

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 25 日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560063

研究課題名(和文)大電力パルススパッタにおけるパルスオフ期間のターゲット電位を用いた薄膜構造制御

研究課題名(英文)Film structure modification using high power pulsed magnetron sputtering with target voltage control during pulse-off period

研究代表者

中野 武雄 (Nakano, Takeo)

成蹊大学・理工学部・准教授

研究者番号：40237342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：大電力パルススパッタリング(HPPMS)において、プラズマ電位を制御することで、イオン化されたスパッタ粒子の接地基板に対する入射エネルギーを変化させ、堆積する薄膜の構造を緻密化・平坦化する手法を開発した。申請時には、これをターゲットに印加する電圧波形によって実施する計画であったが、第三電極を追加してプラズマに接触させることで、この効果をより効率的に実現することが可能となった。水冷基板に堆積させたCu膜において、非常に平坦な薄膜構造が実現された。また堆積粒子の垂直入射とエネルギー制御とが要求されるMo微小電子源の作製において、本手法の有効性を確認できた。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have studied the control of plasma potential in the High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS) technique. By this, incident energy of ionized species, produced in the high density plasma of HPPMS, to the grounded substrate could be modified, resulting in the densified film structure with flat surfaces. At the beginning of this research, we intended to achieve this by modifying the target voltage waveform, but a more efficient technique, triode HPPMS, has been invented. By applying positive voltage to the third electrode, plasma potential could be controlled during both on and off periods of HPPMS, which extracted full benefits from the ionized plasma. The very flat surface structure could be achieved when Cu films were deposited by this method on water-cooled substrate. It was also found to be efficient for the fabrication of Mo micro emitters, which required normal incidence of depositing species as well as their energy control to suppress the film stress.

研究分野：薄膜工学

キーワード：大電力パルススパッタリング プラズマ電位 薄膜構造制御 微細電子放出源 銅薄膜

1. 研究開始当初の背景

スパッタリング膜の構造は、成長中の膜表面に入射する粒子のエネルギーによって変化する。この粒子エネルギーの制御を目的とし、通常はほとんどが中性原子であるスパッタ粒子をプラズマ中でイオン化する手法が広く試みられるようになった。特に、大電力パルスの間欠的にターゲットに印加することによって、ターゲットへの過剰な熱負荷を避けつつ、スパッタ粒子のイオン化に必要な高密度プラズマを実現する大電力パルススパッタリング (High Power Pulsed Magnetron Sputtering: HPPMS) が広く用いられるようになってきた。

研究開始前に申請者らは、パルス off 期の電位を任意に設定できる HPPMS 電源を試作し、パルス off 期のターゲット電位を変化させて、プラズマを計測するとともに膜の形態が受ける影響について調べていた。プローブ計測では、off 期ターゲット電位によるプラズマ電位の上昇が実測でき、またこれに対応して膜構造の顕著な変化も確認できた。DC では柱状構造だった膜が、放電のパルス化・off 期電位の印加によって、稠密な構造に変化することがわかった。

これは、ある程度以上の面積を有する電極をプラズマに接触させて正の電位を加えた場合に、プラズマによる遮蔽効果のため、プラズマ全体の電位がこれに追従して上昇することによって説明できた。薄膜構造の変化は、プラズマ中の正イオンが、接地基板に対して、プラズマ電位を反映したエネルギーで入射したためと理解できた。

2. 研究の目的

本申請研究の目的は、プラズマ電位制御型 HPPMS の原理を明らかにし、より良い制御手法を提案することであった。申請時に想定していた手法では、プラズマ電位は大電力パルスが off になったアフターグロー領域でのみ上昇する。よってイオン化した粒子をこの切り替わりのタイミングで基板に到達させるために、(1) パルス on 期のスパッタ粒子の輸送過程とイオン化過程、および (2) パルス off 期のアフターグロープラズマの電位上昇と散逸過程、の 2 点を理解することを目的としていた。

HPPMS は、金属イオンが多く含まれる「メタルプラズマ」を生成するため、ターゲット材料によるプラズマ特性への影響が大きいことでも知られる。また膜の構造は材料の物理・化学的性質によって影響を受ける。我々の従来の実験は主に Cu を用いて行ってきたが、本手法をイオン化ポテンシャルや原子の励起様式、さらに融点や凝集エネルギーなど、薄膜固体としての性質が異なる他の金属に適用した場合の効果・有用性について評価することも目的としていた。

3. 研究の方法

パルス幅と duty 比を細かく制御し、スパッ

タされたターゲット粒子が (イオン化されつつ) 基板近傍まで輸送されるタイミングと、パルス幅との相関を調べるために、低周波数・短パルス (=低 duty 比) 運転に特化した電源を設計・製作した。この電源は外部からのトリガ信号で動作するようにし、そのトリガによってプローブ測定・発光分光の時間分解計測を行った。

またスパッタ粒子の輸送過程のシミュレーションを行い、粒子が雰囲気ガスによって減速され、基板へ到達する過程を再現することで、最適なパルス幅について考察した。

さらに、電極配置やターゲットサイズを変更した場合について、粒子輸送過程を踏まえた最適運転条件をどのように導出するかについて考察した。

4. 研究成果

本研究の申請時には、プラズマ電位の制御をパルス off 期 (アフターグロー期) のターゲット電位を通して行うことを目指していたが、研究期間の初期に、プラズマに接触する新たな電極を追加して、ここに正の電位を加える手法 (三極型 HPPMS) を着想した。具体的には、ターゲット (カソード) およびアノードキャップからなる 2 インチのスパッタガンの上部に、高さ 15 mm の円筒型電極を追加した。この電極に、接地電位に対して 0 ~ +40 V 程度の電位を加え、ターゲットカソードの off 期電位は通常 0 V で放電させた。

この手法は、高密度のイオンが生成されるパルス on 期のプラズマ電位を上昇させることが可能であるので、パルス off 期の電位のみを上昇させる申請時の手法よりも、遥かに効率的に HPPMS の効果を利用できるものと考えられた。そこでこの装置に対してプラズマ計測と成膜実験とを優先して行った。プローブ測定によって、実際にパルス on 期にもプラズマ電位の上昇が確認できた。また従来のパルス off 期ターゲット電位によって膜構造の変化を得るには +100 V 程度の電位が必要だったのに対し、新たな方法では追加電極電位 +20 ~ 40 V ほど (ほぼプラズマ電位に等しい) で顕著な膜構造の変化を観察できた。

第 1 年度の手法は、既存のスパッタガンのアノードキャップの上に煙突様の電極を追加するかたちであったが、(1) プラズマ観察の視野を妨げる、(2) スパッタ粒子の輸送の障害となる、などの欠点があった。これを鑑み、第 2 年度にはアノードキャップを接地電位から絶縁し、任意の電位を印加できるようなスパッタガンを特注で作製し、実験を行った。第 1 年度の手法と同様に、アノードキャップ電極への +20V 程度の電位印加によって、HPPMS 膜は顕著な平坦化を示した。またプローブ測定によっても、期待されたプラズマ電位の上昇を確認した。

粒子輸送過程についても実験・理論の両面から考察をすすめた。スパッタ粒子が雰囲気ガスと衝突・散乱しながら輸送される過程

を考察したもので、各 1 報の論文出版に至った。これらの結果は HPPMS を含むスパッタプロセスにおいて、成膜速度や膜厚均一性を制御するための鍵となる情報であるとともに、申請時のポイントであったパルスのタイミング制御を考察する上でも重要となる情報となる。

第 3 年度には、本手法を Spindt 型微小電子源のエミッタ作製に援用する研究を行った。産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門との共同研究で、二層のフォトレジストで作製したキャビティ構造に、上部に開けたホールを通して膜を堆積させ、穴の閉塞を利用して錐状構造を形成させる手法である。実際に我々の三極型 HPPMS によって Mo の堆積を行い、錐状構造の形成を確認した。高融点金属である Mo は電子放出源として有利だが、真空蒸着では強い引っ張り性の応力を示すため、フォトレジストのキャビティを壊してしまう問題があった。三極型 HPPMS によるプラズマ電位制御は、錐状陰極の形成に要求される法線方向に揃った粒子束を実現しただけでなく、入射エネルギーによって引っ張り応力を緩和する効果があったものと考えている。

また、平坦な基板上に作製した Mo 膜を、第 2 度までの Cu 膜と比較したところ、平坦化・緻密化への一定の効果は見られたが、Cu の場合ほど顕著でなかった。これは Anders による構造ゾーンモデルと対応付けることによって説明でき、本手法の有効範囲について議論できた。

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 6 件)

- ① Takeo Nakano, Yudai Saitou, Mariko Ueda, Noriaki Itamura, Shigeru Baba: Growth of target race track profile during magnetron sputtering, *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol.58, 2015, in press.
- ② Motoki Inoue, Takeo Nakano, Akihiro Yamasaki: Fabrication of precious metals recovery materials using grape seed-waste, *Sust. Mater. Technol.*, Vol.3, 2015, 14-16
DOI: 10.1016/j.susmat.2014.11.005
- ③ Takeo Nakano, Ryo Yamazaki, Shigeru Baba: Effects of atomic weight, gas pressure, and target-to-substrate distance on deposition rates in the sputter deposition process, *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol.57, 2014, 152-154
DOI: 10.3131/jvsj2.57.152
- ④ Takeo Nakano, Shigeru Baba: Estimation of the pressure distance product for thermalization in sputtering for some selected metal atoms by Monte Carlo simulation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.53, 2014, 038002-03
DOI: 10.7567/JJAP.53.038002

- ⑤ Takeo Nakano, Takaaki Sekiya, Shigeru Baba: Oxygen incorporation in reactive-sputter-deposited TiN films: influence of the metal to O₂ gas flux ratio, *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol.57, 2014, 16-32
DOI: 10.3131/jvsj2.57.16
- ⑥ Takeo Nakano, Takuya Umahashi, Shigeru Baba: Modification of films structure by plasma potential control using triode high power pulsed magnetron sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.53, 2014, 028001-03
DOI: 10.7567/JJAP.53.028001

[学会発表] (計 19 件)

- ① 齋藤悠大, 門井裕樹, 板村賢明, 中野武雄: マグネトロンスパッタにおけるエロージョン形状の材料・圧力依存性, 表面技術協会 第 131 回講演大会, 2015 年 3 月 4 日 (関東学院大 金沢八景キャンパス)
- ② 成田智基, 木村光佑, 板村賢明, 中野武雄, 長尾昌善, 大崎 壽, 政岡文平: 大電力パルススパッタを用いた Spindt 型エミッタ用陰極の形状制御, 表面技術協会 第 131 回講演大会, 2015 年 3 月 4 日 (関東学院大 金沢八景キャンパス)
- ③ 木村光佑, 成田智基, 板村賢明, 中野武雄: 大電力パルススパッタで作製した Mo 薄膜の緻密化と構造評価, 表面技術協会 第 131 回講演大会, 2015 年 3 月 4 日 (関東学院大 金沢八景キャンパス)
- ④ 中野武雄: 大電力パルススパッタを用いた薄膜体積と微小電子源陰極作製, 学振マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 159 回研究会 (成蹊大学) [招待講演]
- ⑤ 中野武雄: 大電力パルススパッタの物理と薄膜構造の制御, 表面技術協会 高機能トライボ表面プロセス 第 2 回例会, 2014 年 12 月 19 日 (名城大学 名駅サテライト) [招待講演]
- ⑥ 山崎 遼, 板村賢明, 中野武雄: スパッタ成膜速度・膜厚分布のガス圧力・ターゲット-基板間距離依存性(2), 第 55 回真空に関する連合講演会, 2014 年 11 月 19 日 (I-site なんば)
- ⑦ 齋藤悠大, 門井裕樹, 板村賢明, 中野武雄: マグネトロンスパッタリングにおけるターゲットエロージョン形成の圧力・材料依存性: 第 55 回真空に関する連合講演会, 2014 年 11 月 19 日 (I-site なんば)
- ⑧ 木村光佑, 成田智基, 板村賢明, 中野武雄, 長尾昌善, 大崎 壽, 政岡文平: 大電力パルススパッタを用いて作製した Spindt 型エミッタ用陰極の構造制御, 第 55 回真空に関する連合講演会, 2014 年 11 月 19 日 (I-site なんば)
- ⑨ 馬橋琢也, 中野武雄, 馬場 茂: 三極スパッタを用いたプラズマ電位制御における電極配置の影響, 第 54 回真空に関する連合講演会, 2013 年 11 月 26 日 (つくば国際会議場)

- ⑩ 山崎 遼, 中野武雄, 馬場 茂:スパッタ成膜速度・膜厚分布のガス圧力・ターゲット-基板配置依存性, 第54回真空に関する連合講演会, 2013年11月26日(つくば国際会議場)
- ⑪ 中野武雄, 馬場 茂:大電力パルススパッタのイオン化金属粒子を用いた薄膜構造の制御, 第74回応用物理学会学術講演会, 2013年9月17日(同志社大)[招待講演]
- ⑫ Takeo Nakano, Takuya Umahashi, Shigeru Baba: Film structure modification by plasma potential control in triode HPPMS: 19th International Vacuum Congress, 2013年9月9日(Palais des Congress, Paris, France)
- ⑬ Ryo Yamazaki, Takeo Nakano, Shigeru Baba: Dependence of transport process of sputtered atoms on atom weight, gas pressure and target to substrate distance, The 12th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP2013), 2013年7月11日(京都リサーチパーク)
- ⑭ Takuya Umahashi, Takeo Nakano, Shigeru Baba: Film structure modification by plasma potential control in triode HPPMS, The 12th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP2013), 2013年7月11日(京都リサーチパーク)
- ⑮ 馬橋琢也, 中野武雄, 馬場 茂:スパッタ製膜におけるプラズマ電位制御(2), 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年3月27日(神奈川工科大学)
- ⑯ 中野武雄:スパッタ製膜プロセスにおけるプラズマ電位の計測・制御と薄膜構造への効果, 真空学会スパッタリング及びプラズマプロセス技術部会 第132回定例研究会, 2013年3月14日(機械振興会館)[招待講演]
- ⑰ 馬橋琢也, 中野武雄, 馬場 茂:プラズマ電位制御用電極を追加した三極スパッタによる銅薄膜構造の変化, 第53回真空に関する連合講演会, 2012年11月15日(甲南大学ポートアイランドキャンパス)
- ⑱ 中野武雄:大電力パルススパッタとプラズマ電位制御による薄膜構造の変化, 東京都立産業技術センター・表面技術協会三部会合同シンポジウム, 2012年10月7日(都立産業技術研究センター)[招待講演]
- ⑲ 中野武雄, 馬橋琢也, 馬場 茂:スパッタ製膜におけるプラズマ電位制御, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012年9月13日(愛媛大学)

[図書] (計 1件)

- ① 明石和夫, 他 17名:ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎, コロナ社, 2013, 208

6. 研究組織

(1)研究代表者

中野 武雄 (NAKANO, Takeo)
 成蹊大学・理工学部・准教授
 研究者番号: 40237342