Evaluation of ion bombardment in DC magnetron sputtering DC

マグネトロンスパッタ法におけるイオン衝撃の評価

Ryoichi TOYODA, Shumpei MIYATA and Yoshihito MATSUMURA

Course of Applied Science, Graduate School of Engineering, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211(EX.4151) FAX: +81-463-50-2017 e-mail: ncc1701d@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Takaaki IJIMA

Course of Science and Technology, Graduate School of Science and Technology, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211(EX.3681) e-mail: tone@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Akira TONEGAWA

Department of Physics, School of Science, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211(EX.3681) e-mail: tone@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Mitsuaki TAKEUCHI

Photonics and Electronics Science and Engineering Center, Kyoto University, Kyotodaigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510 Japan

TEL: +81-75-383-2339 e-mail: m-takeuchi@kuee.kyoto-u.ac.jp

(Received 1 April, 2015 Accepted 15 April, 2015)

Momentum of ion bombardment in sputtering deposition process, which strongly depends on internal stress of thin film, has been evaluated regarding to a new parameter P_i we previously proposed for fine-tuning of mechanical, optical, electrical and magnetic properties. In this study, we demonstrate to estimate the P_i defined as $(i/a)p$, where i the ion flux, a the atom flux and p the ion's momentum, by means of Langmuir probe and multi-grid analyzer in a function of negative bias voltage applied on substrates V_{sub} . As a result, it was found that the P_i was roughly proportional to V_{sub} except on lower voltage than 30 V. This indicates that the P_i should be measured plasma-diagnostically under incident ion energy as low as plasma potential.

Keyword : Sputter, Thin film, Ion bombardment, Intrinsic stress, Plasma

I. INTRODUCTION

マグネトロンスパッタ法(以下、MS法)やイオンプレーティング法などのプラズマを用いて作製された薄膜は成膜条件により引張りから圧縮まで様々な内部応力を示す。薄膜の内部応力は薄膜作製過程で発生し、作製時

のスパッタリングガス圧力や基板温度、スパッタ電力など薄膜作製条件の変化によって大きく影響を受け変化する。その際、薄膜の内部応力の変化に伴い、機械的、光学的、電気・磁気的特性および微細結晶構造などの薄膜特性が大きく変化する。¹⁻³ そのため、薄膜作製過程における内部応力の変化を制御することが薄膜特性向上には重要である。近年、成膜過程における内部応力の制

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2014 SAS Intelligent Symposium.

御方法の一つとして薄膜表面へのイオンの入射によるイオン衝撃が期待されている。⁴⁻⁶

イオン衝撃は、薄膜作製中に入射するイオンと、基板上に堆積した蒸着粒子との衝突により生じる。このため蒸着粒子が薄膜内部へ押し込まれ、転位や格子欠陥を増加させることにより薄膜に塑性変形を引き起すと考えられる。この塑性変形は基板によって拘束されるため、薄膜に内部応力の変化が生じると推測される。

このイオン衝撃が内部応力に及ぼす影響を、イオンの入射頻度 i と蒸着粒子の入射頻度 a の比や、イオンの入射エネルギー E_i と関係付けて説明することを、幾人かの研究者により報告されている。⁷⁻¹¹

Davis は、プラズマプロセスで形成される薄膜の内部応力を次のように近似できると述べている。⁹

$$\sigma \propto \frac{\gamma}{(1-\nu)} \frac{E^{1/2}}{a/j + 0.016\rho(E/E_0)^{5/3}} \quad (1)$$

式(1)の分母の項は、イオンの熱スパイクによる構造緩和を表しており、この項が無視できる条件では、

$$\sigma \propto (j/a)E^{1/2} \quad (2)$$

となることが分かる。一般にイオンの入射エネルギーは基板バイアスによる電位差と見なされているため、基板が接地されている場合は σ を推定することが出来ない。また、イオンの質量についても考慮されていないため、プラズマガス種依存性を表現することは困難である。そこで、本研究では式(1)の $E^{1/2}$ を運動量 p として扱い、薄膜に対する成膜中の入射イオンの影響を、イオンの運動量と、蒸着粒子-入射イオンの比からなるイオン衝撃パラメータ R を用いて評価した。

また、本研究では MS 法におけるプラズマ診断を、マルチグリッド型静電アナライザー (以下、MGA) と平板型ラングミュアプローブ (以下、プローブ) を組み合わせて行った。

II. EXPERIMENTAL

本研究では、Ni 薄膜の作製をプレーナー型 DC マグネトロンスパッタリング装置により行った。到達真空度は 1.0×10^{-4} Pa 以下とした。真空排気後、 2.7×10^{-2} Pa まで Ar ガス (99.999 vol%) を導入した。スパッタリングターゲットには純度 99.9 mass%、直径 75 mm、厚さ 3 mm の Ni を用いた。

本研究ではプラズマ診断にシングルラングミュアプローブ法に加えマルチグリッド型静電アナライザー

(MGA)を用いて測定を行った。この MGA はグリッド付きの静電プローブであり、電極前面に複数のグリッドを置き、各グリッドに電圧を印加することで電子を取り除いた電流電圧特性を測定することができる。本研究では MGA と呼称しているがリターディングフィールドアナライザー (Retarding field energy analyzer) や、マルチグリッドエネルギーアナライザー (Multigrid Energy Analyzer) とも呼ばれる。¹²⁻¹⁴ Kimura らは、この機構に類似する測定器を使いプラズマ中のイオンの温度を測定した。その結果は不純物のドップラー線や、イオンセンシティブプローブから得られた結果と比較しても矛盾のないものであったとされている。¹²

Fig. 1. にラングミュアプローブ法の模式図を示す。ラングミュアプローブ法には、ステンレス製平行平面型プローブを用いて -40 V ~ 40 V 間で印加電圧を変化させた。また、Fig. 2. にマルチグリッド型静電アナライザー (MGA) の模式図を示す。前面のグリッド 1 (G1) は阻止電極となっており、電位を浮遊電位よりも低い電圧を印加し、入射する電子を阻止してイオンのみを通過させた。

Fig. 1. Schematic diagram of Langmuir probe.

Fig. 2. Schematic diagram of Multi Grid Analyzer (MGA).

グリッド 2(G2)では、電位を任意の値で変化させ、G2 の電位を超えてコレクター電極に入射したイオンから、電圧電流特性を測定した。本研究では G2 の電位は $-40\text{V} \sim +40\text{V}$ 間で印加電圧を変化させた。また、イオンを引き込むためにコレクター電極には -120V の電圧を印加した。

III. ION BOMBARDMENT

III-A The incident ratio of ions to metal particles.

基板に入射するイオンの入射頻度 i [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]は、入射するイオンの数密度 N_i [m^{-3}]と、二乗平均速度 $\bar{v}_i$ [m s^{-1}]から次式を用いて導出される。¹⁵⁻¹⁶

$$i = N_i \bar{v}_i \quad [\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (3)$$

Fig. 5. にプローブより得られた電流電圧特性から電圧に対する片対数プロットを示す。変曲点付近における直線部の傾き $\frac{d \ln I_e}{dV}$ から求めた電子温度 T_e [eV]、 I_{e0} [A m^{-2}]を用いて電子密度 N_e [m^{-3}]は次式より求められることが示されている。

$$N_e = 3.73 \times 10^{11} \frac{I_{e0}}{\sqrt{T_e}} \quad [\text{m}^{-3}] \quad (4)$$

Ar^+ プラズマにおいて全体が中和しており、 N_i と N_e が等しいと仮定し、(4)式用いて次式からイオン密度 N_i [m^{-3}]を求めた。

$$N_e \approx N_i \quad (5)$$

基板に入射する堆積粒子の入射頻度 a [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]は、Ni の密度 ρ_{Ni} [kg m^{-3}]、薄膜の堆積速度 r_d [m s^{-1}]、アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ [mol^{-1}]、Ni のモル質量 M_{Ni} [kg mol^{-1}]を用いて次式から導出される。

$$a = \frac{r_d \rho_{\text{Ni}} N_A}{M_{\text{Ni}}} \quad [\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (6)$$

III-B Ion momentum.

スパッタガスイオン 1 個あたりの運動量の大きさ $|p|$ は、スパッタガスイオンの質量 m_{Ar^+} [kg]、基板に入射するスパッタガスイオンの二乗平均速度 $\bar{v}_i$ [m s^{-1}]を用いて次式から導出される。

$$|p| = m_{\text{Ar}^+} \bar{v}_i \quad [\text{kg m s}^{-1}] \quad (7)$$

基板に入射するスパッタガスイオンの二乗平均速度 $\bar{v}_i$

は、シース領域での速度 v_{sh} [m s^{-1}]と、プラズマ中での熱速度 v_{th} [m s^{-1}]から、次式から導出した。

$$\bar{v}_i = \sqrt{v_{\text{th}}^2 + v_{\text{sh}}^2} \quad [\text{m s}^{-1}] \quad (8)$$

Fig. 3. は MGA より得られた電流電圧特性から電圧に対する片対数プロットを示した。これより、直線部の傾き $\frac{d \ln I_{\text{Ar}^+}}{dV}$ を求め、素電荷 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C、ボルツマン定数 $k_b = 1.38 \times 10^{-23}$ [J K^{-1}]を用いてスパッタガスイオンの温度 T_{Ar^+} [K]を次式より導出した。

$$T_{\text{Ar}^+} = \frac{e}{k_b} \left(\frac{d \ln I_{\text{Ar}^+}}{dV} \right)^{-1} \quad [\text{K}] \quad (9)$$

イオンの熱速度 v_{th} を、(9)式より求めたスパッタガスイオンの温度 T_{Ar^+} と、スパッタガスイオンの質量 m_{Ar^+} 、ボルツマン定数 k_b から次式を用いて導出した。

$$v_{\text{th}} = \sqrt{\frac{3k_b T_{\text{Ar}^+}}{m_{\text{Ar}^+}}} \quad [\text{m s}^{-1}] \quad (10)$$

Fig. 4 は、ラングミュアプローブ法より得られた電流電圧特性を示したものである。空間電位 V_s をその微分特性から求め、 V_s における電子電流を熱拡散電子電流 I_{e0} [A

Fig. 3. I - V property for Ar plasma mesured with MGA.

Fig. 4. I - V and derivation curves mesured by using Langmuir probe.

$\text{m}^2]$ とした。これより、シース領域でのスパッタガスイオンの速度 v_{sh} を、プラズマ電位 V_s - 基板電位 V_{sub} 間（シース領域）での電位差、素電荷 e 、スパッタガスイオンの質量 m_{Ar^+} から次式を用いて導出した。

$$v_{\text{sh}} = \sqrt{\frac{2e|V_s - V_{\text{sub}}|}{m_{\text{Ar}^+}}} \quad [\text{m s}^{-1}] \quad (11)$$

Fig. 5. I - V property measured with Langmuir probe and fitting for estimation of electron temperature.

III-C Ion bombardment Parameter P_i .

マグネトロンスパッタ法において成膜時に与えるイオン衝撃、つまりピーニング効果の影響を定量的に評価することにより、成膜時にイオン衝撃が薄膜の内部応力に与える影響を制御でき、内部応力に基づく薄膜特性の制御が容易になると考えられる。そこで、本研究では成膜時に基板に入射するイオンの影響をイオン衝撃パラメータ P_i により評価を行った。イオン衝撃パラメータ $P_i [\text{kg m s}^{-1}]$ は、基板に入射するスパッタガスイオンとスパッタ粒子の入射頻度の比を表す i/a の項とイオン一個あたりの運動量の大きさを表す $|p|$ の項の積によって定義されている。¹⁷⁻²¹

$$P_i = (i/a)|p| \quad [\text{kg m s}^{-1}] \quad (12)$$

IV. Results and discussion

Fig. 6. に基板バイアスに対するスパッタガスイオン 1 個あたりの運動量の大きさ $|p|$ の変化を示す。基板バイアスを負の方向に深くするに従って、基板電位と空間電位間で加速されたイオンの速度が増加し、運動量が増加した。Fig. 7. に基板バイアスに対するスパッタガスイオンと蒸着粒子の入射頻度の比 i/a の変化を示す。本実験条件では、蒸着粒子の堆積速度をほぼ一定にし、基板バイアスを変化させた為、 a の項が一定となり i が変化した。

i は、基板の負バイアスと共に増加を示した。Fig. 8 に基板バイアスに対するイオン衝撃パラメータ P_i の変化を示す。 i/a と $|p|$ の積となる P_i は、基板の負バイアス増加に伴い増加していることがわかる。基板バイアスに対する

Fig. 6. Ion Momentum $|p|$ as a function of the substrate voltage.

Fig. 7. Ratio i/a as a function of the substrate voltage.

Fig. 8. Ion bombardment parameter P_i as a function of the substrate voltage.

P_i の変化は、式(3) と 式(7)の積として算出されるため、 $v_{sh} \gg v_{th}$ の条件では次の関係を示した。

$$P_i \propto N_i \bar{v}_i^2 \quad (13)$$

本研究の実験条件では、 P_i に含まれるパラメータの成膜速度と、スパッタガス種を固定した為、このような関係になったと考えられる。このことから、(11)式を用いて薄膜に与える影響を評価することが可能であると考えられる。

しかしながら、成膜速度を変化させた場合や、¹⁹ Ar 以外のスパッタガスを使用した場合、²⁰⁻²¹ 薄膜に与えるイオン衝撃の影響を評価するには、スパッタガスの質量の項と蒸着粒子の堆積速度の項を含むことから本研究で用いたイオン衝撃パラメータ P_i を用いることが、より適切であると思われる。

本研究では、基板バイアスにより基板と空間電位間(シース間)でスパッタガスイオンを加速した。これにより、入射するイオンの速度が増加し、イオンの運動量 $|p|$ と入射頻度 i が同時に増加した。また、過去に我々が行った研究ではイオン衝撃パラメータ P_i をスパッタ電力により制御した場合には、薄膜の内部応力は i/a の項に強く依存している事を報告している。²¹ これは、スパッタ電力の増加に伴い成膜速度が上昇したことでスパッタ粒子の入射頻度 a の項が変化した為である。

このイオン衝撃に基づくピーニング効果はスパッタガスイオンの粒子が成膜中の膜表面に衝突する事で、膜の塑性変形による加工硬化、圧縮応力が発生する。⁷⁻¹¹ イオン衝撃を定量的に評価し制御することで、薄膜の内部応力の設計が可能となると考えられる。¹⁷⁻²¹ また、成膜中にイオン衝撃を行うことにより、少ないエネルギーで膜内部に発生する内部応力を制御することが可能となる。よって、本研究で用いたイオン衝撃パラメータ P_i が膜の内部応力の設計の指標になると考えられる。

V. CONCLUSION

本研究は、DC マグネトロンスパッタ法を用いた成膜におけるイオン衝撃、つまりスパッタガスイオンによるピーニング効果の影響を質量の項をもつイオン衝撃パラメータ P_i により定量的に評価することを目的とした。

また、プラズマ測定には平板型ラングミュアプローブと MGA を用いた測定システムにより P_i を算出した。このイオン衝撃を定量的に評価し制御することで、薄膜の内部応力の設計が可能であると考えられる。基板バイアス変化させた結果、入射するイオンの速度と、入射頻度

は増加することが明らかとなった。これらを基にした P_i は様々な成膜条件の変化に対応でき、成膜時に薄膜に与える影響を定量的に評価することが可能であると考えられる。なお、 P_i には装置定数が含まれておらず、測定法も簡易的であり様々な装置に導入が可能である。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究は東海大学未来科学技術共同研究センターのエネルギー材料創生プロセスに関する研究において遂行された。ここに感謝の意を示す。本研究は平成 25 年度科学研究費補助金基板研究(C)(課題番号 24560859)により行われた。

REFERENCES

- ¹ D. W. Hoffman and M. R. Gaertner: J. Vac. Sci. Technol. 17 pp.425-428 (1980).
- ² T. J. Vink and J. B. A. D. Van Zon: J. Vac. Sci. Technol. A 9, pp.124-127 (1991).
- ³ F. Schatz, M. Hirscher and M. Schnell: J. Appl. Phys. 76, pp.5380-5382 (1994).
- ⁴ R. Wolfe and J. C. North: J. Vac. Sci. Technol. 15, pp.1675-1684 (1978).
- ⁵ A. Misra, S. Fayeulle, H. Kung, T. E. Mitchel and M. Nastasi: Nucl. Instrum. Methods B 148, pp.211-215 (1999).
- ⁶ S. G. Mayr and R. S. Averback: Phys. Rev. B 68, pp.2141051-21410510 (2003).
- ⁷ H. Windishmann: J. Appl. Phys. 62, pp.1800-1807 (1987).
- ⁸ C. K. Hwangbo, L. J. Lingg, J. P. Lehan, H. A. Macleod, J. L. Makous and S. Y. Kim: Appl. Opt. 28, pp.2769-2778 (1989).
- ⁹ C. A. Davis: Thin Solid Films 226, pp.30-34 (1993).
- ¹⁰ G. Carter: J. Phys. D 27, pp.1046-1055 (1994).
- ¹¹ N. Satomi, K. Tanaka, M. Kitamura and M. Nishikawa: J. Nucl. Mater. 241-243, pp.1138-1141 (1997).
- ¹² H. Kimura, K. Odajima, T. Sugie and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 18, pp.2275 (1979).
- ¹³ D.B. Crockett, P. E. Phillips, W. A. Craven, A. J. Wootton, A. 14. S. Wan and T. F. Yang, Rev. Sci. Instrum. 66, pp.366 (1995).
- ¹⁴ H. Y. Guo, G. F. Matthews, S. J. Davies, S. K. Erements, L. D. Hortons, R. D. Honks, P. C. Stangeby, Contrib. Plasma Phys. 36, S. pp.81-86 (1996).
- ¹⁵ F. Fujita, K. Nakajima and H. Yamazaki: Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, No.115, pp.81-88 (1983).

- ¹⁶ H.M. Mott-Smith and Langmuir. I, Phys. Rev, 28, pp.727 (1926).
- ¹⁷ K. Makita, T. Tanakamaru, M. Takeuchi, H. Uchida and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Metals 72, pp.714-718 (2008).
- ¹⁸ K. Makita, M. Takeuchi, M. Sato, H. Uchida and Y. Matsumura: Appl. Surf. Sci. 256, pp.1265-1267 (2009).
- ¹⁹ Y. Shinohara, K. Makita and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Metals 74, pp.610-613 (2010).
- ²⁰ A. Kohri, F. Hayashida, Y. Shinohara and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Metals 76, pp.355-358 (2012).
- ²¹ R. Toyoda, S. Toya, M. Hashimoto, Y. Shinohara and Y. Matsumura: J. Japan Inst. Metals 78, pp.132-136 (2014).