大電力パルススパッタリングを用いた金属膜の構造制御

中 野 武 雄

成蹊大学理工学部 〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

(2017 年 1 月 27 日受付；2017 年 3 月 14 日掲載決定)

Modification of Microstructure of Metal Films using High Power Pulsed Magnetron Sputtering

Takeo NAKANO

Seikei University, 3-3-1 Kichijoji Kita-machi, Musashino, Tokyo 180-8633

(Received January 27, 2017 ; Accepted March 14, 2017)

High power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) is a variant of sputtering deposition method in that pulsed power is applied to the sputtering target with low repetition frequency and small duty ratio. It produces high density plasma intermittently which enables the ionization of sputtered atoms and the control of their energy and direction by introducing potential difference between the plasma and the substrate. We have proposed two HPPMS techniques which can control the plasma potential. One is to modify the target voltage waveform where the positive voltage is applied during the “pulse-off” period. The other is to use the triode configuration in which a positively-biased electrode is added. Positive plasma potential could be confirmed experimentally, and dense film structures and smooth surfaces could be obtained by these methods. It suggested that the ionized atoms impinged on the growing film surface with accelerated kinetic energy.

KEYWORDS : HPPMS, film structure, plasma potential control

1. は じ め に

マグネトロンスパッタ法は、産業的に広く利用されている製膜手法の一つである^{1,2)}。真空蒸着に比べ、スパッタ法で得られた薄膜は緻密性・密着性に優れ、特に製膜時の圧力を 1 Pa 以下程度の圧力に保った場合には、低温でも良好な膜が得られることが多い。この理由は、ターゲットからスパッタ粒子が放出される際、1~10 eV 程度の大きな運動エネルギーを持つ³⁾ためと理解されている。低圧力下では、粒子は雰囲気ガスとあまり衝突しないので、粒子は初期のエネルギーを失うことなく成長中の膜に突入する。このような高エネルギーの粒子が、堆積粒子の拡散を促進したり、反跳打込みを通して膜を緻密化したりする^{4,5)}。以上のような事情は、Thornton によって基板温度と製膜時圧力とを 2 軸とするゾーンモデルにまとめられている⁶⁾。

1990 年代に入ると、イオン化スパッタ (Ionized Phys-

ical Vapor Deposition : IPVD) と呼ばれる手法が開発されるようになった^{7~9)}。IPVD では、通常はほとんどが中性粒子であるスパッタ粒子をイオン化し、粒子の方向や入射エネルギーを電場・電位差によって制御する。スパッタ粒子のイオン化は、主に粒子が通過するプラズマ空間の電子密度の上昇によって実現する。これには交流電磁界によるプラズマ加熱機構を追加した RF 支援/マイクロ波支援スパッタや、後述する HPPMS などが利用されている。

入射エネルギーの変化は、薄膜の構造に大きく影響する。基板に負の電位を加えた場合に薄膜の構造が変化することは、IPVD のみならず、様々なプラズマ製膜プロセスにおいて良く知られている¹⁰⁾。これを受け、Thornton のモデルの圧力軸を入射粒子エネルギーで置き換えたゾーンモデルが近年 Anders により提唱された¹¹⁾。低基板温度・低入射エネルギーにおいては、射影効果によって薄膜は多くの間隙を含む構造 (Zone 1 構造) となる。しかし粒子のエネルギーを高めれば、薄膜材料の融点 T_m (絶対温度) の 0.2 倍程度の温度でも緻密な繊維

状の構造 (Zone T 構造) が得られるとされる。これはプラスチックなどの低融点基板にも、高融点材料の緻密な膜を形成することが可能であることを意味する。このような緻密な構造は、電気伝導層や保護膜・ガスバリア膜を初めとする様々なアプリケーションに有利であり、粒子エネルギーを制御可能な (かつできうるならば簡便な) 薄膜堆積法は、大きな需要を持つと考えられる。

大電力パルススパッタ (High Power Pulsed Magnetron Sputtering : HPPMS) は 1999 年に Kouznetsov ら¹²⁾によって提案された IPVD の一種で、数 % 程度と非常に小さな duty 比のパルス電力を、数 10 Hz~1 kHz 程度の比較的低い周波数でターゲットに印加する手法である^{13~16)}。これによって、瞬間的には数 kW/cm² に及ぶ電力をターゲットに印加し、IPVD に必要な高密度プラズマを形成する。このとき、時間平均電力は低く抑えることができるので、ターゲットへの過大な熱負荷を避けることができる。

HPPMS で得られた膜の構造に関しては、先の Kouznetsov らのほか、Alami ら¹⁷⁾や Samuelsson ら¹⁸⁾による報告がある。いずれも DC 放電でのスパッタに比べ、HPPMS では膜の構造が緻密になるというもので、これらは、イオン化した粒子が基板近傍に存在する電位差 (プラズマシース) からエネルギーを得て入射したため、と理解できる。プラズマは電気導体なので、ある決まった電位 (プラズマ電位) を持つ。またスパッタ製膜で用いるような低圧放電プラズマでは、両極性の荷電粒子であるイオンと電子との質量差・温度差に起因して、プラズマと壁の間には電位差が発生する。装置壁面の大部分が接地電位に置かれている場合、この電位差は通常数 V 程度の大きさとなる。この電位差によって加速されたイオンは中性粒子に比べればずっと大きなエネルギーを持ち、かつ IPVD ではイオン化率が高いために、粒子エネルギー上昇による影響が現れる。しかし、プラズマ・基板間の電位差を制御可能であれば、より大きな効果が期待できる。

我々は、スパッタ (IPVD) におけるイオン入射エネルギーの制御に、「プラズマ電位を無制御 (接地電位に対して数 V) ・基板に負バイアス印加」という従来の手法ではなく、「プラズマ電位を正・基板は接地電位」とするアプローチを試みている。これが可能であれば、基板の電氣的絶縁が不要になるので、装置の設計が簡単になるし、ロールコーターなどへの対応も容易になる。

具体的には、接地電位に比べて高い電位を持つ電極をプラズマに接触させることで、プラズマ電位を上昇させることが可能であることを 2 種類の手法で実験的に示した。一つめの手法としては、パルス放電のオフ期間のタ

ーゲット電位を正に設定することで、パルスオンの期間に形成された高密度プラズマのアフターグロー領域における電位を上昇させた¹⁹⁾。また別の手法として、スパッタガンのカソード・アノード構成に、さらに電極を加えて 3 極構造とし、この追加電極への電圧印加を通してプラズマ電位を上昇させた²⁰⁾。実際に薄膜を作製したところ、いずれの手法においても薄膜の構造に明確な変化が確認できた。粒子のイオン化が促進された HPPMS において、この変化はより顕著であった。本稿では、これまでの実験結果を示し、プラズマ電位が変化する機構についても考察する。

2. パルスオフ期間のターゲット電位を用いたプラズマ電位の制御

パルススパッタにおいては、パルス周波数と duty 比、またパルスオンのときの電圧 (電力) が基本的な実験パラメータとなるが、パルスがオフの期間のターゲット電位も、放電の維持^{21, 22)}や粒子エネルギー^{23, 24)}に影響を与えることが報告されていた。我々は二つのパワー半導体スイッチによって、パルスオン時/オフ時のターゲット電位を独立に制御できるパルス電源を平和電機 (株) の協力の下に開発・作製し、実験に用いている。これを通常のスパッタ装置に接続し、実験を行った。装置は直径 20 cm、高さ 21 cm の円筒形の真空チャンバからなり、円筒の中心軸に沿って 2 インチターゲット用のスパッタガンが置かれている。この装置をターボポンプによって 10⁻⁵ Pa 台に排気してから、スパッタガスである Ar を導入して放電および製膜の実験を行っている。

この装置を用いて、まずオフ期のターゲット電位がパルス電圧印加後のプラズマ形成に及ぼす影響を調べた²⁵⁾。その結果、パルスオフ期の電位 (V_b) を変化させることで、パルス電圧を印加したのちに電流が立ち上がるまで (放電が形成されるまで) の遅延時間に変化が見られた。 V_b が負の場合は、 V_b の絶対値が DC 放電での放電維持電圧より大きいと、電流は非常に速やかに立ち上がる。一方それよりも絶対値が小さくなると遅延は大きくなり、プラズマが発生しにくい状況となることがわかった。一方 V_b の極性を正にすると、たかだか +10 V 程度でも極端に遅延が大きくなった。これは、オン期に形成されたプラズマに存在する電子がターゲットに逃げ、プラズマが速やかに散逸するためと理解された。

プラズマが正電位の電極に接触すると、電位勾配 (電場) を遮蔽しようとしてプラズマ中の電荷が移動する。このときプラズマ中の電子・正イオンの質量の違いから、ほぼ電子のみが移動するため、プラズマ自身の電位がほぼ電極と同じ電位にまで上昇することになる。よっ

て、プラズマ中のイオンは接地電位においた基板に、電位差分のエネルギーを受けとって入射するはずなので、膜構造への効果が生じると考えた。

この仮説を検証するために、ラングミュアプローブを用いたプラズマの計測と、実際の薄膜堆積とを行った¹⁹⁾。ターゲットにはCuを用い、アルゴン圧力を1~5 Pa、パルスの繰り返し周波数を200 Hz、duty比を5~20%に設定して放電させた。放電の電流・電圧波形をモニタし、オフ期も含む時間平均電力が100 Wとなるようにオン期の電圧 (V_p) を調整した。プローブ測定は、Scientific systems 社の SmartProbe を用いた。本装置には外部トリガに内部遅延を加えてゲート測定する機能があり、パルス電圧オン以降のプローブ I-V 特性を記録することが可能になっている。プローブは直径 0.38 mm、長さ 1 cm のタングステン線とし、ターゲットの中心軸に平行に置いた。プローブ先端からターゲット面までの距離は 5 cm とした。

Fig. 1 に、時間分解プローブ測定の結果を示す。これは 1, 3, 5 Pa 各圧力において、 V_b が 0 V のときと +40 V のときの電子密度・プラズマ電位の時間変化をまとめた結果である。このときの放電条件は周波数 200 Hz、duty 比 10% とした。すなわち 500 μ s がパルスオン期の終わりとなる。オン期の密度・プラズマ電位には V_b による違いは見られなかった。

パルスオフ期になると、電子密度は時間経過とともに指数関数的に減衰した。この減衰は圧力が低いほど速かった。イオンの平均自由行程が伸び、両極性拡散^{26, 27)}の

Fig. 1. Time dependences of electron density and plasma potential of the HPPMS plasma for modified V_b .¹⁹⁾

拡散係数が増加したものと理解できる。

オフ期のアフターグロープラズマにおけるプラズマ電位 ϕ_p には、 V_b による明らかな違いが見られた。 $V_b=0$ の場合には、 ϕ_p はオン・オフ期を通じて数 V 程度に留まったが、 V_b を +40 V とすると ϕ_p は最大 30 V 程度まで上昇した。この電位が上昇する期間は、1 Pa ではパルスオフ後 100 μ s 程度とごく短かった一方で、3 Pa では 300 μ s、5 Pa の場合はおよそ 1.2 ms 程度 (図中には示していない) と、圧力上昇に伴って長くなった。これは密度の減衰の遅さに対応し、この電位上昇がプラズマによるターゲット電位の遮蔽で生じていることを示唆している。

実際に Cu 薄膜を堆積させた結果を Fig. 2 に示す。基板には HF 処理した低抵抗率の n 型 Si を用いた。基板は水冷した銅ブロックのホルダにアルミホイルを挟んで密着させ、十分な熱接触を確保した。ターゲットと基板間の距離は 5 cm とした。製膜に先立って、水晶振動子型膜厚モニタ (QCM) を基板位置に置き、各条件での成膜速度を測定した。DC と HPPMS とでは成膜速度の電力依存性が異なったが、ここで用いた平均電力 100 W の条件においては、両者はほぼ同じ値となった。ここでは、いずれの圧力でも 15 分間の製膜を行った。

製膜後に基板を取り出して劈開し、断面を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-6510) で観察した。Fig. 2 の各図中、右下のスケールが 1 μ m を示す。いずれも時間平均電力は 100 W、HPPMS による製膜では duty 比を 5% とし、ここでは V_b が 0 のときと +100 V のときの結果を示した。なおこれらの図においては、構造が緻密な膜では基板からの劈開切断の際に膜の延性が強く出て、Cu 膜が引き千切られるような破断様式が生じた場合がある。このため、実際の膜の内部構造とはそのまま対応していない場合がある。

DC で作製した膜の構造は、先に述べた Thornton のゾーンモデルに対応し、空隙の多い独立した柱からなる Zone 1 様の構造をとった。一方 HPPMS で作製した膜では、空隙が潰れ、延性を示す、より緻密な構造が形成された。また V_b を +100 V にすると、各圧力でそれぞれより緻密な膜構造を示唆する結果となった。

圧力 3~5 Pa では、Cu 原子はほぼ雰囲気ガスと同様な速度にまで減速されている (熱化している) と考えられる^{28, 29)}。これはエネルギーにすると 0.1 eV 以下の程度である。プローブ測定の結果から、 $V_b=0$ の HPPMS においてもプラズマ電位は数 V の大きさとなっていたから、イオン化率の高い HPPMS では、堆積する Cu 原子/イオンの平均エネルギーは DC に比べて大きいはずである。また $V_b=+100$ V の場合には、アフターグロー

Fig. 2. Cross section SEM images of Cu films deposited by HPPMS with different off-pulse target voltages.¹⁹⁾

期にプラズマから基板へ入射するイオンはより大きなエネルギーを持つものと考えられ、Anders のモデルに対応して緻密な膜構造をもたらしたと考えられる。

3. 3 極型 HPPMS によるプラズマ電位の制御

前章で述べたオフ期のターゲット電位を利用する方法は、電源のみの交換で効果を期待できるメリットはあるが、オフ期電位を 100 V と相当高い電位にする必要があった。これはパルスオン期にターゲットから放出されてイオン化したスパッタ粒子の多くが、オン期のうちに基板に到着してしまい、オフ期に上昇したプラズマ電位の効果を受けにくかったためと考えられる。

パルス幅を調整して、粒子が到着するタイミングとプラズマ電位が上昇するタイミングとを同期させることも不可能ではないだろうが、粒子の輸送プロセスは材料やガス圧力などによって異なるし、パルス幅は放電形成にも影響するので、条件ごとに最適なタイミングを調整するのは手間が大きい。

プラズマ電位の上昇は、プラズマに接触した電位の高い電極によってもたらされる。よってターゲットとは別の電極をプラズマに接触させ、これに正の電位を加えれば、パルスオン期にもプラズマ電位を上昇させることが可能ではないかと考えた。スパッタ装置に同様な電極追加を行った例としては、Jung らによる報告³⁰⁾がある。彼らは DC 放電のスパッタガンと基板の間にグリッドを追加して正の電位を印加することにより、堆積した Ti 膜の構造が Zone 1 から Zone T 様へ変化することを確認

Fig. 3. Time dependences of electron density and plasma potential of the triode HPPMS plasma.²⁰⁾

している。彼らはグリッドによるイオンの引き出し効果が重要な役割を果たすと議論しているが、通常のプラズマではこのような電位差はごく短距離で遮蔽されてしまう。よって膜構造への影響は、むしろプラズマ電位の変化によってもたらされるものと我々は考えた。

そこでスパッタガンのアノードキャップの上部に煙突のような形状の電極を追加し（後出の Fig. 4 の中央の写

Fig. 4. (color online). Plan view SEM images of Cu films deposited by triode sputtering system.²⁰⁾

真を参照), ここに電圧 V_c を印加した²⁰⁾。ラングミュアプローブによって, 同様にプラズマ電位の時間分解計測をした結果を Fig. 3 に示す。このときの条件は Ar 圧力が 5 Pa, 繰り返し周波数は 200 Hz, duty 比は 5% とし, 時間平均電力は 100 W となるよう調整した。今回はパルスの on-off 期を通してプラズマ電位が上昇していることを確認できた。

同様の放電条件 (圧力 5 Pa, 時間平均電力 100 W) で, 実際に Cu 膜を堆積させた結果を Fig. 4 に示す。これらは SEM の平面画像で, 右下のスケールが 1 μm を示す。上段は DC での結果, 下段が duty 比 5% の HPPMS における結果である。電力は上述のプローブ測定のとおり調整した。このとき製膜に先立って QCM で計測した成膜速度は, いずれの条件でも 2 nm/s でほぼ一定となった。堆積時間は 18 min とした。

$V_c=0$ における通常の DC 製膜では, 膜の表面にヒビが観察され, 射影効果によって生じる Zone 1 の構造となっていることが示唆される。DC でも V_c を +40 V とすると, 平面の平坦性が大きく改善されていることがわかる。これはプラズマ電位の上昇が, 放電プラズマ中の正イオンのエネルギーを増した結果であると考えている。 V_c の効果は HPPMS の場合により顕著で, +20 V でも SEM 画像ではほぼ完全に平坦な像となった。オフ期電位 V_o を +100 V にまで変化させた Fig. 2 の結果と比べると, たかだか +20 V で顕著な平坦性の改善が見られた今回の結果は, オン期のプラズマ電位の上昇が, 入射イオンの (オン・オフ期を通した) 平均エネルギー

の増加に大きく寄与していることを示している。

プラズマの電位が, 接触する電極のうち最も高い電位前後にまで上昇する効果は, プラズマを出入りする電流^{26, 27)} の連続条件からも理解できる。プラズマ電位 ϕ_p より十分負の電極にはイオン電流のみが流入する。この電流密度はボーム条件から決まり,

$$j_i = 0.605en_p\sqrt{kT_e/m_i} \quad (1)$$

となって, プラズマ電極間の電位差によらないことが知られている (ここで e は素電荷, n_p はプラズマ密度, k はボルツマン定数, T_e は電子温度, m_i はイオンの質量)。一方プラズマ電位 ϕ_p に近い電位 V_w を持つ電極への電流は, 電子によるものが優勢となる。これは電子にマクスウェル-ボルツマン型のエネルギー分布を仮定すれば,

$$j_e = -e\frac{1}{4}n_p\sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}\exp\left(-\frac{e(\phi_p - V_w)}{kT_e}\right) \quad (2)$$

で与えられる (m_e は電子の質量)。式 (1) と (2) の分母に, それぞれ m_i と m_e の平方根が現れていることからわかるように, $\phi_p \approx V_w$ における電子電流密度 j_e は, イオン電流密度 j_i よりも遥かに大きい。よって高い電位の電極面積が非常に小さな場合を除き, プラズマに出入りする電流が保存されるためには, プラズマの電位は V_w を超える値にまで上昇することになる。

以上のように, 3 極型の HPPMS は簡便にプラズマ電位の制御が可能で, 薄膜構造の緻密化に顕著な効果を持つことが示せた。

4. お わ り に

プラズマ電位を正に上昇させることで、プラズマ中の正イオンの接地基板に対する入射エネルギーを増加させ、薄膜構造を変化させる試みについて述べた。パルス放電におけるオフ期間の電圧の調整、あるいは追加電極の挿入によって実際にプラズマ電位が上昇し、堆積される薄膜の構造に明らかな変化が観察された。イオン化率の高い HPPMS において、この効果はより顕著であった。スパッタ製膜においては、プラズマはターゲットを叩く正イオンのソースとしての役割のみを意識されがちであるが、プラズマを通して堆積される薄膜構造を変化させることもできる。これは望む薄膜を得るためのレシピの一つとして、色々な場面に適用可能であろうと考えている。

本研究の一部は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成 20 年度～平成 24 年度）および科学研究費補助金（基盤研究（C）No. 24560063）による助成を受けて行われた。

文 献

- 1) P.J. Kelly and R.D. Arnell : *Vacuum* **56**, 159 (2000).
- 2) G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl and R. Bandorf : *Vacuum* **84**, 1354 (2010).
- 3) R. Behrisch and W. Eckstein (Eds.) : "Sputtering by Particle Bombardment : Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies" (Springer, Berlin, 2007).
- 4) D.M. Mattox : *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1105 (1989).
- 5) S.M. Rossmagel and J.J. Cuomo : *Thin Solid Films* **171**, 143 (1989).
- 6) J.A. Thornton : *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 3059 (1986).
- 7) J.A. Hopwood : "Ionized Physical Vapor Deposition" (Academic Press, San Diego, 1999).
- 8) U. Helmersson, M. Lättemann, A.P. Ehiasarian, J. Bohlmark and J.T. Gudmundsson : *Thin Solid Films* **513**, 1 (2006).
- 9) S.M. Rossmagel : *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2585 (1998).
- 10) P.M. Martin (Ed.) : "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 3rd ed." (Elsevier Inc., Oxford, 2010).
- 11) A. Anders : *Thin Solid Films* **518**, 4087 (2010).
- 12) V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson and I. Petrov : *Surf. Coat. Technol.* **122**, 290 (1999).
- 13) K. Sarakinos, J. Alami and S. Konstantinidis : *Surf. Coat. Technol.* **204**, 1661 (2010).
- 14) J.T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin and U. Helmersson : *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 030801 (2012).
- 15) D. Lundin and K. Sarakinos : *J. Mater. Res.* **27**, 780 (2012).
- 16) N. Britun, T. Minea, S. Konstantinidis and R. Snyders : *J. Phys. D : Appl. Phys.* **47**, 224001 (2014).
- 17) J. Alami, P.O.A. Persson, D. Music, J.T. Gudmundsson, J. Bohlmark and U. Helmersson : *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 278 (2005).
- 18) M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson and U. Helmersson : *Surf. Coat. Technol.* **205**, 591 (2010).
- 19) T. Nakano, N. Hirukawa, S. Saeki and S. Baba : *Vacuum* **87**, 109 (2013).
- 20) T. Nakano, T. Umahashi and S. Baba : *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 028001 (2014).
- 21) P. Vašina, M. Meško, J.C. Imbert, M. Ganciu, C. Boisse-Laporte, L. de Pouques, M. Touzeau, D. Pagnon and J. Bretagne : *Plasma Sour. Sci. Technol.* **16**, 501 (2007).
- 22) J.T. Gudmundsson : *Vacuum* **84**, 1360 (2010).
- 23) I. Safi : *Surf. Coat. Technol.* **127**, 203 (2000).
- 24) J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul and J.A. Rees : *Surf. Coat. Technol.* **202**, 1418 (2008).
- 25) T. Nakano, C. Murata and S. Baba : *Vacuum* **84**, 1368 (2010).
- 26) 菅井秀郎 : "プラズマエレクトロニクス" (オーム社, 2000).
- 27) M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg : "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Ed." (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005).
- 28) T. Nakano and S. Baba : *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 038002 (2014).
- 29) T. Nakano, R. Yamazaki and S. Baba : *J. Vac. Soc. Jpn.* **57**, 152 (2014).
- 30) M.J. Jung, Y.M. Chung, J. Houska, P. Baroch, J. Vlcek, J. Musil, K.H. Nam and J.G. Han : *Surf. Coat. Technol.* **200**, 421 (2005).