斜入射スパッタリング法による特異な微細構造を有する金属薄膜の形成*

井上 尚三** 生津 資大** 小寺澤 啓司†

Novel Structured Metal Film Growth by Glancing Angle Sputter Deposition

Shozo INOUE, Takahiro NAMAZU and Keiji KOTERAZAWA

It is well known that a sputtered metal film grows with inclined columns when the incident angle of sputtered particles inclines to the substrate normal. This phenomenon is usually explained by so-called self-shadowing effect. We have shown that the novel structured film, such as zigzag and/or helical columnar structure along with the growth direction, can be grown by changing the incident angle of sputtered particles into substrates during deposition. The relationship between sputtering conditions and film structures has also been investigated. Furthermore, the contact angle of a water drop on the Cr films with helical columnar structure was found to be much smaller than that on the inclined columnar film. This suggests that we can control the characteristics of surface by coating these novel columnar structured films.

Key words: rf magnetron sputtering, glancing angle deposition, columnar structure, Ti films, Cr films

1. 緒 言

スパッタリングや真空蒸着による薄膜成長の際、基板を蒸着粒子束から傾斜させると蒸着粒子の入射方向に幾分傾いたコラムからなる薄膜が成長することが知られている^{1)~4)}。この現象は、一般に self-shadowing effect⁵⁾(自己陰影効果)によって生じると説明されており、緻密で均一な薄膜を得るためには蒸着粒子が常に斜めから入射するようなジオメトリーは避けなければならないというのが常識である。これに対し、斜め入射を積極的に利用して薄膜物性を制御する試みもなされている。例えば、磁性膜の分野では、斜め蒸着によって成長させた Co や Ni 薄膜が非常に大きな保磁力を有するようになることや、それらの容易磁化軸を制御できる可能性があることなどが報告されている⁶⁾⁷⁾。また、光学薄膜の分野でも傾斜したコラム構造を持つ Al 薄膜が可視光の透過率に角度依存性を持つことが報告されている⁸⁾。ところが、これまでの斜め入射を利用した薄膜形成の試みでは、殆どの場合、蒸発源に対する基板の傾斜角度は固定されており、コラムの傾斜のみによる物性の変化が注目されてきた。

ここで、斜め入射による薄膜成長中に基板の傾斜角度を連続的に変化させることを考えてみよう。コラムの成長方向が薄膜の成長と共に連続的に変化していくので、ジグザグ状やらせん状の形態を持つコラムからなる薄膜の成長が実現できると予測される⁹⁾。Robbie ら¹⁰⁾¹¹⁾は、このような考えに基づいて、金属蒸着薄膜においてらせん状コラムを持つ薄膜が成長することを初めて示した。この技術をうまく利用すれば有効表面積や表面の凹凸を制御することができるので、光学素子や触媒などへの応用が期待できる。しかし、これまでに行われてきた特異な微細構造を持つ薄膜の研究例は被蒸着物質の飛来する方向が限定される蒸着薄膜によるものが殆どで、Ar ガスによる散乱の影響が大きいスパッタリング法による研究は多くない。従って、

スパッタリング法によってどのような構造の薄膜が実現できるか、また成長する微細構造に及ぼす成長条件の影響など、まだ十分明らかにされていない課題が山積している。さらに、このような微細構造を持つ薄膜の物性についても、光学特性¹²⁾など一部を除いてまだ詳細に検討されていないのが現状である。

そこで、本研究では、Ti および Cr 薄膜をスパッタリング法によって成長させる際の基板傾斜角度を成膜中にコントロールすることによってジグザグ状やらせん状のコラムを持つ薄膜を実際に作製し、その構造と薄膜形成条件の関係を明らかにすることを目的とした。さらに、このような特異な微細構造を持つ薄膜の水滴に対する接触角を測定し、微細構造が表面物性に及ぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

本研究では、薄膜作製に高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた。用いた装置の基板ホルダーとマグネロン電極の配置を図1に示す。この図のように、基板ホルダーはステップモーターによって回転可能な構造となっており、その回転軸とスパッタ粒子束との角度 (α) も $0 \sim 90^\circ$ の範囲で任意に設定できる。装置の到達真空度は約 1×10^{-4} Pa であり、ターゲッ

Fig. 1 Schematic illustration of the configuration used for the deposition of zigzag and/or helical columnar metal films

* 原稿受付 平成 17 年 9 月 21 日

** 正会員 兵庫県立大学大学院工学研究科 (姫路市書写 2167)

† 兵庫県立大学名誉教授

Fig. 2 Cross-sectional SEM observations of Ti and Cr films deposited at various oblique sputtered flux angle, α

トには直径75mmのTi(純度:99.9%)およびCr(99.9%)円板を用いた。ターゲット-基板間の距離は55mmとした。スパッタガスは純Ar(99.999%)であり、スパッタリング時の圧力は0.2~1.0Paの範囲とした。また、マグネトロンへの投入電力は100~300Wの範囲である。基板には主として(001)Siウェハを用い、その温度は特に制御せず室温とした。作製した薄膜のモルフォロジー観察および結晶構造解析には、FE-SEM(日立製作所:S-900, 加速電圧20kV)およびX線回折装置(Philips:Xpert MPD, Cu K α 45kV 40mA)を用いた。

3. 実験結果

3.1. 固定基板への薄膜成長

まず、基板を種々の角度で固定して薄膜を成長させ、スパッタ粒子束の入射角度に伴う成長形態の変化をSEM観察した。

図2は結果の一例であり、Ar圧は0.4Paで一定とし、種々の基板傾斜角度(α)で成長させた(a)Tiおよび(b)Cr薄膜の断面SEM観察写真である。高周波電力は、垂直入射時($\alpha=0^\circ$)での成膜速度が両薄膜でほぼ同じになるよう(33~38 nm/min)、TiおよびCr薄膜についてそれぞれ300Wおよび160Wとした。この図から、どちらの薄膜の場合も入射角0度では緻密な薄膜が成長しているが、入射角を大きくするにつれてコラムが次第に発達するとともに、コラムが傾斜していく様子がうかがえる。また、同じ入射角で成長させた薄膜を比較すると、Ti薄膜よりCr薄膜の方が、コラムの傾斜角度が大きい傾向が認められる。

本研究では、図3のようにコラムの傾斜角 β を定義し、断面SEM観察から測定したコラム傾斜角度 β をスパッタ粒子束の入射角度 α に対して整理してみた。その結果が、図4である。この図から、どちらの薄膜のコラム傾斜角度も入射角度が大きくなるにつれて大きくなっていくが、ある一定値で飽和することがわかる。蒸着薄膜ではコラム傾斜角度 β と入射角度 α の間に、 $2 \tan \beta = \tan \alpha$ なるtan則²⁾やTaitら³⁾による $\beta = \alpha - \sin^{-1}((1 - \cos \alpha)/2)$ のような関係(以下、Tait則と呼ぶ)があることが知られている。これらはいずれも経験的な関係であ

Fig. 3 Schematic of sputtered flux and column growth direction with angle definitions. α is the flux arrival angle measured from the substrate normal and β is the columnar inclination angle also measured from the substrate normal

Fig. 4 Columnar growth angle, β , as a function of the incident angle of sputtered flux, α . Solid line indicates the relationship called as tangent rule (Ref. 2) and broken line shows the relationship given by Tait (Ref. 3)

り、前者は主に低入射角度で、後者は 50° 以上の高入射角度で良い一致を示すと言われている。図4中の実線はTait則を、破線はtan則を示したものである。この図から、Cr薄膜のコラム

傾斜角は $\alpha = 70^\circ$ 程度まではtan則と良く一致しており、それ以上の角度ではTait則に近くなることがわかる。しかし、 $\alpha = 70^\circ$ 以上の傾斜角度はTait則よりも幾分小さい。一方、Ti薄膜は全ての入射角度域においてどちらの経験則よりも傾斜角が小さくなっている。スパッタリング法において蒸着薄膜の経験則より小さい角度側にずれるのは、スパッタリング法の蒸発源が面源（プレーナマグネトロンスパッタではリング状¹³⁾）であること、さらにArによる散乱を受けることから基板へのスパッタ粒子の入射方向に大きな分布が生じているためと考えられる。今回の装置構成で蒸発源の形状の影響を幾何学的に見積もると、スパッタ粒子の入射角分布は 10° 程度と推定された。一方、Arによる散乱も、高いAr圧で斜入射薄膜を成長させると経験則からのずれがより大きくなったことから無視できないと言える。また、図4で見られたTiとCr薄膜の挙動の差異はCrの融点(1875℃)の方がTiの融点(1668℃)より高いことに起因しているものと推察される。即ち、Crのadatomの方が表面拡散し難く、より自己陰影効果が有効に働くと考えれば説明できる。

以上のように、Crの場合の方がコラムの傾斜角度をより広い範囲で変化させることができ、らせん状などの特殊な構造を持つ薄膜の作製に適していると言える。そこで、これ以後の実験は主としてCr薄膜について行った。

3.2. ジグザグ状構造を有するCr薄膜の成長

傾斜基板上に薄膜を成長させる際、面内での 180° 回転と一定時間停止を交互に繰り返すと、膜厚方向にジグザグ構造を持つ薄膜を成長させることができる。本研究では、このようなジグザグ構造に及ぼすAr圧及び高周波電力の影響を調べた。

図5は、高周波電力を160W、入射角度 α を 70° で一定とし、

Fig. 5 Cross-sectional SEM photographs of zigzag columnar Cr films deposited at various Ar pressure. rf power and incident angle were fixed at 160 W and 70° , respectively

Ar圧を0.2～1.0Paの範囲で変化させて作製したCr薄膜の断面SEM観察写真である。膜厚がそれぞれ $1\mu\text{m}$ になるようにし、薄膜成長を行っている間に基板を3回回転させた。この図から、どのAr圧の場合もジグザグ状の構造が実現できていることがわかる。また、作製時のAr圧が低い方がよりジグザグ角度の大きい構造になることがわかる。これは、Ar圧が高くなると真空槽内のAr原子による散乱が大きくなりスパッタ粒子の基板への入射角度の分布が大きくなったためと考えられる。一方、高周波電力を変化させた実験では、ジグザグの角度、コラムの直径などの構造には大きな変化は生じなかったため、成膜速度はこのような薄膜のモルフォロジーに大きな影響を与えないと言える。いずれにせよ、基板の傾斜角度だけでなく、Ar圧によってもジグザグ構造の角度を制御できることが明らかとなった。

3.3. らせん状構造を有するCr薄膜の成長

らせん状構造の薄膜は、傾斜させた基板を基板面内でゆっくり回転させることによって作製できる。もし、回転速度が速すぎるとあらゆる方向からスパッタ粒子が基板に到達するのと同等となり、入射方向を基板に垂直とした場合と同じ様な構造を持つようになると推察される。以下、らせん状構造に及ぼす基板回転速度の影響を検討した結果について述べる。

図6は、高周波電力を160W、入射角度 α を 70° 、Ar圧を0.2Paで一定とし、 $1\mu\text{m}$ のCr薄膜成長中に基板回転回数が2～50回の範囲になるように回転速度を制御した試料の断面をSEM観察した写真の一例である。この図のように、回転回数10回までの試料((a)～(c))ではコラムに明確なねじれが観察されており、らせん状の構造が実現していることがわかる。また、そのらせん構造の直径は、基板回転回数が多くなるに従って小さくなっており、回転回数20回のもの((d))ではコラムの直径と殆ど変わらない大きさになっている様子がうかがえる。さらに、回転回数を50回にまで多くした試料((e))では、低倍での観察ではコラムにらせん状構造は認められない。しかし、基板へのスパッタ粒子の入射角度を 0° とした場合のモルフォロジー(図2(b): $\alpha = 0^\circ$)と比較すると、コラム間の隙間が多く表面の凹凸も大きくなっていることが明らかとなった。また、この試料を高倍で観察したところ、基板回転によって生じたと考えられる約20nm間隔の成長縞が各コラムに認められ、垂直入射の場合の成長様式とは異なっていることが示唆された。

3.4. 対水接触角による表面物性の検討

斜め入射スパッタリング法を利用して入射角度や基板回転をコントロールすることで、ジグザグ状やらせん状の特異な微細

Fig. 6 Cross-sectional SEM photographs of helical columnar Cr films fabricated with various numbers of substrate rotation during deposition. rf power and incident angle were fixed at 160 W and 70° , respectively

Fig. 7 Definition of the contact angle of a water drop in this work. A typical photograph of a $4\mu\text{l}$ water drop on a inclined columnar structured film surface is also shown

Fig. 8 Contact angle of a water drop as a function of (a) the incident angle of sputtered flux for the inclined columnar Cr films, and (b) the number of the substrate rotation for the helical columnar Cr films

構造を持つ薄膜を作製できることが明らかとなった。次のステップは、これらの微細構造を持つ薄膜が何に利用できるかを検討することになる。図6のSEM観察写真に見られるように、今回作製したらせん状の微細構造を持つCr薄膜のモルフォロジーは垂直入射によって成長した薄膜（図2(b): $\alpha = 0^\circ$ ）とは大きく異なっており、表面粗さが大きくなる傾向が認められる。このような薄膜では、濡れ性などの表面物性が変化している可能性がある。本研究では種々の条件で作製した薄膜表面の濡れ性を、水滴の接触角（以後、対水接触角と呼ぶことにする）によって比較検討することにした。対水接触角は、図7に示すように物質表面についた水滴の接線と物質表面のなす角度と定義される。本研究では、ピペットで薄膜表面に滴下した $4\mu\text{L}$ の蒸留水の水滴を側方から観察することによって求めた。図7

Fig. 9 XRD patterns of (a) the inclined columnar Cr films deposited at various incident angle of sputtered flux, and (b) the helical columnar Cr films fabricated with various numbers of the substrate rotation during deposition

には、実際に薄膜表面に滴下した水滴の典型的な写真も併せて示した。

図8(a)は、本研究で作製した斜め入射Cr薄膜の対水接触角を入射角 α に対してプロットしたものである。この図から薄膜作製時のスパッタ粒子の入射角度によらず、Cr薄膜の対水接触角はほぼ100度で一定であることがわかる。一方、図8(b)はらせん構造薄膜作製時の基板回転回数に対して対水接触角をプロットしたものであり、このように回転回数の増加に伴って接触角が急激に減少する様子がうかがえる。対水接触角が変化することとしては、試料の表面粗さや結晶構造の変化が挙げられる。しかし、斜入射薄膜については、図2に見られるように入射角が大きくなるほど表面粗さも大きくなっていったが、接触角には大きな変化が認められない。従って、表面粗さは、本研究のらせん状構造を持つCr薄膜の対水接触角を変化させた直接の原因ではないと考えられる。

次に、結晶構造の影響について検討しよう。図9は、これらの薄膜のX線回折図形である。(a)の斜め入射薄膜について見ると、非常にピーク強度が弱いものの、入射角度によらず110配向した薄膜が成長していることがわかる。一方、(b)のらせん状薄膜の場合も配向性には変化は見られないが、回転回数を多くするにつれて回折強度が大きくなっており、結晶性が良くなっていく傾向が認められる。しかし、この結晶性が良くなった基板の回転回数（20回転以上）と接触角が急激に変化した回転回数（数回転程度）は一致しておらず、これも接触角急減の直接

の原因と考えるには無理があると言える。

らせん構造薄膜で対水接触角が変化した原因としても一つ考えられるものとして、コラム間の隙間の影響が挙げられる。斜入射薄膜では図2に見られたようにコラムが傾いてもコラム間の隙間は比較的小さいが、らせん状薄膜では図6のように基板を回転させるとコラム間の隙間が急激に大きくなるように見受けられる。この隙間による毛細管現象が働いて水滴の濡れ性が向上し、対水接触角が減少したと考えれば実験結果を説明できることになる。この考え方が正しいかどうかは現状では不明であるが、いずれにせよ本研究により薄膜内部に微細構造を持たせることで濡れ性を変化させることができる可能性を示せた。このことは、微細構造を持つ薄膜の応用分野として、触媒などの化学反応場としての利用が有望であることを示唆している。今後、この技術を化合物薄膜などに展開させていきたい。

4. 結 言

本研究では、スパッタ粒子束の基板への入射角を薄膜成長中に制御することで、ジグザグ状やらせん状の微細構造を持つコラムからなるTiおよびCr薄膜を成長させることを試み、その結晶構造の変化や表面物性の変化について検討を加えた。得られた結果を、以下に列挙する。

- (1) 斜め入射によって成長するコラムの最大傾斜角度は材料に依存しており、Cr薄膜の方がより傾斜が大きくなることわかった。
- (2) 本研究で試みた方法では、作製可能なジグザグ状・らせん状の微細構造は一定の範囲内に限定されるが、スパッタ粒子束の基板への入射角度、基板の回転速度、Ar圧等によってこれらの形態を制御できた。
- (3) さらに、らせん状の微細構造を持たせることで、Cr薄膜の対水接触角を小さくして濡れ性を向上させることができることも明らかとなった。

謝 辞

本研究の実験を実施するに当たり、卒業研究生であった大地亮太氏（現神鋼テクノ（株））の協力があつたことを記し、感謝いたします。また、接触角の測定にご協力いただいた兵庫県立大学石垣博行教授、および当時同大学大学院生の関島美樹氏（現三菱重工（株））に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) N.G. Nakhodkin and A.I. Shaldervan: Effect of vapour incidence angles on profile and properties of condensed films, *Thin Solid Films*, **10**, (1972) 109.
- 2) H.J. Leamy, G.H. Gilmer and A.G. Dirks: The microstructure of vapor deposited thin films, *Current Topics in Materials Science*, **6**, (1980) 309.
- 3) R.N. Tait, T. Smy and M.J. Brett: Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films*, **226**, (1993) 196.
- 4) P. Frechard, S. Andrieu, D. Chateigner, M. Hallouis, P. Germinet and M. Pernet: Oblique growth of iron thin films on glass: a cross-sectional transmission electron microscopy study, *Thin Solid Films*, **263**, (1995) 42.
- 5) J.A. Thornton: High rate thick film growth, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, (1977) 239.
- 6) K. Okamoto, T. Hashimoto, K. Hara and E. Tatsumoto: Origin of magnetic anisotropy of iron films evaporated at oblique incidence, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31**, (1971) 1374.
- 7) 日本学術振興会編: 薄膜ハンドブック, オーム社, (1983) 713.
- 8) R.J. Ditchburn and G.B. Smith: Useful angular selectivity in oblique columnar aluminum, *J. Appl. Phys.*, **69**, (1991) 3769.
- 9) T. Motohiro and Y. Taga: Thin film retardation plate by oblique deposition, *Appl. Optics*, **28**, (1989) 2466.
- 10) K. Robbie, M.J. Brett and A. Lakhataia: First thin film realization of a helicoidal bianisotropic medium, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, (1995) 2991.
- 11) K. Robbie, J.C. Sit and M.J. Brett: Advanced techniques for glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, (1998) 1115.
- 12) K. Robbie and M.J. Brett: Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, (1997) 1460.
- 13) 和佐清孝, 早川茂: 薄膜化技術, 共立出版, (1992) 136.