誘導結合プラズマ支援型多重磁極マグネトロンスパッタ法により 紙上へ作製した Cu 薄膜の基板バイポーラ電圧依存性*

森重 史也*¹・大谷 和輝*¹・平野 意峰*¹
川畑 敬志*¹・岡本 圭司*²

Effect of Substrate Bipolar Pulse Voltage on the Properties of Cu Films on the Paper Substrate Using Magnetron Sputtering with Multipolar Magnetic Plasma Confinement Assisted by Inductively Coupled Plasma

Fumiya MORISHIGE*¹, Kazuki OTANI*², Muneo HIRANO*¹,
Keishi KAWABATA*¹ and Keishi OKAMOTO*²

*¹Department of Electronics and Computer Engineering, Hiroshima Institute of Technology,
2-1-1, Miyake, Saeki-ku, Hiroshima 731-5193, Japan

*²Toyo Advanced Technologies Co., Ltd., 5-3-38, Ujina-Higashi, Minami-ku, Hiroshima 734-8510, Japan

(Received November 4, 2010, Accepted December 12, 2010)

We have deposited Cu thin films on a water-resistant paper substrate using magnetron sputtering with multipolar magnetic plasma confinement assisted by inductively coupled plasma and investigated the effects of the substrate negative pulse voltage (V_s) and pulse frequency on the properties of the films. The X-ray diffraction results showed that the intensities of the Cu(111) and Cu(200) peaks depended strongly on both V_s and the pulse frequency. In addition, atomic force microscopy of the surface morphology revealed that increasing V_s in the range from 0 to -120 V resulted in a decrease in the root-mean-square roughness from 13.7 to 9.48 nm.

1. はじめに

薄膜形成技術の一つであるスパッタ法では、エネルギー粒子の基板照射は、表面拡散による膜の高密度化、膜表面の平坦化、基板と膜との付着力強化など成膜に重要な役割を果たすと言われている¹⁾。従来、基板温度によって膜構造の制御が行われてきたが耐熱性の低い基板には十分な加熱ができないことなどからこの熱エネルギーに代わって、運動エネルギーにより膜構造を制御する手法が試みられている²⁾。基板に直流バイアス電圧を印加し、バイアス電圧によって基板入射イオンエネルギーの増加を図る方法があるが、基板が絶縁体の場合、基板表面に電荷が残る、基板表面のチャージアップを引き起こし直流バイアス電圧によるイオンのエネルギー制御が不可能となる³⁾。そこで、著者らは前報において基板に印加する電圧をバイポーラ電圧にすることでチャージアップの抑制を試み、誘導結合プラズマ支援型多重磁極マグネトロンスパッタ法による基板バイポーラ電圧を用いたガラス基板上への Cu 薄膜作製を行い、ガラス（絶縁）基板上において、基板バイポーラ電圧とその周波数が Cu 薄膜の結晶構造及び表面構造に影響を与えることを報告した⁴⁾。

本研究では、絶縁基板として紙基板に注目し、近年の環境問題やレアメタルの資源枯渇問題を考慮した上で、これからの電子部品の実装基板やフレキシブル IC カード、アンテナ、電磁波シールドなどへの応用として機能性（耐水性、耐

熱性など）を持つ紙基板を用いた薄膜形成技術への展開を図るべく、基板に耐水性紙基板を用いて紙上への Cu 薄膜作製を試みた。更に、基板に印加するバイポーラ電源の負のパルス電圧、パルス周波数をパラメータとして基板に到達する粒子のエネルギー及びその入射量を制御し、膜構造に影響を及ぼすイオンアシスト効果について検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置構成図を示す。排気系は液体窒素トラップ、ターボ分子ポンプ及び油回転ポンプから構成されている。ターゲット下 60 mm にプラズマ発生用の高周波コイル

Fig. 1 Schematic diagram of a dc magnetron sputtering system with a multipolar magnetic plasma confinement assisted by inductively coupled plasma.

* 平成22年11月 5 日 第51回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 広島工業大学工学部電子情報工学科 (〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1)

*² トーヨーエテック株式会社 (〒734-8501 広島市南区宇品東 5-3-38)

として SUS304 製パイプをスパイラル上に 3 回巻いて設置した。電源系は高周波コイルにマッチングボックスを介して高周波電源 (13.56 MHz) を接続し、ターゲットにはローパスフィルタを介して直流電源を接続した。また、基板にはローパスフィルタを介してバイポーラアンプそしてパルス発生用のファンクションジェネレータを接続した。ターゲットには Cu (純度 99.95%, 直径 200 mm, 厚さ 5 mm), スパッタガスに Ar (純度 99.9999%) を用いた。スパッタガス圧力及びガス流量を 1.33×10^{-1} Pa, 1 sccm 一定とした。ターゲット-基板間距離は 150 mm とした。

Cu 薄膜の作製は、ターゲット DC 電力, 高周波電力をそれぞれ 850 W, 30 W 一定とした。基板に印加するバイポーラ電圧はデューティ比を 50% として, 負にバイアスをかけ, 正のパルス電圧を +1 V 一定とし, 負のパルス電圧 (V_s) を 0 ~ -120 V と変化させた。バイポーラ電圧のパルス周波数は 10 Hz ~ 500 kHz まで変化させ, Cu 薄膜 (約 650 nm, 堆積速度: 93 ~ 103 nm/min) を作製した。基板には紙基板として耐水性を持つ三菱化学メディア社製の耐水カレカを用いた。膜厚は水晶振動子式膜厚計及び多重干渉計により測定した。結晶構造は X 線回折法 (XRD, CuK α) により評価した。表面構造は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。

3. 実験結果及び考察

基板印加バイポーラ電圧のパルス周波数を 500 kHz, デューティ比を 50% 一定に保ち, V_s を 0 ~ -120 V まで変化させたときの Cu 薄膜の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。Fig. 2 の結果から, V_s の増加により Cu(111) のピークが高くなり, 特に $V_s = -120$ V では著しく高く Cu(111) のピークが配向していることが分かる。これは V_s の増加に伴う基板入射イオンのエネルギーの増加により, 膜表面での表面拡散が促進され fcc 構造の最稠密面である (111) の配向が高まったと考えられる。前報において, ガラス基板上では $V_s = -120$ V において Cu(111) の単一配向を示していた⁴⁾。

しかし, 紙基板においては V_s の増加による Cu(111) の Cu(200) に対する相対強度は増加しているが Cu(111) の単一配向とはならなかった。このことは紙基板の吸着ガスや製造時に内添される填料や塗工顔料による放出ガスの影響が考えられ, 今後これらの膜中へのコンタミネーションによる結晶配向性の影響も検討する必要がある。

次に, 紙基板表面及び同条件下で作製した Cu 薄膜の AFM による鳥瞰図 (走査幅 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より紙基板自体は最大高低差 50 nm の大きく起伏した表面形状であり, 評価には凹凸を考慮する必要があるが, V_s を印加することで粒径の成長が確認され, 高低差が低くなっていくことが分かる。最大高低差は $V_s = 0$ V において 102 nm, $V_s = -120$ V において 72 nm であった。また, Fig. 2 の Cu(111) ピークの半値幅は V_s を印加することで低下し, Scherrer の式から算出した平均結晶子サイズは $V_s = 0$ V において 32.9 nm, $V_s = -120$ V において 43.6 nm であった。鳥瞰図から算出した自乗平均粗さ (RMS) は $V_s = 0$

Fig. 2 XRD patterns of Cu films deposited at different substrate bipolar pulse voltages.

Fig. 3 Surface morphology of Cu films deposited at different substrate bipolar pulse voltages.

Vにおいて13.7 nm, $V_s = -120$ Vにおいて9.48 nmであった。このことから基板照射イオンエネルギーの増加に対応した V_s の増加は、紙基板上においてもCu薄膜の結晶配向性に影響を与え、表面拡散による平坦化を促進させる効果があることが示唆された。

次に、 $V_s = -100$ V一定の下、バイポーラ電圧のパルス周波数をパラメータとして作製したCu薄膜のX線回折パターンをFig. 4に示す。各パルス周波数においてCu(111)及びCu(200)のピークが観測され、Cu(111)を優先配向とするCu薄膜が得られた。Fig. 4の結果から周波数によってX線回折パターンが変化していることが分かる。Fig. 5にCu(111)とCu(200)の相対強度比を示す。60 Hz~10 kHzにおいてほとんど相対強度比の変化は見られないが、100 kHz、500 kHzと変化させることで相対強度比が増加していることが分かる。更に、周波数の増加に伴いより強くCu(111)に配向したCu薄膜が得られることが分かった。

Fig. 4 XRD patterns of Cu films deposited at different pulse frequencies.

Cu薄膜のAFMによる鳥瞰図（走査幅 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ）をFig. 6に示す。Fig. 6の観測結果から、周波数の増加に伴い、細かな表面の粒径が横方向に成長していることが分かる。鳥瞰図から、表面粒径を粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径（円相当径）として算出した結果、平均表面粒径は10 Hz及び500 kHzにおいてそれぞれ、79 nm, 179 nmであった。また、Fig. 4のCu(111)ピークの半値幅から算出した平均結晶子サイズは10 Hz及び500 kHzにおいてそれぞれ36.2 nm, 37.6 nmであった。この結果から、印加するバイポーラ電圧の周波数の増加による結晶子サイズの著しい変化は見られないが、薄膜の結晶配向性及び表面形状に影響を与えることが明らかとなった。特に、数百kHzのより高い周波数ほど、膜の結晶配向性及び表面形状に著しく影響を与えることが分かった。これは、周波数の増加、特に数百kHz以上の周波数により基板付近へのプラズマ引き込みやイオン化が促進することで基板入射イオンが増加したことによる効果が考えられる。このことについては、今後バイポーラ電圧及び周波数と基板電流の関係を明らかにする必要がある。

Fig. 5 Relative intensity ratio of XRD patterns for the Cu films deposited at different pulse frequencies.

Fig. 6 Surface morphology of Cu films deposited at different pulse frequencies.

Table 1 Sheet resistance and resistivity of Cu films deposited on various substrates.

Substrate	Paper	Si	Glass
Sheet Resistance [$\Omega/\square$]	0.071	0.082	0.081
Resistivity [$\mu\Omega\text{cm}$]	4.48	5.51	5.48

る。

次に、 $V_s = -100$ V，パルス周波数を500 Hz，デューティ比を50%一定の下，各基板上に作製したCu薄膜のシート抵抗及び抵抗率を**Table 1**に示す。基板には，紙基板，Si基板及びガラス基板を用いた。Table 1から紙基板上に作製したCu薄膜は，Si及びガラス基板上に作製したCu薄膜と同等のシート抵抗及び抵抗率を持つことが分かった。

4. ま と め

誘導結合プラズマ支援型多重磁極マグネトロンスパッタ法を用いて，基板にバイポーラ電圧を印加して耐水性紙基板上に作製したCu薄膜の評価を行った結果，以下の点が明らかとなった。

Cu薄膜の結晶構造において， V_s の増加によりCu(111)の結晶配向性の良いCu薄膜が得られた。印加するバイポーラ電圧のパルス周波数に関しては，数百kHz程度のより高い周波数で作製したCu薄膜の方がCu(111)により強く配向することが分かった。

Cu薄膜の表面構造に関しては， V_s の増加によって，表面粒径の成長及び平坦化が促進されることが明らかとなった。

電気的特性については，Si基板及びガラス基板上に作製したCu薄膜と同等のシート抵抗，抵抗率を得られることが分かった。

今後の課題として，バイポーラ電圧と基板電流の関係を明らかにすると共に，実用面の観点から，耐水性及び耐熱性紙基板を用いた実装回路基板の評価を行う。

〔文 献〕

- 1) H. Kobayashi: *Sputter Hakumaku —kiso to oushou—* (The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD., Tokyo, 2001) p. 77 [in Japanese].
- 2) N. Kikuchi and E. Kusano: *Shinku*, **50** (2007) 15.
- 3) T. Ikehata: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **51** (2008) 69.
- 4) F. Morishige, K. Otani, S. Kasai, K. Kawabata and K. Okamoto: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **53** (2010) 184.