

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360017

研究課題名(和文) 超強力磁場を用いた低ダメージスパッタ成膜法

研究課題名(英文) Low Damage Thin Film Preparation with a Sputtering Method that Employs an Extremely Strong Magnetic Field

研究代表者：

生田 博志 (IKUTA HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30231129

研究成果の概要(和文)：薄膜作製に広く用いられているマグネトロンスパッタ法の効率、プラズマ閉じ込めに用いる磁場強度に強く依存する。本研究では我々が開発した、従来法の約20倍強力な強磁場を用いたスパッタ法で形成されるプラズマの特徴を調べるとともに、種々の成膜実験を行い、本手法の特徴を明らかにした。特に、本手法では強磁場により高エネルギー電子が広範囲に捕捉されること、これによりプラズマが活性であり、反応性スパッタなどに有利である、などの特徴が明らかになった。また、対向型の磁極配置をこれまでの単極型と比較し、より有効に強磁場を活用できることなどを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Magnetron sputtering is one of the most important thin-film preparation methods that is widely used. The sputtering efficiency depends strongly on the magnetic field that is used to confine the plasma. We have developed a sputtering device that employs a magnetic field about 20 times larger than a conventional one. In this study, the plasma generated by this method was diagnosed, and several deposition experiments were conducted to elucidate the characteristics of this novel technique. Among other things, we found that energetic electrons are trapped in a wide region above the target because of the strong magnetic field, and that this method is advantageous for reactive sputtering. We also studied a face-to-face magnetron device, and have shown that the strong magnetic field can be more effectively utilized by this arrangement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	11,200,000	3,360,000	14,560,000

研究分野：薄膜物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜、スパッタ成膜法、強磁場

## 1. 研究開始当初の背景

マグネトロンスパッタ法は、工業的に最も広く利用されている重要な成膜技術であり、広範な最先端産業においてその基盤を支えている。そのため、常に新たな技術開発が行われており、たとえば、近年、アンバランスドスパッタ法やパルススパッタ法、反応性ス

パッタ法など、様々な手法が開発されている。しかし、磁場そのものの強さは磁極に用いる永久磁石で規定されるため、大きな変化はなかった。電磁石で発生させた強磁場を利用する試みもあるが、装置サイズ上の問題から、これまで大きく発展することはなかった。

一方、近年、高温超伝導体の熔融バルク体

の特性が大きく向上し、これらを新規のコンパクトで強力な磁場発生源として利用できることが明らかとなった。第2種の超伝導体には、試料内部に侵入した磁束線をピン止めする性質があるが、熔融バルク体は超伝導相と非超伝導相を複合させることで、このピン止め効果が極めて大きいことが特徴である。ピン止め効果によって磁場を捕捉した超伝導体は冷凍機等で超伝導状態に保つ限り、永久磁石と同様に扱うことができる。そのため、ソレノイド型の超伝導電磁石とは根本的に異なる原理で強力な磁場を発生することができる。また、磁場発生機構は非常にコンパクトに構成できる。そのため、スパッタ装置に組み込んでも、従来に比べてシステムサイズに大きな変更はない。一方、強磁場であることでターゲット上に強力にプラズマを閉じ込めることができ、成膜条件を広い範囲で変化させることができる。そのため、広範囲に成膜条件の最適化を行うことが可能であり、高品質薄膜の作製が期待できる。

そこで、我々はこの熔融バルク超伝導体を磁場発生源とするマグネトロンスパッタ装置の試作を行い、プラズマを閉じ込める位置での磁場が1 Tに達することを確認した。これは、従来の標準的なスパッタ装置に比べて約20倍強力である。そのため、一般的なスパッタ装置の動作限界よりも2桁高真空でも安定した連続スパッタが可能であり、その結果として長距離スパッタが可能であること、磁場が磁性体の飽和磁化を上回るために十分な漏洩磁界があり厚肉磁性ターゲットのスパッタも可能である、などの特徴があることを明らかにしてきた。また、いくつかの材料で薄膜作製を行ったところ、従来手法に比べて作製される薄膜に対するダメージが小さいことを示唆する結果も得られている。さらに、熔融バルク超伝導体を用いた磁極の磁場分布は、中心磁場が極めて強く、アンバランスであるのが特徴である。近年、アンバランスドスパッタ装置の研究が盛んだが、通常は外側の磁極が強い磁場分布である。熔融バルク超伝導体を用いた強磁場スパッタ法では中心の磁場が強い、いわゆる type-I 型の磁場分布をしており、このような磁場配置でのスパッタ装置の研究例は未だ少ないのが現状である。

## 2. 研究の目的

上述のように、強磁場スパッタ法は従来法に比べて多くの特徴を有している。高品位な薄膜の作製技術は広く求められており、本技術を用いた低ダメージスパッタはそれに対する1つの解決策を与えるものと考えられる。しかし、従来装置に比べて磁場が極めて強い場合、この強磁場で形成されるプラズマがど

のような特徴を持つかなど、基礎的な観点からの理解も未だ不十分である。また、様々な成膜実験を行って本技術の適用性を探ることも重要である。

そこで、本研究ではまず、強磁場スパッタ法で形成されるプラズマの特徴を明らかにすることを目的に研究に取り組んだ。広範囲に放電条件を変え、その時にプラズマを特徴づけるパラメーターがどのように変化するかを系統的に調べた。また、種々の機能性材料の成膜実験を行って、得られた薄膜を評価した。これによって、本技術がどのような材料の成膜に特に適しているかを探った。さらに、磁極を対向させた場合についても強磁場の効果を調べ、単極型の強磁場スパッタ法と比べた特徴を明らかにすることを目的に研究を進めた。

## 3. 研究の方法

強磁場を用いたことによるプラズマの特徴を明らかにするために、ラングミュラープローブ法によりプラズマ診断を行った。一般に、プローブ法により測定した電流電圧特性を解析することで、電子温度、電子密度、空間電位などを求めることができる。測定にはプローブを差し込む必要があるため、本研究では評価専用の強磁場カソードと真空槽を準備し、測定を行った。

測定の結果、磁極から十分に遠い場合には、上述の諸物理量を求めることができた。しかし、次項で述べるように、磁極にある程度近づくと、磁場が極めて強力なために、測定結果に影響することが明らかになった。そこで、本研究では高インピーダンスプローブによる浮遊電位測定を行った。プローブ法により測定される電流電圧特性の傾きは電子温度に対応するが、電子温度が高いほど傾きが緩やかになり、浮遊電位が高くなる。したがって、浮遊電位が高いほど電子温度が高い、すなわち電子が高エネルギーであると言える。そこで、様々な条件で浮遊電位分布を測定することで、ターゲット近傍のプラズマの状態を調べた。

一方、強磁場スパッタ法を用いた種々の成膜実験も行い、それにより得られる薄膜の特徴を調べた。以前、我々が試作したスパッタ装置を用い、ターゲットを変えることで様々な物質の成膜を試みた。以下では特に、ZnO 薄膜、Mo/Si 多層膜、Mn<sub>3</sub>CuN 薄膜について述べる。また、以上の実験はプレーナー型のスパッタ装置で行った。しかし、磁極を対向させることで、より効率的に強磁場を利用でき、高効率のスパッタが可能になる可能性が考えられる。そこで、対向型の磁極配置での強磁場スパッタ法の特徴も調べ、単極型の場合と比較した。さらに、対向型と単極型両方

でCN<sub>x</sub>薄膜を作製し、これらの薄膜を評価して比較した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ラングミュラープローブ法によるプラズマ診断

まず、ラングミュラープローブ法によりプラズマ診断を行った。様々に放電条件を変え、電流電圧特性を測定し、その解析結果から、電子温度、電子密度、空間電位などを求めた。その結果、ターゲットから十分に遠方では、プローブ法で期待される電流電圧特性が観測され、そこから上記諸物理量の空間分布を決定することができた。

しかし、ターゲットにある程度近づくと、比較的遠方でも電子温度が急激に上昇する振る舞いが見られた。同時に、プローブを挿入した時の放電が不安定になった。これは、ターゲット近傍では電子温度が非常に高いことを示唆している。さらに、磁場が強力であるために、測定結果が非常に強く影響を受けることが分かった。プローブ電流はプローブに平行な磁場成分に強く依存することが知られているが、磁場分布を詳細に調べ、数値的に検討を行ったところ、例えばターゲット表面から高さ40 mmでも160 mTもの磁場が存在した。そのため、測定結果に対する補正項が大きく、しかも磁場方向に場所依存があたために、現実的に電流電圧特性を補正することが困難であることが分かった。そのため、ターゲット近傍のプラズマに関する情報を得るためには新たな評価手法を確立する必要があることが分かった。そこで、次項の浮遊電位分布測定を行った。

##### (2) 浮遊電位分布測定

上記のように、ラングミュラープローブ法による測定から、ターゲット近傍では電子温度が極めて高いことが示唆された。しかし、強磁場の影響でターゲット近傍での測定が困難であることも分かった。そこで、浮遊電位の測定を行うこととした。浮遊電位はプローブ法により測定される電流電圧特性の電流ゼロの点での電圧に対応する。電子温度が高いほど電流電圧特性の傾きが緩やかになり、浮遊電位が高くなる。したがって、浮遊電位が高いほど電子温度が高い、すなわち電子が高エネルギーであると言える。また、浮遊電位は電流ゼロの点に対応するため、測定回路中に高インピーダンスプローブを挿入することで比較的容易に測定できる。さらに、磁場の影響による補正項が大きい時も電流ゼロの位置は変化しないため、測定結果に磁場が影響することはない。そこで、様々な条件で浮遊電位分布を測定することで、本手法で形成されるプラズマの状態を調べた。

図1(a)に典型的な測定結果を示す。この図の赤色の領域ほど浮遊電位が高い。図からわかるように、ターゲット上のかなり広範囲に浮遊電位の高い領域が観測された。これは高エネルギー電子の存在を示唆する。一方、図1(b)には磁極を20 mm下げた場合の測定結果を示す。このように磁極を下げることで磁場が約1/5に弱まるが、図(a)に比べて、浮遊電位が高い領域が狭いことがわかる。これらにより、高エネルギー電子が幅広い範囲に存在するのは、強磁場の効果であると言える。

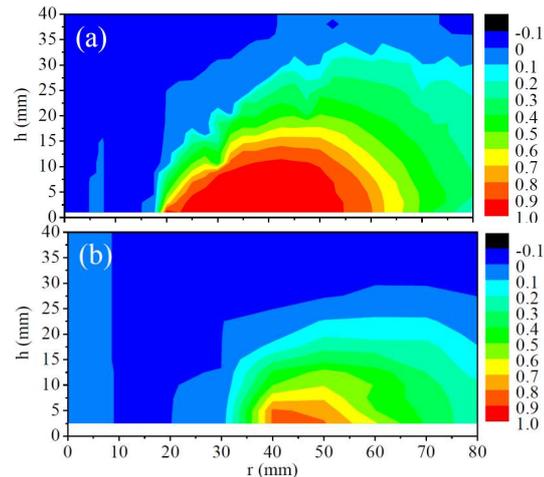


図1: 浮遊電位分布。 $r$ はターゲット中心からの水平距離、 $h$ はターゲット表面からの高さを表す。(a) 磁極を通常位置に置いた場合、(b) 磁極を20 mm下げた場合。ターゲット上の平行磁場はそれぞれ(a) 1.0 T、(b) 0.2 Tと見積もられる。放電ガス圧0.5 Pa、放電電圧-270 V。浮遊電位は放電電圧で規格化している。

図1(a)の高浮遊電位領域の形状は、磁場分布とよい対応を示している。一方、電子は磁力線に巻きつくように運動するが、放電ガス原子等と衝突すると散乱される。磁場強度が弱い位置で衝突すると、容易にターゲット上空間の外へ散乱される。しかし、本手法では磁場が極めて強いため、大きなエネルギーを持った電子が散乱されても、磁場の力によってターゲット上空間に引き戻すことが可能である。そのため、ターゲット上のかなり広い範囲に高エネルギー電子が存在しているものと考えられる。

さらに、様々な放電条件下で同様の測定を行った。例えば、図2には放電ガス圧を変化させた時の浮遊電位分布を示す。図からわかるように、ガス圧が低くなると、すなわち真空度が高いほど、高浮遊電位領域が広がった。これは、電子が他の粒子による散乱を受けにくいためと考えられる。しかし、 $10^{-2}$  Pa以下のガス圧では、ターゲット付近で浮遊電位が

減少し、シェル状の分布をした。これは、実際に目視される発光領域ともよく対応しており、高真空下でのプラズマの特徴として興味深い。

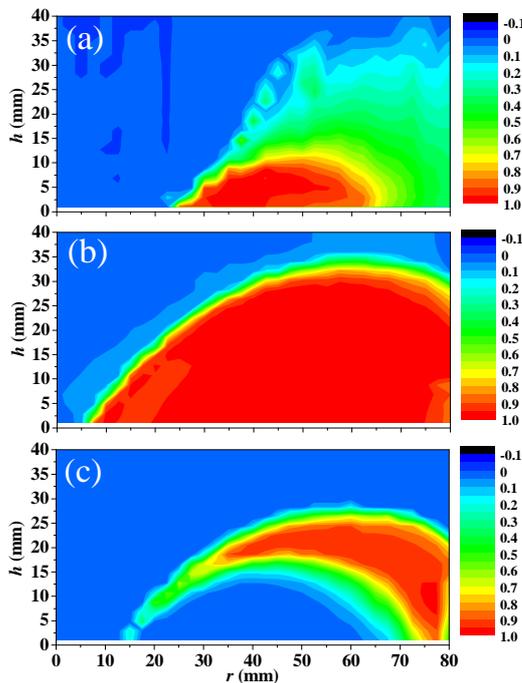


図 2: 浮遊電位分布の放電ガス圧依存性。(a) 1.7 Pa (b) 0.07 Pa (c) 0.005 Pa。浮遊電位は放電電圧で規格化している。なお、図 1(a)の放電ガス圧は図 2(a)と(b)の間の値である。放電電圧はそれぞれ、(a) -230 V (b) -1 kV (c) -1 kV である。

さらに、ガス種依存性を調べ、放電に用いる希ガス種により浮遊電位分布が変化することが分かった。これは、イオン化エネルギーの違いとよい対応をしており、イオン化のし易さに依存していることが分かった。ターゲットからの反跳粒子のエネルギーは放電ガス種に依存するため、作製される薄膜の膜質に関わる特徴であると考えられる。また、反応性スパッタへの展開に重要な窒素混合ガスでの浮遊電位分布も調べ、純アルゴンとほぼ同様であること等が明らかになった。さらに、磁性ターゲット上でも浮遊電位分布を測定し、ターゲット上の漏えい磁場が十分に強いために放電特性の低下が小さいことを示す結果が得られた。

### (3) 種々の成膜実験

本研究では、強磁場スパッタ法により様々な薄膜を作製し、得られた薄膜の特徴を調べた。まず、ZnOを様々な条件で成膜した。ZnOは希少元素を含まない新たな透明導電膜として期待されている。スパッタ法を用いた研究も精力的に行われており、ある程度高温で

成膜した場合には、特性の高いZnO薄膜が得られている。しかし、一般に室温、もしくは比較的低温でスパッタ成膜したZnO薄膜は膜中の特性に大きな場所依存性があることが知られており、特にエロージョン領域直上で薄膜がダメージを受けて抵抗率が大きくなる。このことは、耐熱性の低い有機物等のフレキシブル基板上に成膜する場合に、大きな問題となっている。

本研究では、GaもしくはAlをドーブしたZnO薄膜を作製した。様々な条件で成膜し、抵抗率が低下する条件を調べた。その結果、放電電圧を下げるほど結晶性が向上し、抵抗率も減少することが分かった。これは、基板に入射する反跳粒子やイオンなどのエネルギーが低下したためだと考えられる。その結果、室温成膜にも関わらず比較的低い抵抗率の薄膜を得ることができた。さらに、抵抗率の面内位置依存性を調べたところ、抵抗率がほとんど場所依存性を示さなかった。これは通常のスパッタ法と比較した本手法の大きな特徴であるといえる。

さらに、磁極を下げて磁場強度やその分布を変化させて成膜したところ、抵抗率に位置依存性が現れた。これらのことなどから、抵抗率の位置依存性が小さい理由の一つとして、強磁場の効果により低ガス圧下での成膜が可能になり、その結果、基板-ターゲット間隔を広げることが可能になったことが考えられる。プラズマから基板までの距離が長くなることで、薄膜が受けるダメージが減り、位置依存性が低下したと考えられる。もう一つの理由としては、本装置特有のアンバランスな磁気回路の影響が考えられる。中心部分が強いアンバランスな磁場分布であるためにプラズマが基板端側に倒れた形状をしており、イオン衝撃や電子の衝突によるダメージが低下し、位置依存性が減少したものと考えられる。

次に、強磁場スパッタ法により形成される多層膜の界面について調べた。様々なデバイスを作製する際、多くの場合、多数の薄膜を積層させる必要がある。これら多層膜の界面に乱れが生じると、特性が大きく低下する。したがって、界面の平坦性が重要である。本研究では、特に、Mo/Si多層膜を想定して実験を行った。Mo/Si多層膜は次期LSI製造用極端紫外線(EUV)露光用多層膜ミラーとして期待されている。その反射率は膜界面における拡散層厚みに大きく依存するため、界面拡散層の制御を目指した。

様々な条件の成膜実験により、Mo/Si薄膜の拡散層厚みが従来報告されているものに比べて大きく低減できることが分かった。この理由としては、特に、長距離スパッタが可能であるという本手法の特徴により低ダメージ成膜を実現していることが考えられる。

ただし、拡散層の厚みは大きく低減したものの、そのラフネスについてはまだ課題が残ることも分かった。そこで、拡散層厚みとラフネスの合計値を抑制することを目指して実験を進めた。特に、成膜温度依存性、基板への電圧印加やバッファ層の導入等による界面拡散層の変化を調べた。その結果、界面に薄い窒化物バッファ層を挟むことなどが効果的であったが、薄いバッファ層が制御性良く成膜出来ることが本手法の特徴の1つであると考えられる。

一方、(2)で述べたように、強磁場スパッタ法では高エネルギー電子がターゲット上の広範囲に捕捉されていることが、本研究で行ったプラズマ診断の結果から明らかになった。これは、プラズマが活性であることを示唆している。そのため、本手法を用いた反応性スパッタでは反応性が促進されることが考えられる。そこで、いくつかの窒化物の成膜を、反応性スパッタ法により行った。特に、新たな機能性材料として注目されている  $Mn_3CuN$  の成膜を行ったが、この系はこれまで単結晶や単結晶薄膜の報告がなく、物性評価上も、また応用の観点からも薄膜作製が求められている。

まず、様々に条件を変えて  $Mn_3CuN$  の薄膜を作製して成膜条件を最適化した。その結果、単相の配向膜を得ることに成功した。また、面内配向度も調べ、基板にエピタキシャルに成長していることが分かった。この同じ成膜条件で、磁極を下げて磁場を弱くして成膜したところ、 $Mn_3CuN$  相が得られなかった。このことは、強磁場の効果によりプラズマが活性であり、反応性スパッタを促進するということを支持する結果である。しかしながら、この薄膜の磁化測定を行ったところ、強磁性転移温度がバルクの多結晶試料よりも高いことがわかった。これは、窒素欠損があることを示している。そこで、さらにスパッタ雰囲気ガスの  $N_2$  混合比、もしくはスパッタガスの全圧を増やして成膜を行った。それらの薄膜の強磁性転移温度を窒素分圧の関数でプロットしたのが、図3である。この結果から、窒素欠損量を減らすのに窒素分圧を上げることが有効であることがわかる。ただし、最も窒素欠損量の少ない試料でも、バルク試料の強磁性転移温度には達していない。

そこで、さらに窒素分圧を上げて成膜を行ったが、結晶性が悪化して、良好な薄膜を得ることができなかった。今後は、さらに成膜条件を幅広く変化させて、より結晶性の高い薄膜を得ることが必要である。なお、本研究では、Cu サイトを一部 Ag に置換した薄膜も作製した。Ag 置換系は新たな標準抵抗材料として期待されているが、本手法により抵抗率の温度係数が小さい薄膜が得られ、今後の展開が期待される。

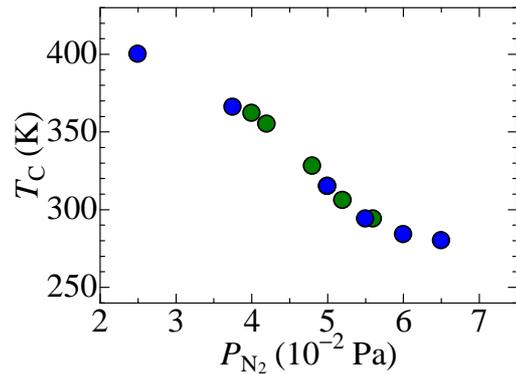


図3:  $Mn_3CuN$  薄膜の強磁性転移温度  $T_c$  の窒素分圧依存性。青色と緑色のデータ点はそれぞれ、スパッタガスの全圧、もしくは  $Ar/N_2$  比だけを変化させて成膜した一連の試料を示す。

#### (4) 対向型強磁場スパッタ法

強磁場スパッタ法では磁場発生源に高温超伝導溶融バルク体を用いている。溶融バルク体は、ピン止め効果により磁束を捕捉することで磁場発生源となるが、磁場強度は超伝導体表面の中心部で最も強く、そこから距離が離れるにつれて弱くなっていく。この中心部の磁場はターゲット平面に対して垂直な方向を向いている。しかし、一般的なプレーナー型のマグネトロンスパッタ法で有効に活用できる磁場はターゲットと水平な成分のみである。そのため、磁場が最も強力な部分を有効に活用できていない可能性がある。それに対して、2つの磁極を対向させればターゲットに垂直な磁場を利用できるので、高温超伝導溶融バルク体の強力磁場をより有効に活用できると考えられる。そこで、本研究では対向ターゲット型の磁極配置とした時の放電特性を調べた。

様々な放電実験を行った結果、対向型の配置ではプラズマ形状が磁極位置にかなり依存することが分かった。特に、磁極位置が近いと磁場が非常に強力なためにプラズマがターゲット領域の外側にまで広がる形状を持つ。そのため、プラズマによる薄膜のリスパッタが発生する場面があることもわかった。一方、電流電圧特性を調べた結果、単極型では高真空側で放電電流が低下するのに対し、同等の真空度でより大電流での放電が可能だと分かった。これは、ターゲット間に2次電子を効率的に閉じ込めることが可能なためと考えられる。これを反映して、単極型ではスパッタレートが低下する高真空領域でも、対向ターゲット型では高いまま維持できることが分かった。また、パルス電源を用いた放電では、周波数が高いほど高効率に放

電できること、duty比は低いほうが放電に有利であるが、低くしすぎるとアーキングが発生しやすくなること、などが確認できた。

さらに、この対向型強磁場スパッタ法で、一般に作製が非常に困難とされている窒化炭素 $CN_x$ 薄膜の作製とその物性評価を行ない、単極型の強磁場スパッタ装置で作製した薄膜と比較した。その結果、単極型強磁場スパッタ装置で作製した時に比べて、より窒素含有量の高い $CN_x$ 薄膜が得られた。これは、対向型とすることでより強磁場を有効に活用して、プラズマが活性になったためだと考えられる。また、窒素含有量のスパッタガス圧依存性にはピークが見られた。この理由は、ガス圧の減少に伴ってプラズマがより活性になるのに対し、放電雰囲気中に含まれる窒素量が減少するためであると考えられる。一方、磁極間隔を変えて成膜実験を行ったところ、磁場分布の変化に伴って薄膜中の窒素含有量も変化し、最適な磁極配置があることが分かった。また、対向型で得られた $CN_x$ 薄膜は基板との密着性にも優れていることなどが明らかになり、今後の展開への道筋がついたものと言える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

U. Mizutani, T. Yamaguchi, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, K. Saitoh, N. Tanaka, N. Matsunami, and H. Ikuta "Factors Affecting Extreme Ultraviolet Reflectivity of Mo/Si Multilayer Films Synthesized by Superconducting Magnetron Sputtering" Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 025507 (6 pages), 査読有

[学会発表] (計8件)

- ① 青山真大、竹中康司、生田博志 「スパッタ法による $Mn_3CuN$ 薄膜の作製と評価」第58回応用物理学会関係連合講演会 2011年3月9日(予稿集)
- ② K. Nakamura, M. Aoyama, and H. Ikuta "Plasma Diagnostics of a Magnetron Sputtering Device with an Extraordinary Strong Magnetic Field" 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2010) 2010年3月7日-10日(名城大学)
- ③ M. Aoyama, K. Nakamura, K. Takenaka, and H. Ikuta "Magnetic Anisotropy of  $Mn_3CuN$  Thin Films Deposited by the Ultrahigh-Field Sputtering Method" 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science

and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2010) 2010年3月7日-10日(名城大学)

- ④ H. Ikuta "Ultralow pressure sputtering employing ultrahigh magnetic fields" The 8th International Workshop of Advanced Plasma Processing and Diagnostics 2009年1月20日-21日(岐阜県テクノプラザ)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

生田 博志 (IKUTA HIROSHI)  
名古屋大学・工学研究科・教授  
研究者番号：30231129

##### (2) 研究分担者 なし

##### (3) 連携研究者 なし