崎大学大学院工学研究科電気情報工学専攻入学、現在に至る。ECR放電プラズマによるプラズマプロセスに関する研究に従事。

藤山 寛

(正員) 昭和25年4月3日生。50年3月九州大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。52年3月同博士課程退学。同年4月九州大学工学部助手。54年4月九州大学大学院総合理工学研究科助手。57年1月長崎大学工学部電気工学科助教授。62年5月同教授、現在にいたる。工学博士。プラズマプロセス特にプロセス用プラズマ源、薄膜形成技術に関する研究に従事。応用物理学会(プラズマエレクトロニクス分科会)、日本物理学会、プラズマ核融合学会、放電研究グループ会員。