高周波重畳直流円筒マグネトロンスパッタ装置で 成膜したチタン薄膜の特徴

金子 忠夫*・桜井美恵子*・入戸野 修**

(受理1995年8月21日, 掲載決定1995年10月7日)

Structural Features of Ti Films Prepared by a Cylindrical DC
Magnetron Sputtering Assisted with RF Voltage

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 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

(Received August 21, 1995, Accepted October 7, 1995)

1. ま え が き

筆者らの開発した, 陽極に正電圧を印加する構造の円筒マグネトロンスパッタ装置^{1,2)}では, 純銅線(基板)をターゲット以下の電位に置くと, 延性に富みしかも密着性の良いチタン被膜が得られた²⁾. これらの被膜では, 基板が強くイオン衝撃されながら被膜形成されるので, 被膜の内部構造が柱状構造を示さない. しかし, このような電位状態で成膜できるのは金属線などの導電性基板に限られ, 高分子繊維などの絶縁性基板の場合には適用できない. スパッタ膜の内部構造モデル³⁾によると, 柱状構造の発達を抑制するには, 基板加熱と低スパッタ圧力下での被膜形成が有効である. 最近, 直流電力と高周波電力を併用して低ガス圧力下でスパッタ成膜可能な方式が開発された^{4,5)}. そこでこの方式を参考にし, 円筒形ターゲットの上下に設置されている2個の陽極に直接, 直流電力と高周波電力を供給することによって, 円筒マグネトロンスパッタ装置の低スパッタ圧力化を試み, さらに得られる被膜の内部構造を直流電力のみの場合と比較することとした.

2. 実験方法

2.1 実験装置

円筒マグネトロンスパッタ装置の構造と陽極に直流電力と高周波電力を供給するための回路図を Fig. 1 に示す. ターゲットには, 工業用純チタン丸棒 (JIS H4650, 1種, 長さ130 mm, 外径100 mm) を内径90 mmにくりぬいて使用した. アルゴンガス圧力の測定にはワイドレンジ電離真空計(日電アネルバ, MIG-820)を用いた. 高周波電源には出力500 W, 13.56 MHz (日本電子, JEH-005TS) を使用し, 高周波電力が直流電源側に供給されないよう直流電源の出力側にチョークコイルを設置した. 直流電力はマッチングボックス内のコンデンサにより高周波電源側には供給されない.

2.2 ターゲットと基板の電位の測定

ブラズマ内に置かれた絶縁物表面の電位は, 陽極電位より一般にわずかに低い. 本実験では陽極電圧に高周波が重畳されているため, 基板が絶縁物であっても表面電位は変調される. しかし実際の表面電位を測定することは困難なので, 導電性基板を用いて, この変調挙動を推定することとした.

ターゲット上部に設置されている巻取り装置に基板としてタフピッチ純銅線 (JIS H3260, C1100, 直径1 mm, 長さ300 mm) を吊り下げた. 真空外の巻取り装

* 群馬工業高等専門学校 (〒371 群馬県前橋市島羽町580)

** 東京工業大学 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

Fig. 1 RF-assisted cylindrical magnetron sputtering apparatus.

置の一部及び陽極にオシロスコープを接続した（巻取り装置はステンレス製で基板の純銅線と電氣的に接続されている）。スパッタ開始数分後、陽極電位および純銅線の電位を同時に観察した。

2.3 放電特性の測定

2.2と同様にタフピッチ純銅線を吊り下げた。装置内を真空 (1.33×10^{-3} Pa 以下) にした後、アルゴンガスを微量流量バルブにより所定の圧力まで導入した。始めに高周波電力を陽極に供給して放電を発生させ、直流電圧を印加しながらマッチング調整を繰り返した。所定の高周波電力と直流電圧に調整した後、直流電源に設置されている電流計の読み（このときの値を以下ではスパッタ電流、電圧計の読みをスパッタ電圧と表す）を記録した。この際、巻取り装置の真空外の部分の電位をオシロスコープで測定し、観察された波形の最大、最小値を読み取った。

2.4 成膜および被膜の観察

被膜形成用基板には、テフロン板（厚さ1 mm、幅8 mm、長さ300 mm）及びタフピッチ純銅線（直径1 mm、長さ300 mm）を用いた。純銅線はスパッタ装置（アース電位）と電氣的に絶縁し、同一成膜条件で2本成膜して被膜の構造観察と曲げ試験に用いた。

基板表面をクリーニングするため高周波電力（30 W）

を10分投入して基板をプラズマにさらした。成膜に際しては投入する高周波電力とアルゴンガス圧力を変化させることとし、放電時のスパッタ電流が500 mA となるようスパッタ電圧を調整した。スパッタ電圧は成膜条件によって異なり、220~300 V の範囲であった。ターゲット外周の電磁コイルにはいずれの場合も 2A 通電した（磁場はターゲット円筒軸上で 1.4×10^{-2} T）。被覆後の純銅線及びテフロン板をニッパで切断し、切断面付近の被膜破面を FE-SEM（日本電子, JSM-6301F）で観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 高周波電力の効果

アルゴンガス圧力が数 Pa では、高周波電源の出力を 10 W 程度にすると容易に放電が開始した。圧力を 2.5×10^{-1} Pa に下げても約 40 W で放電が開始した。この圧力では、高周波電力を投入せず直流電圧を 1000 V 印加しても放電が開始しなかった。プラズマの発生範囲は、直流の場合よりも著しく広がっていた。

高周波電力を投入して放電を開始させたのち直流電圧を 250 V に上げると、スパッタが開始しチタン原子の発光である青色の発光色となった。純銅線（基板）の周囲には暗部がわずかに認められた。暗部の厚さはおおよそ 1 mm（直径方向）であり、高周波の投入電力の増加にともない増加する傾向が見られた。この時の純銅線及び陽極の電位を観察した結果を Fig. 2 に示す。陽極には直流正電圧に 13.56 MHz の高周波が重畳している。このためプラズマポテンシャルが変動し、純銅線の電位が変動されているのが見られる。詳細に比較すると、純銅線の最低電位は陽極の最低電位より低く、またわずかに位相差が認められる。

実際にスパッタ装置内で消費される高周波電力は測定できないので、高周波電源の出力を変えて放電特性を調

Fig. 2 Anode and substrate potential changes during sputtering.

Fig. 3 Sputter current as a function of RF power for the sputtering apparatus used.

Fig. 4 Induced bias voltage of a Cu wire as a function of RF power.

べた結果を Fig. 3 に示す。高周波電力を増加するとスパッタ電流が増加する傾向がみられる。このスパッタ電流が増加する理由は、プラズマの発生範囲が直流の場合よりも広がり、有効にスパッタされるターゲット面積が増大するとともに、放電を維持するために γ 電子だけでなく α 電子も加わるためと思われる。純銅線の最低電位は、高周波電力の増加に伴い低下した。これは基板にセルフバイアスが生じていることを示唆する。そこで観測波形の最大値と最小値の両者の平均をバイアス電圧とみなして整理した結果を Fig. 4 に示す。高周波電力 60 W では陽極の平均電位よりおよそ 30 V 低いセルフバイアスが生じることがわかる。前述の純銅線の周囲に観察された暗部は、このセルフバイアスによるものと考えられることから、絶縁性基板でも加速された正イオン

Fig. 5 Ti coating film deposited with the three-step RF power of 0, 30 and 60 W. Argon gas pressure; 5.8 Pa.

Fig. 6 Ti coating film deposited with the three-step RF power of 0, 30 and 60 W. Argon gas pressure; 0.92 Pa.

の衝撃を受けることが示唆される。

これらの結果から、補助的に高周波電源を利用することによって円筒マグネトロンスパッタ装置の低スパッタ圧化が可能であり、基板への高速粒子による衝撃と正イオンの衝撃の効果を成膜に利用できることがわかった。

3.2 被膜の構造

成膜途中で高周波の投入電力を 3 段階に変化させて投入電力と構造との関連を調べた。高周波電力を 0 W (直流電力のみ)、30 W、60 W と順次増加させた。成膜時間はそれぞれ 40 分 (合計 120 分) とし、基板には純銅線を用いた。アルゴンガス圧力が 5.8 Pa の場合を Fig. 5 に、0.92 Pa の場合を Fig. 6 に示す。Fig. 5 では破面に明瞭な柱状構造がみられ、高スパッタガス圧力の条件では、高周波電力は被膜の構造に影響を与えないことがわかる。一方、Fig. 6 は 2 層になっている。高周波を投入し

Fig. 7 Ti coating films deposited on teflon substrates. (a) 2.1 Pa, 500 mA and no RF power, and (b) 0.48 Pa, 800 mA and 60 W.

ない場合には密な被膜とならず、高周波を投入してしばらくした後、ち密化が起こっているように見える。高周波電力の変化が3段階であるにもかかわらず2層に観察されることから、基板温度の上昇による影響が推測される。しかし、本研究では基板の温度測定は困難なので実施しなかった。

次にテフロン板を基板とした場合について述べる。スパッタガス圧力を2.1 Paとし、直流電源のみ使用してスパッタ電流を500 mAとした場合を **Fig. 7(a)**に、スパッタガス圧力；0.48 Pa，高周波電力；60 W，スパッタ電流；800 mAの条件で成膜した場合を **Fig. 7(b)**に示す。成膜時間はいずれも60分とした。Fig. 7(a)は柱状構造でなく、しかもち密でない。このような構造となる理由は不明であるが、成膜速度が小さいことも影響していると想像される。一方、Fig. 7(b)では柱状構造が認められ、ち密な膜である。この構造はFig. 6の被膜の上層部の構造と類似している。被膜表面は平滑なので、このようなち密な膜はスパッタ膜の内部構造モデル³⁾における Zone T の構造の被膜と考えられる。Fig. 7(a), (b)を詳細に観察するとテフロン基板に対して傾斜した

Fig. 8 SEM micrographs of bending Ti-coated wires. (a) no RF power, (b) 30 W and (c) 60 W, (d) low argon pressure (0.83 Pa), with sputter current (850 mA) and RF power (60 W).

Fig. 9 Ti coating films deposited on Cu wires by using RF power. (a) no RF power, (b) 30 W and (c) 60 W, (d) low argon pressure (0.83 Pa), with sputter current (850 mA) and RF power (60 W).

方向の成長痕跡が見られる。これは、テフロン基板が設置時にわずかに変形していたため、成膜中に基板温度が上昇してさらに変形が進み、ターゲットに対して傾斜配置となったためである。

これらの観察結果から、低スパッタガス圧力、大スパッタ電流で高周波電力を投入すれば、絶縁性基板上にち密な被膜を形成できることがわかった。

3.3 被膜の密着性と構造

被覆後の純銅線を直径10 mmの鋼丸棒に巻き付けた際の割れ、剝離の様子を **Fig. 8**に示す。Fig. 8(a), (b) および(c)は0, 30, 60 W 高周波電力を投入したもので

ある (アルゴンガス圧力; 1.5 Pa, スパッタ電流; 500 mA, 成膜時間60分). 高周波の投入電力を増加させると被膜が剝離せず, 密着性が向上しているのがわかる.

Fig. 8(d)は, 低ガス圧力 (0.83 Pa), 大スパッタ電流 (850 mA) とした例である. 被膜は剝離せず, しかも直線的な割れは観察されない. この曲げ試験と比較するために行った被膜構造の観察結果を Fig. 9 に示す. Fig. 9(a)は Fig. 8(a)とまったく同じ成膜条件で成膜したものであり, (b), (c)及び(d)も同様である. Fig. 8 及び Fig. 9 から, ち密な被膜ほど密着性が向上しているのがわかる. 基板への高速粒子の衝撃と正イオンの衝撃の両者の効果が, 構造の変化と密着性の向上という形で表れたものと解釈できる.

Fig. 8 及び Fig. 9 に示した被膜は, いずれも成膜直前に高周波電力を投入して基板表面をクリーニングしたものである. 基板クリーニングの効果を確認するため, 成膜せずに純銅線の表面をFE-SEMで観察したところ, 5万倍程度で表面に微細な凹凸がみられた. この凹凸は基板表面がスパッタされたために生じたものと考えられる. さらに, クリーニングせずに Fig. 8(a)の被膜と同一成膜条件で成膜した被覆純銅線をわずかに曲げたところ, 被膜は著しく剝離して脱落した. したがって高周波

によるクリーニングは有効と考えられる.

4. ま と め

陽極に正電圧を印加する構造の円筒マグネトロンスパッタ装置では, 直流電源と高周波電源を容易に併用でき, 低スパッタガス圧力下で成膜が可能であった. 絶縁性基板に発生するセルフバイアスによる正イオンの衝撃と, 低スパッタガス圧力化による高速粒子の衝撃の効果とを利用することで, 密着性が良くしかも Zone T 構造の被膜を成膜することができた.

〔文 献〕

- 1) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野修: 真空, **36** (1993) 918-923.
- 2) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野修: 真空, **37** (1994) 639-643.
- 3) J. A. Thornton: in *Deposition technologies for films and coatings*, (Noyes Publications, New Jersey, 1982), chap. 5, p. 214.
- 4) 天野公男: ULVAC TECHNICAL JOURNAL No. 42 (1995) 26-30.
- 5) 森田 正, 山本直志, 箱守宗人, 倉内利春, 三沢俊司, 松浦正通: 真空, **38** (1995) 255-258.