スパッタ率測定へのマイクロバランスの応用 II*

壁谷善三郎**・赤石憲也**・宮原 昭**・後藤哲二***

(昭和54年8月8日 受理)

Application of Torsion Vacuum Microbalance to Sputtering Yield Measurement II

Zensaburo KABEYA,** Kenya AKAISHI,** Akira MIYAHARA**
and Tetsuji GOTOH***

(**Institute of Plasma Physics, Nagoya Univ., Nagoya 464, Japan)

(***Faculty of Science, Gakushuin Univ., Tokyo 171, Japan)

(Received August 8, 1979)

A torsion microbalance having the sensitivity of 4.5×10^{-7} g/div. has been constructed and applied for the measurement of sputtering yield of a polycrystalline niobium sample for Ar^+ -ion irradiation in the energy region from 0.3~2.5 keV. In the sputtering experiment, the ion beam currents from 0.3 to 1.6 μA were used and the incident angle of the beam was normal to the Nb plate. The measured yields have compared with other results. Although the microbalance has sufficient performance on application for sputtering yield measurement, it is essential to use ion beam current more than 100 μA for the measurement of lower sputtering yield than unity.

1. 緒 言

我々は各種核融合炉壁材料のスパッタ率を絶対測定するための計測手段として、マイクロバランス法を採用しその技術を発展させてきた。そしてバランス法の有効性をスパッタ率測定に応用することにより検討してきた。

アルゴンイオン照射による銅のスパッタ率測定においては、イオン銃組み込みのスパッタ室にマイクロバランスを取り付け、試料の時々刻々の重量損失を連続的に測定する方法を採った¹⁾。従って、重量変化率の測定時にマイクロバランスの零点の時間的変化を重量変化率に比べて充分小さく抑える必要があった。零点変動を引き起こす主要因が周囲の温度変化であることから、バランス装置全体を $23 \pm 0.25^\circ\text{C}$ の一定温度に保持した恒温槽内に設置することによりこの要求は達成されている。すなわち零点の変動率は現在では $\pm 0.037 \mu\text{g/hr}$ にまで抑えることが可能となっている²⁾。

このように微小重量変化率測定のためにマイクロバランスの性能向上をはかってきたけれども、まだ本格的なスパッタ率測定用装置の設計には着手していない。装置設計においては特に電流密度の大きなイオン源の増設が重要と思われる。電流密度が小さいと時間あたりの重量変化がそれだけ小さくなり、低スパッタ率の試料になればなるほどスパッタリング中の重量変化率は容易に前記の零点変化率以下になってしまうからである。

アルゴンイオン電流が数 μA 程度の小規模なイオン源を用いて、銅試料に引き続きニオブ試料のスパッタ率を300 eV より 2.5 keV のイオンエネルギー範囲において測定してみた。ニオブは銅に比べてスパッタ率が約1桁低い値 ($0.2 \sim 1 \text{ atoms/ion}$) を取るので、この装置がイオン源を用いる限りマイクロバランスに課せられる測定条件はより苛酷なものとなった。得られたニオブのスパッタ率は Laegreid らの実験値³⁾に比べて約 $\frac{1}{2}$ 小さい。

本論文においては、ニオブのスパッタ率測定方法を具体的に述べ、測定値のくい違いがあらわれる原因、および今後より低いスパッタ率の試料を測定対象とする場合配慮すべき条件等を考察検討する。

* 昭和52年10月15日第38回応用物理学会において発表

** 名古屋大学プラズマ研究所 (名古屋市千種区不老町)

*** 学習院大学理学部 (東京都豊島区日白1丁目5番1号)

Fig. 1 The experimental apparatus used for the measurement of sputtering yield; RP is mechanical pump, TMP is turbomolecular pump and BAG is Bayard-Alpert type ionization gauge.

Fig. 2 The temperature control system of the microbalance. The deflection angle of the microbalance is magnified by optical lever.

2. 実験装置

スパッタ率測定装置の概略を **Fig. 1** に示す。

マイクロバランスにつすニオブ試料（日本真空冶金社製）は厚さ0.2 mm、縦横16 mm 四方の平板で重量は約0.4 g である。試料はマイクロバランスのビーム端より約20 cm 下に石英のサポートで釣り下げている。この時のバランスの感度は較正の結果、 $K = (4.5 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{g/div.}$ である。スパッタリングによる重量変化率の検出方法は **Fig. 2** に示される。

バランス装置は第1恒温槽及び第2恒温槽によってとり囲まれていて、第1恒温槽内の温度は零点変化率の極小化のため、 $23 \pm 0.25^\circ\text{C}$ の一定温度に保たれている。第1恒温槽内のヒーターと外部より入る熱を第2恒温槽内の冷却器で吸収し、実験室内の温度変化が第1恒温槽内のミラー系に与える影響を最小に保つようにしている。温度制御はサーミスタを用いた精密温度調節器（宝工業

Fig. 3 The arrangement of ion source, lens and the target. The ion source and lens are fixed to ICF-114 flange.

Fig. 4 The schematic diagram of potential distribution between the ion source and the target. When the target potential was 700 V and anode potential was 1 kV, sputtering yield at 300 eV argon ion energy was obtained.

K.K. 製）によって行っている。マイクロバランスの振れ角検出のための光電変換素子（photopotentiometer）のみは恒温槽外に置き実験室の壁に固定している。

3. スパッタ実験

3.1 重量変化率の測定

ニオブ試料へのアルゴンイオン照射は**Fig. 3** のようなイオン銃、レンズ、試料の配置で行った。またイオン銃よりのイオンの加速および試料へのイオンビーム電流測定における各電極への印加電圧の様子を**Fig. 4** に模式的に示す。

一連のニオブのスパッタ率測定はマイクロバランスの零点が一日のうち最も安定する時間帯において行った。この時の最大零点変化率は約0.2 $\mu\text{g/hr}$ であった。イオン生成のためにイオン銃部に導入したアルゴンガスの圧力は $1.15 \sim 2.86 \times 10^{-3} \text{Torr}$ の範囲の一定値に固定し、その時の試料への入射イオン電流は通常、試料を零電位にした場合0.52~2.0 μA であった。試料にバイアス電圧45 V をかけた時は0.25 ~ 1.62 μA となっていた。**Fig. 5** は上記の照射条件においてスパッタリングによる試料の重量変化率をレコーダー上に連続的に記録し

Fig. 5 Typical recorder output. Ion current, the temperature of the thermostat 1,2 and argon pressure were constant for 4 hours.

た例を示している。この図はイオンエネルギー 1 keV の時のもので、試料へのイオン電流、第 1、第 2 恒温槽の温度およびスパッタ室へ導入中のアルゴンガスの圧力が約 4 時間にわたり一定に保持されている。そして振れ角信号のみが直線的に減少しており、一定のスパッタ率をもって試料の重量が直線的に減少していることがわかる。

Fig. 6 (a),(b)はニオブ試料のスパッタリング前と、アルゴンイオンのエネルギーを 300 eV より 2.5 keV まで変えて一連の照射実験を終了した後の試料表面の SEM 写真である。Fig. 6(b) における表面はアルゴンイオンの全照射量が 7.6×10^{19} 個であり、全重量損失は 8.7×10^{-4} g である。(a)では圧延時の傷が見られ、その方向が縦であることから圧延方向がわかる。(b)の照射後の像ではスパッタリングによる表面の erosion がかなり進み grain があらわれている。本実験では同一試料を用いて連続的にエネルギーを変え測定しているため、表面形態の変化が

Fig. 6 SEM photographs of niobium surfaces; (a) before irradiation, (b) after irradiation.

スパッタ率におよぼす影響は測定できなかった。

Table 1 は入射イオンのエネルギーを変えて測定した重量変化率の値である。イオン電流は試料に 45 V の正のバイアス電圧をかけて測定したものである。

3.2 入射イオン電流の測定

試料を一定のイオン電流 I (A) で t 時間照射した時の重量変化を ΔW (g) と書くと、スパッタ率 S (atoms/ion) は、

$$S = C \cdot (\Delta W / I \cdot t) \quad (1)$$

で与えられる。ここで C は換算係数である。前節において重量変化は測定しているが、スパッタ率の算出のためには正確な試料への入射イオン電流を測定する必要がある。Fig. 1 に見るように本実験ではイオン銃に導入するアルゴンガスはスパッタ室全体に拡散し一定圧となる。その時のアルゴンガス圧は約 10^{-3} Torr である。スパッタリング中のアルゴンガス圧をより低くできなかった理由はターボ分子ポンプの回転振動がバランス室に伝播するのを避けるために恒温槽外に置き、バランス室との間をベローズ付導管で接続したことによる。そのため有効な排気コンダクタンスが制限された。高い圧力のもとでイオンを加速するとき、イオンが中性のアルゴンガスと衝突して引き起こす荷電交換反応が考えられる。従って試

Table 1 The summary of sputtering rate.

Ion Energy (keV)	Ion Current $V_b = 45V$ (10^{-6} A)	Sputtering Time (hr)	Weight Loss (10^{-6} g)	Sputtering Rate (10^{-6} g/hr)
*0.3	1.12	0.92	5.68	1.44
0.5	0.98	2.92	5.59	1.94
0.75	1.23	2.72	9.41	3.46
1.0	1.43	4.28	20.73	4.84
1.0	1.34	3.03	13.57	4.47
1.25	1.62	2.37	14.71	6.21
1.5	1.41	3.92	23.70	6.05
2.0	0.28	4.33	6.60	1.52
2.5	0.25	5.22	8.00	1.53

* $V_b = 700$ V

Fig. 7 The change of argon ion beam current vs. the target bias potential.

料には真の加速エネルギーを持ったイオン以外に高速中性粒子および低速アルゴンイオン等が流入するので、(1)式においてスパッタ率を決定するためには、入射イオン電流としてスパッタリングに寄与する粒子束のみを与える必要がある。アルゴンイオンビームを照射中、試料に流入する粒子束がどのような成分で構成されるかを調べるため、試料に500 Vより-500 Vまでのバイアス電圧を印加し試料電流を測定した。その代表的な結果を **Fig. 7** に示す。図より45 V以上の正バイアス電圧域においては、イオン電流は一定値を示すが、この電圧以下負バイアス電圧域においては電流値は急激な増大を示している。イオン電流を構成する成分としては、試料よりの二次電子、荷電交換による低速イオンと高速中性粒子、真の加速エネルギーを持ったイオン等がある。バイアス電圧を正にとる場合には試料の周囲はアース電位の金属壁であるから二次電子放出は抑えられる。また低速アルゴンイオンの流入も阻止される。従って45 V以上の正電圧域のイオン電流は、イオン銃より加速されたイオンが荷電交換せずに試料に到達する電流とみなすことができる。Fig. 7の結果から、試料に45 Vの正バイアス電圧を印加することによりスパッタリングに寄与する粒子束の一つ

として、真の高速イオンの電流を知ることができた。次に高速中性粒子束を決定しなければならないが、本実験においてはそれを求める方法がないためアルゴンイオンの荷電交換反応の断面積⁴⁾を用いて計算によりそれを決定することにした。そしてこれら2つの粒子束の和を(1)式の I の値としてとり、前節に求めた重量損失 ΔW とを(1)に代入しニオプのスパッタ率を決定する。

いま、イオン銃の引き出し口における初期イオン電流を I_0 とすると、このイオン束は走行中に荷電交換反応により減衰するので引き出し口よりの距離 x (cm) の地点におけるイオン電流 I は

$$I(x) = I_0 \exp(-x/\lambda) = I_0 \beta \quad (2)$$

$$\beta = \exp(-x/\lambda)$$

と表わすことができる。ここで λ は荷電交換過程における平均自由行程であり、アルゴンガスの分子密度を n (個/cm³)、荷電交換反応の断面積を σ (cm²) とすると、

$$\lambda = 1/n\sigma \quad (3)$$

で与えられる。Table 1 にはスパッタ実験中に測定した、バイアス電圧 $V_b=45$ V におけるイオン電流を与えてあるが、ここでは、その時のアルゴンガス圧におけるイオン電流の減衰率を(2)、(3)式より計算し **Table 2** に示す。

減衰率の計算では、イオン銃より試料面までの距離 $x = 6$ cm を代入している。Table 1 に示した $V_b=45$ V のときのイオン電流値と、Table 2 に算出した加速イオンの減衰率とからスパッタリングに寄与する粒子束が次のように決定できる。いま、荷電交換により生成するアルゴンの高速中性粒子束を I_n と書くと、

$$I_n = I_0(1-\beta) \quad (4)$$

と表わされる。45 Vの正バイアス電圧におけるイオン電流を I^+ と書くと

$$I^+ = I(x = 6 \text{ cm}) = I_0 \beta_{x=6 \text{ cm}} \quad (5)$$

となる。従ってスパッタリングに寄与する粒子束は(4)、(5)式の和で与えられる。すなわち

Table 2 The reduction rate of argon ion beam current.

Ion Energy (keV)	Ion Velocity (10 ⁴ m/sec)	Pressure (10 ⁻³ Torr)	n (10 ¹³ /cm ³)	σ (10 ⁻¹⁵ cm ²)	λ (cm)	$\beta = \exp(-x/\lambda)$ ($x = 6$ cm)
*0.3	7.0	1.15	4.0	2.3	10.9	0.58
0.5	4.9	1.28	4.5	2.5	9.7	0.51
0.75	6.0	1.25	4.4	2.3	9.9	0.54
1.0	7.0	1.27	4.5	2.3	9.7	0.54
1.0	7.0	1.15	4.0	2.3	10.9	0.58
1.25	7.8	1.31	4.6	2.2	9.9	0.54
1.5	8.5	1.31	4.6	2.1	10.4	0.56
2.0	9.8	1.23	4.3	2.0	11.6	0.60
2.5	11.0	2.86	10.0	1.9	5.3	0.32

* $V_b = 700$ V

Fig. 8 The energy dependence of niobium sputtering yield.

$$I_n + I^+ = I_0 = I^+ / \beta_{x=6\text{cm}} \quad (6)$$

となり、(1)式の $I = I^+ / \beta_{x=6\text{cm}}$ とおくことによりスパッタ率が計算できる。ただし高速中性粒子はすべて試料に入射すると仮定し、またそれによる二次電子放出の影響は無視している。Fig. 8はこのようにしてイオン電流を決定し求めたスパッタ率をイオンエネルギーの関数として表わしたものである。

本実験において得たスパッタ率はLaegreidらの測定値に比べて約1/2小さい結果となっているがD. L. Smithの理論曲線⁵⁾とはよい一致をみている。AES法によるJ. N. Smith, Jr.らの結果⁶⁾も示しておいた。

4. 考 察

本実験では感度約 $5 \times 10^{-7} \text{g/div}$ のマイクロバランスに重量0.4 gのニオブ試料を釣り、1 μA 程度のアルゴンイオンビームを試料に照射してニオブのスパッタ率を測定した。その結果はFig. 8に示すように、標準的な値とされているLaegreidらの測定値に比べて約1/2小さい結果となっている。この食い違いがどのような原因によって生ずるかは明確でない。ここで考えられるいくつかの原因をとりあげる。

4.1 Total doseの影響

Bohdanskyらは各種核融合炉壁材料の軽イオン照射によるスパッタ率を測定しているが⁷⁾、重量損失として通常20 μg 程度を計量している。この程度の重量損失を作り出すためには試料への照射量は約 10^{20} 個にも達する。本実験のような重量変化率を求める場合は、一点のスパッタ率を得るのに要する照射量は 10^{17} 個程度である。

BehrischらはRBS法によるステンレス鋼のスパッタ率測定において、ある臨界照射量以下では測定したスパッタ率が小さくあらわれるが、それ以上では再現性あるスパッタ率を得ている⁸⁾。本実験ではFig. 6(a), (b)に示したように同一試料に対してスパッタ率測定を継続する場合、doseの増加とともに表面の微細構造が変化しておりBehrischらが指摘する臨界照射量とは別な効果が測定結果に影響していると考えられる。この意味においてスパッタ率が1以下の試料に対してin-situ測定を行う場合はこの点を厳密に検討する必要がある。

4.2 ガススパッタリングの影響

ガススパッタリングの影響は通常、照射イオンビーム強度が小さい場合にあらわれることはよく知られている⁹⁾。本実験においては装置全体をベークンせず、 $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$ の到達真空度を得てからスパッタリングを開始した。この場合、試料へ吸着する気体分子としては容器壁より放出する水分子が主成分と考えられる。試料へのアルゴンイオンビーム強度は約15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。この値はLaegreidらが指摘する臨界電流密度($\sim 1 \text{mA}/\text{cm}^2$)に比べて極めて小さく、入射イオンの一部が吸着ガスをスパッタするのに寄与し、その分だけニオブのスパッタ率が小さくあらわれる可能性がある。

4.3 重量変化率測定におよぼす零点変動の影響

この問題はマイクロバランスの安定性がスパッタ率測定中悪くなるならば当然あらわれるものである。しかし実験の前後において繰り返し零点変動を追求した結果では、零点変化率は0.2 $\mu\text{g/hr}$ を越えることはなかった。このことより重量変化率測定に大きな誤差を持ち込むことは考えにくい。ただしTable 1のイオンエネルギー2.5 keVにおける値よりスパッタ率を求めると0.56となり、2 keVにおける0.94よりも更に小さい。この理由は零点の安定性が極めて悪い時間帯に測定したことと、イオン源の特性から2.5 keV以上の加速電圧ではイオン電流が1/4以下に減少することによる。

5. 結 論

① 低エネルギー域におけるアルゴンイオン照射によるニオブのスパッタ率を、マイクロバランスを用いて測定した。その結果は標準値とされているLaegreidらの値に比べて約1/2小さい測定値を得た。

② ニオブよりも更に低いスパッタ率を測定するためには本装置の場合、マイクロバランスの零点変化率が重量変化率と競合するようになるので、安定性の向上が重要となる。マイクロバランスの感度は主にoptical leverで増大しているが、温度変化が光学系に影響を与え零点変動の主要因となっている。零点変化率を重量変化率に

下にする方法はいくつか考えられる。その一つは光学系において使用している photopotentiometer を 応答速度のはやい, photo-diode-array にかえ レーザ光をチョップするモジュレーション法である。もう一つの方法は次項とも関係するがイオンビーム強度の増大である。

③ 数 μ A 程度のイオンビームを用いたスパッタ計測においては, ガススパッタリングの影響が無視できない場合がある。したがってイオン源の強化 ($> 1 \text{ mA/cm}^2$) と同時に UHV の使用が必須であろう。

〔文 献〕

- 1) 赤石憲也, 宮原 昭, 壁谷善三郎, 祐延 悟, 小溝睦雄, 後藤哲二: 真空 **20** (1977) 161.
- 2) 赤石憲也, 宮原 昭, 壁谷善三郎, 小溝睦雄,

後藤哲二: 真空 **21** (1978) 190.

- 3) N. Laegreid and G. K. Wehner: J. appl. Phys. **32** (1961) 365.
- 4) S. C. Broun: *Basic Data of Plasma Physics* (1966) The M.I.T. Press.
- 5) D. L. Smith: J. Nucl. Mater. **75** (1978) 20.
- 6) Joe N. Smith Jr., C. H. Meyer Jr. and J. K. Layton: J. appl. Phys. **46** (1975) 4291.
- 7) J. Bohdansky, H. L. Bay and J. Roth: *Proc. 7th Int. Vac. Cong. & 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna*, (1977) 1509.
- 8) R. Behrish and B. B. Kadomtsev: *5th Int. Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion, Tokyo* (1975) IAEA-CN-33/S-2, 229.
- 9) C. E. KenKnight and G. K. Wehner: J. appl. Phys. **35** (1964) 322.