イオンプレーティングの基礎特性と結晶成長

加藤 牧夫*・梅宮 伸夫**・坂田 亮***

(昭和51年3月1日受理)

Fundamental Characteristics of Ion Plating Method and the Crystal Growth

Makio KATO*, Nobuo UMEMIYA** and Makoto SAKATA***

*(Technical College of Tokyo, 1220-2 Kunugida-Machi Hachioji Tokyo)

**(World Engineering CO., LTD., 1287 Tate-Machi Hachioji Tokyo)

*** (Faculty of Engineering, Keio University, 832 Hiyoshi-Machi, Kohoku ku, Yokohama)

(Received March 1, 1976)

Ion plating method was described by D. M. Mattox (1963) and has been examined by various researchers from different point of view. The practical use of ion plating method, whose value is well recognized, has been widely applied to the field of industry.

In this paper, the study of hf ion plating method is experimentally described, and the structure of copper layers, which is grown on silicon wafers and glass plates by the method under various conditions, is determined by the X-ray diffraction method.

1. はじめに

1963年 Mattox氏¹⁾によって提唱された、イオンプレーティングの方法は、従来の真空蒸着過程に蒸発物質をイオン化させる行程を取り入れ良品質膜を効果的に生成する方法であり、金属などの表面処理技術の無公害化を初め多くの優れた特長を持っている。

イオンプレーティング技術は被試料をプラズマ中に置いて生成するプラズマ法と高真空中に試料を置いて行なう方法(イオンビーム法)とに大別される。近年これらの装置に関する研究や改良が盛んに行なわれ、数々の論文²⁾や技術解説³⁾が発表されている。

プラズマ法は不活性ガスの放電状態作成方法の形式から直流励起方式および高周波励起方式とに分けられる。

初期においては、イオンプレーティング法によって作成された蒸着膜の付着強度が、他の方法で作成された薄膜と比較して著しく強力なため主として耐蝕、耐摩耗などの実用研究として進められてきた。イオン工学的に示唆に満ちたこの方法をより広い分野に応用するために

は、さらに基礎測定を行ない解析し累積する必要があると思われる。

本実験においては、高周波励起方式の特長として、1)イオン化効率が大きい、2)密着性が良い、3)反応性イオン化プレーティングが可能、などを考慮して高周波励起方式によるイオンプレーティング装置を試作し、この技術に対する基礎測定と種々の条件下で作成した金属薄膜の結晶方向性について報告する。

2. 実 験

2.1 装置

Fig. 1 に装置の概略を、Fig. 2 にその写真を示した。

本装置は、通常の真空蒸着装置をイオンプレーティング用に改造したもので、ガラスベルジャ(直径 43 cm, 高さ ϕ 55 cm)の中に高周波コイル(銅パイプで巻数5.5回)、基板ホルダ、基板加熱器、基板温度測定用熱電対およびガス導入装置など配備してある。高周波電源として周波数 18 MHz、出力 2 kW のものを使用した。排気系としては、補助排気として 500 [l/min]の油回転ポンプを使用し、主排気は液体窒素トラップ付き 4 吋油拡散ポンプを用いた。

2.2 基礎実験

* 東京工業高等専門学校(八王子市町田1220-2)

** ワールドエンジニアリング株式会社(八王子市館1287)

*** 慶応義塾大学(横浜市港北区日吉町832)

Fig. 1 Schematic diagram of the ion plating apparatus.

すでに数種の論文において発表された基礎測定に追加して、直流励起方式（高周波法に配備されているため電界など、ベルジャ内は複雑である）と高周波励起方式の相互作用を調べるため、アルゴンガス圧力変化（ $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-3}$ Torr）に対する直流電圧対電流特性の観測、次に直流印加放電状態に高周波電力を供給した場合、さらに蒸着ヒラメント加熱時の変化など、種々比較測定を行なった。

2.3 生成膜の分析

アルゴンガス圧力（ $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr）、基板（ガラス：コーニング社 G-705, Si : N-type [111], P-type [111], および基板温度（ $100 \sim 400^\circ\text{C}$ ）, など種々に変化させた条件で薄膜を生成し、X線回折装置によって金属薄膜の結晶異方性⁴⁾を検討した。測定はディフラクトメータ法で行ない、使用装置および操作条件は次の通りである。

装 置：回転対陰極形X線回折装置

回折角： $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 間走査

X 線：Cu-K α 特性線

モノクロメータ：グラファイト結晶

負 荷：50 [kV], 80 [mA]

検出器：シンチレーションカウンタ

3. 実験結果

3.1 基礎測定

Fig. 3 は基板を陰極とし、蒸発用ヒラメントおよび高

Fig. 2 Photograph of the inner belljar.

Fig. 3 Variation of the cathode circuit current density as function of the accelerating voltage during exciting for various Ar pressures.

周波入力端子の各一方を陽極に接続して直流電圧を印加した場合の種々の Ar 圧のもとにおける電圧と電流の対数特性を示したものである。実験条件としては、蒸発用ヒラメントと基板間隔は 11 cm、高周波印加コイルの上端と基板間は 3 cm である。また圧力は、 10^{-6} Torr の真空中に Ar ガスを徐々に注入してベルジャ内圧を変化させた。

この測定は、ベルジャ内の配備物体（直流励起方式と比較して）の差が発生する直流プラズマに対して、どのような変化を与えるかについて観察した。

測定結果から電圧 V と電流 I の間の実験式を導くと、

$$I = C_0 V^{2.31 \sim 2.35}$$

となる。ただし C_0 は定数である。この C_0 は Ar 圧力によりやや異なるが、二極管理論の空間電荷に類似した V - I 特性を示した。また本実験装置による直流励起のための Ar 限界圧力は、 3×10^{-3} Torr であり、これ以上の高真空においては励起は不可能となった。

Fig. 4 は先の実験と同じ条件の元で高周波電力（実効入力電力 200W）を印加したときの V - I 特性を示したものである。

直流電力に更に高周波電力を加えることによって、Ar ガス圧力が 10^{-4} Torr と、より低圧状態においても放電可能であり、Fig. 4 に示したように明らかに陰極電流は高周波電力の印加で増加していることが顕著に示され、イオン化効率が向上していると言える。更に直流および高周波印加による相互作用として、 V - I 特性（空間電荷のような振舞）は高抵抗のような V - I 特性に移行す

Fig. 4 Variation of the cathode circuit current density as function of the accelerating voltage during exciting for various Ar pressures.

Conditions: accelerating voltage on, rf power (200 watt) on.

Fig. 5 Cathode circuit current density vs. Ar gas pressures.

る。これは高周波電力によるイオン化が進み、Fig. 3 の空間電荷領域に見られる特有な指数関係を乱すものと考えられる。

Fig. 5 の特性は、ガス圧力に対する陰極電流の関係を明らかにするため、Fig. 4 より画いたものである。この特性から一定加速電圧の状態では、 $2 \sim 5 (\times 10^{-3} \text{ Torr})$ のガス圧力範囲で陰極電流はあまり大きく変動しないことが判る。

Fig. 6 は高周波電力印加と、さらに蒸発ヒラメントを加熱し加速直流電界を印加した特性を表わしたもので、

Fig. 6 Variation of the cathode current as function of the accelerating voltage during exciting for various Ar pressures.

Conditions: accelerating voltage on, rf power (200 watt) on, heater voltage on.

Fig. 7 Cathode circuit current density vs. Ar gas pressures.

加速電圧が800V以上の高压になると、Fig. 4と異なりFig. 3のごとく空間電荷が存在するような特性を示した。Fig. 6とFig. 4の比較によって、蒸発ヒラメントの加熱による効果は、陰極電流を幾分減少させる。これは陽極の一方に蒸発ヒラメントが接続されているため、加熱によって放出された熱電子は直ちに陽極に吸収され、その結果として熱電子による電界が陽極の近傍に局在し、熱電子と共に放出された中性原子および正イオンは、プラズマ中でイオン化または再結合を行なう、すなわち加熱エネルギーの一部は陽極近傍に電子の壁を形成

し他の一部は再結合などにより消費され、陰極電流の減少、疑似空間電荷効果を示すものと考えられる。Fig. 6において200~500Vに対する電流は不安定であり、陽極近傍のプラズマ電子と蒸発ヒラメントからの熱電子との相互作用による不安定電圧領域と考えられる。

Fig. 7はFig. 5と、ガス圧力に対する陰極電流を比較するためFig. 6より画いたもので、同じ加速電圧、ガス圧力において、Fig. 5に示した方法に比較して電流が幾分少ないことは明らかである。

以上の他に基礎実験として、次のような事柄について調べた。⁵⁾

3.1.1 蒸発ヒラメント対基板間隔

加速電圧2kV、ガス圧力 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Torr、蒸着時間10分などの条件下で、6~18 cmの距離にガラス基板をそれぞれ配置して行なった。蒸着膜は、8~11 cmの間で最も厚く付着することが確認され、その時の蒸着速度は500~650 Å/分となり、高周波コイル近傍および遠くに配置した基板は高速粒子、アルゴンイオンなどによりスパッタされ、付着率が非常に少なくなっている。

3.1.2 基板温度上昇

直流法と比較してガス圧力を低くすることが可能のため、温度上昇の原因としては蒸発源からの熱輻射、蒸着金属粒子による熱移動およびイオンボンバードなど考えられるが実験結果よりイオンボンバードは温度上昇に対してほとんど影響せず、他の要因を入れても数十度程度であり、温度の上昇は非常に少ないことが認められた。

3.1.3 密着性と付着膜

基板として、金属、ガラスおよびプラスチック(A.B.S, ポリエチレン、アクリルなど)を用いて種々の条件下で薄膜を生成し、走査電子顕微鏡、摩擦試験などにより観測したが、密着性、均一性、強度など通常の真空蒸着による物と比較して優れていることが確認された。

3.1.4 高周波入力実効電力

高周波電力を能率よく負荷に供給するために、高周波発振器のタンク回路に、コンデンサを接続した整合回路を通して、高周波電源と負荷を結合し通過形電力計を用いて入力電力の測定を行なった。負荷インピーダンスは、電極間隔や構造、ガス圧力、蒸発材料などにより変化するため、種々整合を行なった結果として、出力2 kWの電源に対して実効入力180~300W内であった。

3.2 銅蒸着膜の結晶配向

Fig. 8に回折強度対 2θ のグラフを示す。

Fig. 8は基板温度を変化させた場合の試料薄膜に対するX線回折パターンを表わしたもので、試料13-1においては結晶性がやや高く、結晶異方性が僅かに観測され、

Fig. 8 Diffracted intensity vs. 2θ for Cu layer.

ガラス面と平行に銅の $\langle 111 \rangle$ 面が選択的配向をとっている。一方基板温度の高い試料(14-2)は結晶性もやや低くなり結晶異方性は顕著に観測された。

試料の結晶配向を決める方法としては、背面反射ラウエ法、透過ラウエ法およびディフラクトメータ法がある。本解析においては、数多くの配向を考慮しディフラクトメータ法にて行なった。

一般にX線回折相対強度⁶⁾を表わす場合は、構造因子、多重度因子、ローレンツ因子を考慮し次式のように表わされる。

$$I = |F|^2 P (1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta \cos \theta)$$

ここで、 I : 相対積分強度、 F : 構造因子、 P : 多重因子

$(1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta \cos \theta)$: ローレンツ因子、 θ : ブラッグ角、などを表わす。

表1は、種々の条件で作成した試料について上式より導いた値($|F|^2 P$: ローレンツ因子を考えない値、 $|F|^2$: 各因子を考慮した値)を示したもので、基板温度、ガス圧力、基板の種類など変化させた場合は、配向比($\langle 111 \rangle$ 面と $\langle 200 \rangle$ 面の比)に差が生じている事が明らかに確認され、またSi基板上への蒸着膜はいずれも基板面 $\langle 111 \rangle$ と平行にCu面が選択成長している。

4. む す び

本論文では、イオンプレーティング技術に関する基礎

Table 1 X-ray's data

Substrate Number	Substrate	Ion Acc. Voltage (V)	Gas Pressure (Torr)	Substrate Temp. (°C)	Thickness (Å)	Ratio <200>/<111> (%)	
						$ F ^2 \cdot P$	$ F ^2$
13—1	Glass	1600	5×10^{-4}	210	1600	40.1	53.4
14—2	"	"	"	400	940	11.1	14.9
32—2—2	<111>P. Si	800	1×10^{-8}	Room temp.	1270	18.8	15.0
32—2—3	<111>N. Si	"	"	"	"	8.8	16.6
16—1	Glass	"	"	225	1400	28.1	34.4
22—2—2	<111>P. Si	1700	1×10^{-2}	40	3000	14.7	19.6
20—1	<111>N. Si	"	1×10^{-8}	37	3100	15.1	20.2
22—1	<111>N. Si	"	5×10^{-4}	35	2700	23.2	30.9

的な事柄として、高周波方式における直流放電特性、さらに直流放電プラズマ状態への高周波電界印加および蒸発ヒラメントの点火などにおける相互特性を示した。

もう一つの実験は、結晶成長の基礎として、数種の条件下の試料に対して配向性を検討したが興味ある結果が得られた。

この新技術を、より広範囲な分野に応用するためには、イオン化電流の測定や蒸発粒子のイオン化効率などに対する正確な物理的性質を早急に把握しなければならないと考える。また結晶体の集合は、通常特定の方向に並ぶ傾向をもち、これを方位配列を持つといい融着被覆、蒸着膜（通常の真空蒸着）、電着層などに現われる。この配列は物質の巨視的物性に重大な影響を及ぼすため、結晶成長と共に今後の研究発展を期待する。

終りに、X線分析に際し有益な助言、指導を頂いた東京芝浦電気総合研究所主任研究員宮尾亘氏、同研究所研究員鹿内氏に、また種々実験に対し御援助下さった東京高専永井教授、正木講師の諸氏に心から感謝の意を表す

〔文 献〕

- 1) D. M. Mattox; J. Vac. Sci. Technol. **10**, (1973).
D. M. Mattox; Japan. J. appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, (1974).
- 2) 村山洋一, 他: 応用物理 第43巻 第7号 1974
- 3) 高木俊宜: エレクトロニクス (1973) (1256).
松原 清: 金属表面技術 **24**, (1973).
高橋 清: 電気学会雑誌 95巻 2号 (昭50)
- 4) T. B. Light et al.; J. appl. Phys. **46**, (1975).
(1971) 363.
Y. Murayama et al.; J. Phys. Soc. Japan **31**,
- 5) 加藤, 梅宮, 坂田: 第22回応物学会予稿集 4a D 1 (昭50)
- 6) B. D. Cullity; 訳松村源太郎 X線回折要論 (アグネ社 (昭38.6)