高周波スパッタ中の炭素微粒子発生と成長過程*

大津 康德^{*1}・藤田 寛治^{*1}

Generation of Carbon Dust Particles in Radio Frequency Plasma Sputtering and Their Growth Process for Amorphous Carbon Thin Film Preparation

Yasunori OHTSU^{*1} and Hiroharu FUJITA^{*1}

^{*1}Department of Electrical and Electronic Engineering, Saga University, 1 Honjo-machi, 840-8502 Saga

(Received July 2, 2007, Accepted October 13, 2007)

Plasma sputtering technique has been widely used for thin film coating technology such as microelectronics, bioelectronics, and so on. It is possible to generate particles in the sputtering plasma and they cause a contamination to the films. The following results on particles have been obtained by the capacitively coupled radio frequency (RF) plasma sputtering without a magnetic field using a carbon target. In the case of the sputtering mode with high power of 200–300 W, particles are not formed in plasma. However, when changing from the sputtering mode to the non-sputtering mode with low power of 40W, particles were detected and then were collected near a sheath edge of the target. In the non-sputtering mode, particles were grown with time and then their position shifted from the sheath edge to plasma region. Subsequently, these particles fell because of an unbalance between gravity and electrostatic force acted on particles. It was revealed that the growth rate increases with time of the sputtering mode and, in particular with the gas pressure.

1. はじめに

近年、アモルファス炭素薄膜（ダイヤモンド状炭素薄膜：DLC 膜）はダイヤモンドに匹敵する高い機械的特性、化学的不活性で安定であるため、光学窓材、磁気ディスク、自動車部品、人工骨などの保護膜として幅広い応用が期待されている^{1,2)}。その薄膜合成法には、イオンビーム法³⁾、陰極アーク放電法⁴⁾、シャントニングアーク放電法⁵⁾、パルスレーザ堆積法⁶⁾、プラズマイオン注入堆積法⁷⁾、プラズマ CVD 法^{8,9)}、スパッタリング法¹⁰⁾など様々な手法が提案されている。その中で、スパッタリング法は、安全・安心なプロセス装置の一つであり、構成が比較的簡単であることから、薄膜合成法として広く利用されている。一般的に、薄膜合成において要求される条件の中には、高速・均一成膜などが挙げられる。特に、高速成膜を実現するためには、プラズマイオン密度の高密度化が必要不可欠である。高電力注入やガス圧力が高圧化することで、プラズマの高密度化が図られている。しかしながら、このような条件では、プラズマ中に微粒子が発生し、膜中に混入する恐れがあり、プロセス結果に悪影響を及ぼす可能性がある。

一方、我々はこれまでプラズマ物性の観点から、プラズマ中に浮遊する微粒子挙動に関する研究を行ってきた^{11–15)}。その際、プラズマ中での微粒子発生或いは、その導入方法として、それぞれ、スパッタリング法^{12–15)}と既知粒径微粒子を振動法による外部注入法を用いた。最近、スパッタリング率の小さい炭素ターゲットを用いた高周波スパッタにおける微粒子発生条件を実験的に調べた^{12–14)}。その浮遊領域と粒径をレーザ光散乱法と走査型電子顕微鏡写真による観察法を用いて計測し、その成長過程を検討してきた。

本稿では、高周波スパッタにおける炭素微粒子の発生条件とその成長過程を検討した内容について紹介する。この結果を踏まえて、微粒子の成長抑制条件や微粒子発生時の除去方法の一助になれば幸いである。

2. 高周波スパッタ装置及び微粒子計測

Fig. 1 に高周波スパッタ実験装置（直径160 mm、長さ200 mm のアルミニウム製円筒真空容器）を示す。通常の装置では、ターゲット電極と接地電極が横に平行に設置されている構造であるが、本研究では、微粒子計測法の都合により、容器内に接地電極を設けず、ターゲット電極を縦に配置した。ターゲット電極と接地した容器壁との間に、高周波（RF: 13.56 MHz）電力を注入し、高周波プラズマを生成し

Fig. 1 Experimental apparatus for RF sputtering.

* 平成19年3月8日 日本真空協会 SP 部会第102回定例研究会で発表

^{*1} 佐賀大学理工学部電気電子工学科（〒840-8502 佐賀市本庄町1番地）

Fig. 3 SEM images of particles for (a) $r_h = 0$, (b) $r_h = 2.5$ cm and (c) $r_h = 5.0$ cm at $Z = 2.5$ cm and $r_v = 0$ cm.

Fig. 4 Temporal evolution of LLS intensity of particles.

面からの距離 $Z = 2.5$ cm で最大の値を示し、電極表面からの距離 $Z = 1.5$ cm（シース境界面：プラズマ発光空間分布から算定）で最小の値を示した。そして、測定開始から約80分で浮遊炭素微粒子のレーザ散乱光が観測されなくなっている。

次に、0～10分をB領域、10～20分をC領域、20～30分をD領域、30～40分をE領域、40分以降をF領域とする。LLS強度の時間推移をそれぞれの領域でみると、B領域では、電極表面からの距離 $Z = 1.5$ cm, 2.5 cm, 3.5 cm とともにLLS強度は増加し、C及びD領域になるとLLS強度は減少している。その後、電極表面からの距離 $Z = 1.5$ cm, 2.5 cm においては、E及びF領域においても、LLS強度は徐々に減少している。レーザ散乱光の空間分布をデジタルカメラで観測すると、低電力注入モードに切り替えた直後のレーザ散乱光は、容器壁近傍（図2中の $r_h > 2.5$ cm, $r_h < -2.5$ cm）から観測しはじめ、その後次第に、電極中央部まで伸びた。従って、B領域のLLS強度の増加は、はじめ容器壁近傍に浮遊した微粒子が凝集成長し、その後、半径方向での力のバランス（静電気力とイオン粘性力：ここで、微粒子に作用する静電気力と釣り合う力として、イオン粘性力を考えた理由は以下の通りである。負に帯電した微粒子に働く静電気力とバランスするためには、その反対方向の力が存在することが必要である。微粒子に作用する静電気力以外の力として、中性粒子とイオンによる粘性力がある。中性粒子による粘性力の方向は、一方向のみでなく、様々な方向から作用する。一方、イオン粘性力の方向は、電界方向（静電気力の反対方向）のみである。従って、静電気力とイオン粘性力がバランスする。）を保つために、より電界が強い電極中央部に移動し浮遊したことによるものと考えられる。電極表面からの距離 Z

$= 1.5$ cm, 2.5 cm におけるD, E領域のLLS強度の減少は、次のように予想される。電極中心部の浮遊炭素微粒子が凝集により粒径が大きくなり、その重力が静電気力より大きくなって、落下したものと考えられる。

一方、電極表面からの距離 $Z = 3.5$ cm においては、E領域で再びLLS強度が増加し、F領域で減少している。このLLS強度が増加した理由ははっきりと分かっていない。次のように考えられる。 $Z = 2.5$ cmの電極中央で浮遊していた小さいサイズの炭素微粒子が、凝集することにより、その粒径が大きくなり、電子の帯電量が増加し、静電気力が増加する。凝集した微粒子がZ軸方向における微粒子に働く力（静電気力とイオン粘性力）をバランスさせるために、 $Z = 3.5$ cmの電位の高い電極中心部に密集したためと考えられる。

6. スパッタ量を変化させた時の浮遊微粒子量

炭素ターゲットをスパッタリングする時間を長くすることで、微粒子の発生量がどのように変化するかを観測した。高電力モード（300 W, 10 Pa）の実験時間 T_s を変化させた時の浮遊微粒子量をSEM写真により観測した。Fig. 5(a)–(c)に、それぞれ $T_s = 3, 5, 7$ min におけるガラス基板に堆積した微粒子のSEM写真を示す。 T_s を増加すると、微粒子の凝集している量が増加し、微粒子の粒径が増加していることが分かる。このことは、スパッタリング時間を長くすることで、プラズマ中に浮遊する炭素微粒子が増加することを示唆している。

7. ガス圧力を変化させた時の微粒子の時間推移

次に、ガス圧力に対する微粒子の時間推移を実験的に検討した。Fig. 6(a), (b), (c)に、それぞれ、2, 4, 10 Pa における低電力モードにおける微粒子のLLS強度の時間推移を示す。Z位置を変化した際の微粒子の時間推移の傾向は、5で述べたFig. 4の時間推移と同様な傾向を示している。しかし、微粒子が観測されなくなる時間が、圧力を増加することで、短くなっている。このことは、微粒子の凝集成長速度が圧力と共に速くなり、重力が静電気力より大きくなり、容器底部に落下していることを示している。

8. ま と め

炭素ターゲットを用いて、微粒子の発生条件を電力やガス圧力を変化させることで実験的に明らかにした。高電力モードから低電力モードに変化させることで、微粒子がプラズマ

Fig. 5 SEM images of particles for (a) Ts=3 min, (b) Ts=5 min and (c) Ts=7 min.

Fig. 6 Temporal evolution of LLS intensity of particles for (a) P=2 Pa, (b) P=4 Pa and (c) P=10 Pa.

に浮遊することが分かった。これは、高電力モードにより、プラズマ中にスパッタ原子を浮遊させ、低電力モードにより、スパッタ微粒子間の凝集を促すことで、微粒子が増大し

ていることを示唆している。一方、高電力注入モードのみの場合、微粒子は観測されない。この場合の微粒子の抑制要因として、次の事が考えられる。高電力注入モード時には、プラズマ密度が高くなるので、プラズマ中のガス温度が上昇する。その結果、微粒子が形成され始めても、高ガス温度による熱泳動力により、微粒子はガス温度の低い壁近傍に移動し、プラズマ中で形成されないものと考えられる。

〔文 献〕

- 1) 齊藤, 中東, 仲川, 河田: 小特集「DLC膜の実用化の現状」表面技術, **53**, (2002) 706-733.
- 2) J. Robertson: Material Sci. Eng., **R37** (2002) 129.
- 3) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys., **42** (1971) 2953.
- 4) D. R. McKenzie: Rep. Prog. Phys., **59** (1996) 1611.
- 5) K. Yukimura, R. Isono, T. Monguchi and K. Yoshioka: J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (1999) 871.
- 6) A. A. Voevodin and M. S. Donley: Surf. Coat. Technol., **82** (1996) 199.
- 7) C. P. Munson, R. J. Faehl, I. Henins, M. Nastasi, W. A. Reass, D. J. Rej, J. T. Scheuer, K. C. Walter and B. P. Wood: Surf. Coat. Technol., **84** (1996) 528.
- 8) A. Grill, B. S. Meyerson and V. V. Patel: IBM J. Res. Develop. **34** (1990) 849.
- 9) O. Takai, V. Anita and N. Saito: Surf. Coat. Technol., **200** (2005) 1106.
- 10) J. J. Cumo, J. P. Doyle, J. Bruley and J. C. Liu: Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 466.
- 11) Y. Ohtsu and H. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 2195.
- 12) Y. Ohtsu, K. Korenaga and H. Fujita: Proc. of Joint Conference of 16th European Conference on Atomic & Molecular Physics of Ionized Gases and 5th International Conference on Reactive Plasmas, **2** (2002) 211.
- 13) Y. Ohtsu, T. Goto, T. Imamura, K. Korenaga, T. Misawa and H. Fujita: Proc. International workshop on plasma nanotechnology and its future vision, (2004) P-14.
- 14) T. Misawa, T. Goto, Y. Ohtsu and H. Fujita: Proc. 7th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, 17th Symposium on Plasma Science for Materials, (2004) p386.
- 15) 今村, 三沢, 大津, 藤田: 電気学会プラズマ研究会資料, PST-05-13, (2005) 67.
- 16) M. Shiratani, T. Fukuzawa and Y. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 4542.
- 17) J. Perrin and C. Hollenstein: "Dusty Plasma" edited by A. Bouchoule, Wiley, (1999) Chap2.
- 18) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: "Principle of Plasma Discharges and Materials Processing", Wiley, (1994), Chap14.