新型円筒マグネトロンスパッタ装置による被膜の構造

金子 忠夫*・桜井美恵子*・入戸野 修**

(受付1993年8月16日, 掲載決定1993年10月2日)

Structure of Coating Films Prepared by New Type of Cylindrical Magnetron Sputtering

Tadao KANEKO*, Mieko SAKURAI* and Osamu NITTONO**

*(Gunma College of Technology, 580 Toriba-cho, Maebashi-shi, Gunma 371)

** (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

(Received August 16, 1993, Accepted October 2, 1993)

Metal films such as of Ti, Al and SUH310S were prepared in a new magnetron sputtering apparatus, and their structures were investigated through cross-sectional observations by scanning electron microscopy. The apparatus used consists of a cylindrical metal target which is electrically grounded, and two anode rings which are attached to both the top and bottom of the target. A wire as a substrate is placed along the center line of the cylindrical target. When the electrical potential of the substrate was varied, the formation rate depended on both the discharge voltage and the electrical potential of the substrate. When the substrate was electrically isolated, deposited films showed a slightly coarse columnar structure with thin voids between adjacent columns. On the contrary, in the case of the grounded substrate, deposited film did not show any clear columns but showed densely packed granular structure. No peeling region was observed between the film and substrate, indicating good adhesion.

1. ま え が き

スパッタ法は、薄膜作成技術の一つとして良く知られている。最も基本的な直流2極スパッタ法は、陰極であるターゲットと陽極の間に直流電圧を印加し、両電極間にグロー放電を発生させてスパッタを行う方法である。陽極には、特定の構造の陽極を用いる場合と金属製真空容器壁全体を陽極とする場合があるが、いずれの場合も陽極は接地され、陰極であるターゲットに負電圧が印加される。この理由は、グロー放電によって生成された正イオンが、ターゲットを衝撃することを助長し、容器壁などを衝撃しないようにするためである。この点に関しては他のスパッタ装置においても同じである。しかるにThorntonらの開発した円筒状のターゲットを用いる円筒マグネトロンスパッタ法¹⁾では、円筒形のターゲット

内部にプラズマが集中するため必ずしも陽極を接地する必要はない。すなわち、先の陽極を接地する方法に対し、陰極を接地して陽極に正電圧を印加してスパッタを行う方法(以下、陽極印加方式とよぶ。)を容易に適用することができる²⁾。陽極印加方式では、基板を接地した場合ターゲットと基板がほぼ同電位となり、基板表面がイオンの衝撃を受ける。このことから、バイアス用電源を使用せずにバイアススパッタ法と同様な効果が期待される。円筒マグネトロンスパッタ装置では、円筒ターゲットの中心軸上に細い棒あるいは線などを設置して連続的に表面被覆することができるのが特徴である。

筆者らは、繊維強化金属材料(FRM)の製造のため繊維表面における母相熔融金属との濡れ性を高める目的でこのような陽極印加方式による円筒マグネトロンスパッタ装置を試作し、炭素繊維表面にアルミニウムを被覆することを試みた³⁾。その結果、この装置を用いると炭素繊維の全表面に均一に金属膜が被覆されることがわかった。このスパッタ装置をさらに一般材料上への被覆に

* 群馬工業高等専門学校 (〒371 群馬県前橋市鳥羽町580)

** 東京工業大学 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

応用するためには、装置特性を明らかにする必要がある。本研究では、(1)放電条件、基板材質などによる陽極—基板間放電における放電特性の把握、(2)基板を接地した場合としない場合の被膜構造の違いなどを詳細に調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 陽極—基板間の放電特性

スパッタ装置には、前報³⁾で試作したものをを用いた。この陽極印加方式円筒マグネトロンスパッタ装置の概要を Fig. 1 に示す。ターゲットは、工業用純チタン丸棒（長さ130 mm、外径100 mm）を内径90 mm にくりぬいて作製した。ターゲットの上下にはステンレス製のアノードを配置し、ターゲットが設置されるステンレス製容器の外周にはマグネロン運動を生じさせるための電磁コイルを巻いた。また、線材に連続的に被覆するための巻取り装置をターゲットの上下に設置した。装置内を真空にした後（ 1.33×10^{-3} Pa 以下）、アルゴンガスを微量流量調整バルブにより装置内圧力を調整して導入した。上下の陽極に正電圧を印加してグロー放電を発生させ、放電電圧—放電電流の関係を調べた。

次に、スパッタ装置内の巻取り装置部に、被膜形成される基板として鉄線（熱電対用素線、直径0.508 mm、電気抵抗0.62 Ω /m、長さ1000 mm）あるいはコンスタンタン線（熱電対用素線、直径0.508 mm、電気抵抗2.41 Ω /m、長さ1000 mm）1本を設置した。巻取り装置（ステンレス製）の真空外部分の一端を電流計を介してアースに接続した（Fig. 1 中の*印部分）。巻取り装置は、本体容器と絶縁されている。スパッタされている線が接地電位であるために、線に電流が流れる。以下ではこの電流計の読みをバイアス電流と表すことにする。この状態で同様に放電電圧と放電電流、およびバイアス電流の関係を調べた。

2.2 被膜の観察

被膜形成用基板には、被膜断面の観察が容易なシャープペン用芯（三菱鉛筆 KK 製、HB、直径0.3 mm、長さ100 mm）を使用した。シャープ芯は、上下の巻取り装置に鉄線を張り、これより約5 mmほど離して別の鉄線で結びつけることによって円筒型ターゲット中心軸上に設置した。今回の実験ではターゲットには、以下の3種類の材質を用いた。

- (1) チタン (JIS H4650, 1種)
- (2) 純アルミニウム (JIS H4040 A1050)
- (3) 耐熱鋼 (JIS G4311 SUH310S)

成膜条件は、アルゴン圧4 Pa、成膜時間7.2 ks とした。放電電圧は、放電電流が500 mA になるように調整し

Fig. 1 The sputtering apparatus developed in this study.

た。電圧はターゲットにより異なり、320～360 V の範囲であった。また、電子のマグネロン運動用の電磁コイルには2 A 通電した。それぞれのターゲットについて、シャープ芯が、電気的に絶縁されている状態で被覆した場合（この場合をA法とする）と巻取り装置の真空外部分をアースして被覆した場合（この方法をB法とする）について行った。被覆形成後のシャープ芯を中心部付近で折り、SEM（日本電子製 T-200）でその破断面を観察して、被膜の構造およびシャープ芯との密着性を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 バイアス電流の起因

基板である線を設置しないで本装置の放電特性を調べた結果を Fig. 2 に示す。ターゲット外周部に巻いた電磁コイルに通電する電流を増加させると、放電電流は増加しており磁場が効果的に作用していることがわかった。ターゲット円筒軸上の磁場をガウスメータで測定したところ、電磁コイルに2 A 通電した場合は 1.4×10^{-2} T、5 A 通電した場合は 3.5×10^{-2} T であった。

Fig. 2 Sputter current as a function of Sputter voltage for the sputtering apparatus used.

ターゲット外周部の電磁コイルに2A 通電し、鉄線あるいはコンスタンタン線を基板としてスパッタを行った場合、ターゲット内部では、それらの線の周囲に負グローおよびアストン暗部が確認された。巻取り装置をアースするための導線間に挿入した電流計は、数 mA 程度を示し、線からアースに向かって電流は流れた。このことは線表面が正イオンの衝撃を受け、ほとんどの正イオンが線表面上で電子と再結合することによって中性化し、電流変化となっていることを示唆した。そこで、おのおのの線について放電電流を数10 mA から1 A 以内の範囲で変化させて、バイアス電流を測定した結果を Fig. 3 に示す。放電電流を増すと、それにともなってバイアス電流は増加した。バイアス電流は、電気抵抗の小さい鉄線の方が、大きな値を示した。電磁コイルに5 A 通電して同様に測定すると、バイアス電流は2A の場合と比較して小さくなる傾向を示した。すなわち、磁場が強くなるとバイアス電流は減少した。この傾向は、Fig. 2 の放電特性における磁場の効果と逆になっている。磁場が強い場合ターゲット内のプラズマは、壁面に集中して負グロー部が狭くなっていたことから、この現象はターゲット付近の負グローの広がり起因することが示唆された。

上述の推測を確認するため磁場の強さを変化させてこの負グローの広がり影響をさらに詳しく調べた。電磁コイルに流す電流を変化させ、200 mA の放電電流を得るのに必要な放電電圧と、その時のバイアス電流を測定した結果を Fig. 4 に示す。この際、基板にはコンスタンタン線を使用した。電磁コイル電流を、0~2 A の範

Fig. 3 Bias current through the wire as a function of Sputtering current.

Fig. 4 Bias current and sputtering voltage as a function of coil current.

囲で増加させると、それにつれて放電電圧とバイアス電流は共に著しく減少したが、電磁コイル電流2 A 以上では両者ともほぼ一定になった。以上の結果から次のように結論した。

- (1) 陽極—ターゲット間の放電および陽極—線表面間の放電は同時に起こり、放電電流は分離されない。
- (2) 陽極—線表面間の放電電圧は、線を衝撃する正イオンが線表面上に集まったために発生した正電圧のため、直接印加した放電電圧より見かけ上減少している。
- (3) バイアス電流値は線上に集まった正イオン量に対応している。電磁コイル電流を増したときのバイアス電流の低下は、集まった正イオン量の減少を意味している。
- (4) 磁場を強くすると、ターゲット付近に発生するプラズマはターゲット壁面近くに集中し、バイアス電流値

Fig. 5 Bias current as a function of applied voltage under different magnetic fields.

は減少する。

3.2 陽極—基板間の放電特性

ここでは、陽極—ターゲット間の放電と陽極—線表面間の放電間の影響する度合をさらに詳しく検討した。円筒形ターゲットの中央部をテフロン製円筒（長さ100 mm）で置き換え、前回と同様な測定を行った。この場合、上下の金属ターゲット部及び線は陰極として作用し、三ヶ所に分離した放電が観察された。このときのバイアス電流の測定結果をFig. 5とFig. 6に示す。Fig. 5はFig. 2とまったく同様な傾向を示した。Fig. 6はFig. 4と著しく異なり磁場の強さに応じてバイアス電流は増加した。

このことから、ターゲット付近と線表面付近に発生する放電が分離されていない通常のスパッタ状態においても、磁場を強くすると線付近に発生するプラズマの密度は上がり、バイアス電流は増加すると考えられる。一方、前述した、磁場を強くするとターゲット付近に発生するプラズマがターゲット壁面近くに集中してバイアス電流を減少させる。Fig. 4では、電磁コイル電流2 A以上でバイアス電流がほぼ一定となっているが、この相反する効果が相殺されたためと解釈できる。

製膜中に線の表面を衝撃している正イオンの数やそのエネルギーを正確に把握することはできない。しかし、基板を衝撃する正イオンは、被膜の構造に影響を与えるので重要である。基板を接地した際にバイアス電流をモニターすることでイオン衝撃効果のおおよその傾向を知ることが可能と考えられる。本スパッタ方式では、バイアススパッタの効果はスパッタ条件に依存しているので、バイアス電流をモニターしてスパッタ条件を設定す

Fig. 6 Coil current dependence of bias current and sputter voltage.

ることによって、以下の製膜実験を行った。

3.3 被膜の構造

A法とB法でシャープ芯に被覆した、チタン、アルミニウム、耐熱鋼被膜をそれぞれSEMで観察した。その結果をFig. 7～9に示す（図中(a)はA法での被膜、(b)はB法での被膜を示す。）。製膜時にシャープ芯が絶縁されている場合（A法）、チタン、アルミニウムおよび耐熱鋼のいずれの被膜も柱状晶構造が認められた。アルミニウム被膜は、最も柱状結晶が顕著に成長し、柱と柱の間に空隙が認められる（Fig. 8(a)）。耐熱鋼被膜では、柱の太い柱状晶構造である（Fig. 9(a)）。これに対し、巻取り装置をアースした場合（B法）には、はっきりした柱状晶構造は見られない。結晶粒界はほとんど観察されず緻密であった。また、いずれの被膜も、被膜とシャープ芯との境界に剝離部を示さずしっかりと密着していた。

被膜の厚さをTable 1に示す。B法では、いずれの被膜も著しく薄くなっていることがわかる。チタン被膜では、シャープ芯の表面の凹凸を埋めて平滑化するように被膜が生成していた（被膜が判然としなかったのでTable 1では除いた）。A法における基板は、陽極に対し10～30 V低い電位¹⁾にあるものの、ターゲットに対しては300 V程度の正電位を確保しているのでアルゴン正イオン衝撃の影響は少ない。これに対し、B法では、基板のまわりに負グローが観察されるほどイオン衝撃が著しい。Table 1に見られるように膜厚を比較するとA法

Fig. 7 Growth structures of Titanium films deposited under electrically isolated (a) and grounded (b) conditions.

Fig. 9 Growth structures of SUH310S films deposited under electrically isolated (a) and grounded (b) conditions.

Fig. 8 Growth structures of aluminium films deposited under electrically isolated (a) and grounded (b) conditions.

に対し B 法では約半分かそれ以下である。通常のパイアススパッタによって再スパッタのために膜厚が減少する割合は、3 割～5 割程度である。B 法にみられる膜厚減少の割合は、これより大きい。このことから、再スパッタによって膜厚が減少しただけではなく、イオン衝撃によってスパッタ粒子の線表面での表面拡散が促進され、緻密な膜が生成したために膜厚が減少したものと考えられる。

本スパッタ法での膜構造をスパッタ膜の構造に関する Thornton のモデル⁴⁾から考察すると、A 法で被覆された

膜は、いずれの被膜も Zone I に属する構造である。これに対し、B 法の場合には、Zone T に属した構造と考えられる。Zone T に属した構造は微細な繊維状の結晶粒からできているのが特徴なので、この点を確認するため、さらに高分解能 SEM 観察 (FE-SEM, JEOL JSM-890S) を行った。結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10(a) に示した B 法でのチタン被膜において顕著に微細な繊維状の結晶粒が確認される。アルミニウム被膜、耐熱鋼被膜では繊維状の結晶粒を確認できないが、柱状晶構造は認められない。このことからいずれの被膜も Zone T に属する構造の緻密な被膜であることがわかった。被膜の構造が、Zone I から Zone T へ移行するのは、シャープ芯を衝撃するアルゴンイオンの影響で、線表面の温度が上昇したためとも考えられる。Fig. 7(b) に見られるように、チタン被膜の場合、基板の凸部への被膜は極端に薄く、凹部を埋めるように被膜が生成している。これは、アルゴンイオンの衝撃効果を顕著に示していると解釈できる。

一般に Zone T 構造は硬く緻密である。この点をさらに検討するため、SUS 基板状にアルミニウム被膜を形成し硬さ測定を行った (SUS 基板を銅線で巻取り装置につるし、スパッタ条件は、シャープ芯への被覆の場合と同じである。成膜時間は A 法で 7.2 ks, B 法で 12.8 ks

Table 1 Deposited film thickness for two sputtering modes: electrically isolated and grounded modes.

Target	Titanium	Aluminum		SUH310S	
Method	isolated (A Method)	isolated (A Method)	isolated (A Method)	isolated (A Method)	grounded (B Method)
Thickness (μm)	10~12	20~24	14~18	18~20	8~12
Deposition rate ($\mu\text{m/n}$)	5~6	10~12	7~9	9~10	4~6

(a)

(b)

(c)

Fig. 10 High-resolution SEM images of titanium (a), aluminum (b), and SUH310S film (c) deposited on grounded carbon substrates.

である)。その結果、A法での被膜とB法での被膜の両者での硬さの変化は認められず、両者ともHk145（ヌープ硬さ、荷重10g）であった。比較のため純アルミニウムのバルクについて硬さ測定を行ったところ、Hk40であった。したがって、両方法での被膜は、すでにバルクより硬くなっているため著しい硬さの違いが認められなかったものと考えられる。

一般的に、円筒マグネトロン方式ではスパッタ粒子が基板に対して斜めに入射する割合が多く、スパッタ粒子による被膜の衝撃は少ないことが言われている。そのため基板を加熱しない場合にはZone Iの構造になりやすい傾向がある¹⁾。A法の場合にはこのような斜め入射による影響も含んでいると考えられる。一方、B法ではバイアス効果で斜め入射による効果を弱め、緻密な被膜を得るのに有効であり、また、基板との密着性を高める効果も期待される。今後は基板をアースに接続した場合のバイアス効果が密着性の向上にどの程度効果的であるか詳細に検討する予定である。

4. ま と め

陽極印加方式による円筒マグネトロンスパッタ装置によって、チタン、アルミニウム、耐熱鋼の被膜をそれぞれ作製した。基板をアースに接続した場合としない場合で基板の電位を変化させると、得られる被膜の構造が異なった。基板をアースに接続せず、電氣的に浮遊状態とした場合には、柱状晶被膜が得られ、基板をアースに接続した場合にはZone Tに属した緻密な被膜が得られた。

〔文 献〕

- 1) J. A. Thornton: Z. Metallkde., 75 (1984), 847.
- 2) 金子忠夫：特許出願 平4-233672号.
- 3) 金子忠夫, 飯田美恵子, 小島 昭, 大谷杉郎：炭素掲載予定.
- 4) R. F. Bunshah et al: Deposition Technologies for Films and Coating, 214, NOYES PUBLICATIONS (USA).