

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月18日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04995

研究課題名(和文) 負イオンエネルギー分布測定を可能とする減速電界エネルギー分析器の開発

研究課題名(英文) Development of retarding field energy analyzer that can measure energy distribution of negative ions

研究代表者

松田 良信 (MATSUDA, Yoshinobu)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60199817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：金属添加ZnOの平面マグネトロンスパッタリング成膜過程における大きな問題点は、膜抵抗率の基板面内分布に不均一性が生じることである。我々は、膜堆積実験を進める一方で、膜質の不均一性の原因を探るために反射電界型エネルギー分析器(RFEA)の開発を行った。開発したRFEAは、基板に入射する正・負イオンのエネルギー分布関数を低コストで柔軟に計測することができる。試作したRFEAを用いてGa添加ZnO用マグネトロン放電中で基板に入射する正・負イオンのエネルギー分布関数を低電力のスパッタリング成膜条件下で測定した。その結果、我々は高エネルギーの負イオンがターゲット浸食領域対向部に入射することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ターゲットを用いたマグネトロンスパッタリング法は現在産業界で広範に利用されている。そこでの課題はターゲット浸食領域に対向する基板面内で、膜質が著しく劣化することである。この原因は高エネルギーの正・負イオンや中性粒子が基板に入射するためと考えられているが、その詳細は未だによくわかっていない。本研究で開発した反射電界型エネルギー分析器(RFEA)を用いれば、スパッタリング成膜基板に入射する正・負イオンのエネルギー分布関数を低コストで簡便により柔軟に計測することができる。それにより、スパッタリング成膜プロセスの本質的な理解と高度制御に役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：A major problem in the planar magnetron sputtering deposition process of metal-doped ZnO is that non-uniformity occurs in the in-plane distribution of film resistivity. While conducting film deposition experiments, we developed a retarding field energy analyzer (RFEA) to investigate the cause of film quality nonuniformity. The developed RFEA can measure the energy distribution function of positive and negative ions incident on the substrate at low cost and flexibly.

The energy distribution function of positive and negative ions incident on the substrate in the magnetron discharge for Ga-doped ZnO was measured under the low power sputtering deposition conditions using the prototype RFEA. As a result, we confirmed that high energy negative ions were incident on the target erosion area facing part.

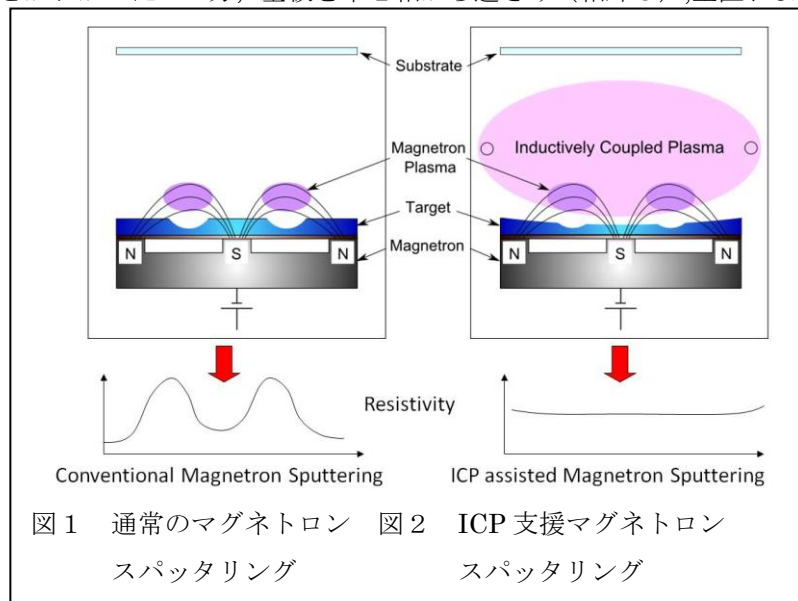
研究分野：プラズマ理工学

キーワード：反射電界型エネルギー分析器 マグネトロンスパッタリング イオンエネルギー分布 金属添加酸化亜鉛 透明導電膜 負イオン

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化物透明導電 (TCO) 膜は、フラットパネルディスプレイや太陽電池の透明導電極、赤外線反射膜、タッチパネルなどとして近年需要が拡大している。TCO の主要材料は、成膜が容易で優れたパターンニング加工性を有し、可視域での高い透過率と最も低い抵抗率を実現できるスズ添加酸化インジウム In_2O_3 (ITO) であるが、その主要構成元素である In は希少金属であり、ITO の粉末は生体に有害であるため、生体安全性と省資源・低コストという利点から、Al などの金属を添加した酸化亜鉛 (ZnO) が ITO の代替材料として有望視されている。しかし、現在 ZnO 系 TCO は、ITO が利用できない還元性環境下での用途を中心に一部は実用に供されているが、低抵抗で大面積を必要とする FPD 用途ではまだ ITO を凌駕するに至っていない。その克服のためには、核発生密度を抑えた上で、低基板温度で大粒径の結晶化を促進し、移動度を高め、適切な酸素空孔密度の発生と Al 原子の固溶置換によりキャリア密度を最大化し、成膜速度と膜質の均一性を基板上で確保することが必須である。研究代表者は、これまで主に Al 添加 ZnO を対象として、直流マグネトロンスパッタ (DCMS: 図 1)、容量結合高周波スパッタ (RFMS)、容量結合プラズマ重畳直流マグネトロンスパッタ (CCP 重畳 DCMS)、誘導結合プラズマ支援直流マグネトロンスパッタ (ICP 支援 DCMS: 図 2) に取り組んできた。その結果、RFMS で、動作気圧 1Pa で基板温度 350°C のとき、基板端部で $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 台の低抵抗率が得られるが、ターゲット浸食領域の対向部では抵抗率が約一桁以上高くなり、抵抗率の不均一が避けられないことがわかった。一方、基板を中心軸から遠ざけ (軸外し)、垂直および斜めに設置することで、また、ICP 支援 DCMS を利用することで、意図的な基板加熱なしでも $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度の抵抗率の Al 添加 ZnO 膜を空間均一性良く形成できることを確認した。また、上記の各種成膜プロセスにおける、気相粒子計測や気体温度計測、基板入射エネルギー束の計測を行ってきたが、酸化物ターゲットのスパッタリング成膜過程の理解には、酸素負イオンを含めた基板に入射する粒子束・エネルギー分布の詳細な理解が必要である。



(2) 酸化物ターゲット浸食領域の対向部で膜質が劣化する原因が酸素負イオンであることは、IBM ワトソン研究所の S. M. Rossnagel と J. J. Cuomo により、すでに 1988 年に初めて指摘された。彼らは、 YBaCuO 高温超伝導酸化物のスパッタリングにおいて、その現象を最初に見出している。それ以降、エネルギー分析機能を有する質量分析器 (HIDEN 社製品など) の進展により、様々な酸化物ターゲットのスパッタリング過程で種々の高エネルギー負イオンが対向基板に入射することが、日米欧の複数の研究者らにより詳細に報告されるようになってきている。それらの高価なエネルギー分解質量分析装置を利用せずに、現実のスパッタリング成膜環境下での基板入射負イオンのエネルギー分布を費用をかけず簡便に計測する妙案はないものか、との考えに至った。

2. 研究の目的

(1) 各種の酸化物ターゲットを用いた直流もしくは高周波マグネトロンスパッタリング成膜法での課題は、ターゲット浸食領域に対向する基板面内で、膜質が著しく劣化することである。この原因は、酸化物ターゲット浸食領域から放出され陰極シース内で加速された高エネルギー酸素負イオンが対向基板に入射するために、過剰な酸素供給と微結晶化が生じるためと考えられているが、その詳細は未だによくわかっていない。本研究の目的は、スパッタリング成膜環境下で基板に入射する正・負イオンのエネルギー分布関数を安価で簡便に計測することができる電子磁気フィルタを追加した反射 (減速) 電界型エネルギー分析器を開発し、それを用いて酸化物ターゲットのスパッタ成膜過程を明らかにすることである。

(2) 主要な負イオンは酸素原子負イオンであるから、質量分析機能は有しなくて良いと割り切れば、比較的手軽に安価にイオンのエネルギー分析を行うためには、複数グリッドとコレクタから成る反射 (減速) 電界型エネルギーアナライザ (RFEA) を利用するのが有効と考えられる。市販の RFEA 装置も存在するが、負イオンのエネルギー分布測定に用いた例はほぼ皆無で

ある。スパッタリング成膜環境下で負イオンエネルギー分布を測定するためには、RFEA へのスパッタリング成膜の抑制対策の他に、電子遮蔽磁気フィルタの利用や、負イオンのエネルギー選別測定のス/N比を向上するための信号検出方法の最適化などの工夫と改善が必須である。

3. 研究の方法

(1) Ga 添加 ZnO の RF マグネトロンスパッタリングにおける成膜実験

種々の成膜条件（動作気圧、投入電力、ターゲット・基板間距離、気体流量、基板温度、バッファ層の有無）の下で基板面内の膜抵抗率分布の不均一性を定量的に把握する。また、導電率の向上（抵抗率の低減）の方策と空間均一性の改善策を実験的に検討する。

(2) 複数グリッドを有する RFEA の設計・製作および基本動作試験

市販の RFEA を参考にして複数グリッドを有する一軸方向に可動なコンパクトな RFEA を自作する。各電極に電圧をバイアスし、微小なイオン電流を読み出すための制御回路や電子と負イオンを分離するための磁気フィルタなどを設計・製作する。DCMS および RFMS 環境下で基本動作試験を行い、S/N比の把握と改善の観点から、設計の見直しと改善を行う。

(3) DCMS および RFMS における基板入射イオンのエネルギー分布関数の測定

ZnO 系酸化物ターゲットのマグネトロンスパッタリング時の基板入射正・負イオンのエネルギー分布関数の測定試験を DCMS および RFMS 中で調査する。各グリッドの光学透過率と実際のイオン透過率の比較検討、S/N比の改善対策、ノイズ対策、データ取得方法の改良、正イオン測定用電極バイアス電圧と負イオン測定用電極バイアス電圧の最適化などを行う。正イオンと負の荷電粒子について、イオンエネルギー分布関数の投入電力依存性、ターゲット電圧依存性、動作気圧依存性、基板位置依存性などに関する初期的なデータを得る。

(4) DCMS における磁気フィルタの効果の確認

電子と負イオンを分離計測するために、永久磁石と鉄心で構成した磁気フィルタを RFEA 前面に取り付け、DCMS においてプラズマ中のバルク電子の RFEA への流入の抑制を試みる。また、それにより負イオンのエネルギー分布関数がより明確に測定できるか調査する。

4. 研究成果

(1) Ga 添加 ZnO の RF マグネトロンスパッタリングにおける成膜実験

通常対向設置基板上への Ga 添加 ZnO の RF マグネトロンスパッタリング成膜の最適化条件を探索した。その結果、RF 電力が大きくターゲット・基板間距離が小さいほど、膜の導電性が向上し、Ar 気圧 1Pa、RF 電力 200W でターゲット・基板間距離が 2cm のとき、基板端部で $2.3E-4 \Omega \text{cm}$ 、ターゲット浸食領域対向部で $1.4E-3 \Omega \text{cm}$ の抵抗率を確認した。基板端部での抵抗率は世界的にもトップクラスの値が得られた。しかし、ターゲット浸食領域対向部での抵抗率は約 6 倍高く、抵抗率の不均一性が解消されない。この原因は高エネルギーの正・負イオンや中性粒子が基板に入射するためと考えられる。ところが、ガラス基板上に膜厚が 100nm 以下のアモルファス状の窒素添加 ZnO を堆積した後、500°C の大気中アニールで固相結晶化させて作成したバッファ層付ガラス基板を利用して Ga 添加 ZnO 膜を RFMS で形成したところ、低抵抗率 ($2E-4 \Omega \text{cm}$ 程度) で比較的均一な GZO 膜が得られることがわかった (後述の雑誌論文②に詳述)。

(2) 複数グリッドを有する RFEA の設計・製作および基本動作試験

スパッタリング環境下で正負イオンのエネルギー分布を測定するために、反射電界型エネルギーアナライザ (RFEA) を設計・制作した。RFEA は 4 枚のグリッド (プラズマ側からプラズマ対向グリッド PG, 負電荷粒子に対する反射グリッド ER, 正イオンのエネルギー選別グリッド D, コレクタ C からの二次電子放出を抑制する反射グリッド CR) とコレクタ C から成り、各電極間は絶縁シートで絶縁した。マグネトロンスパッタリングでは、ターゲットから放出される二次電子がマグネロン磁界に捕捉されるため、高エネルギー二次電子が RFEA に入射することを考慮する必要がないため、リペラーグリッドを利用する方式を採用した。直線導入端子を利用してターゲット面に対して装置全体を平行に移動可能な構造とした。

(3) DCMS および RFMS における基板入射イオンのエネルギー分布関数の測定試験

RFEA の基本動作特性の評価は、磁気フィルタ無しの RFEA を用いて、RFEA 本体へのスパッタ成膜の影響を少なくするため、気圧 1Pa、RF 投入電力 10W で実施した。

① 各グリッドの光学透過率と実際のイオン透過率の比較検討

電極間の絶縁を確認した後、各電極への流入電流を測定して RFEA 内のグリッドにおける荷電粒子数の透過率を調査した。その結果、4 枚グリッド配置では、空間電荷効果によるビーム発散も相まってコレクタ電流が数 nA まで低下し、十分な S/N比を確保できなかった。そこで、信号増強のために、PG を除いた 3 枚グリッド配置に変更し、グリッド ER を浮遊電位、D を 0V、CR を -70V とし、C 電圧を $\pm 60V$ の範囲で変化させて動作特性を評価した。その結果、

100nA 程度の正・負のコレクタ電流が確認され、正イオンのエネルギー分布関数を導出できた。

② イオン測定用電極バイアス電圧の最適化の探索

イオンのエネルギー選別と捕集を効率的に行うためには、バイアス電圧の設定が重要であった。空間電荷効果によるビームの発散の観点からなるべく大きな加速電位でビームを転送する必要があると考えられる。正イオンと負イオンのエネルギー分布関数測定において、各グリッドバイアスとコレクタバイアスは、現状ではそれぞれおよそ次のようなバイアス条件で測定を行っている。

正イオン計測時：PG 電位は浮遊電位，D 電位は-50V～+150V，CR 電位は-70V，C 電位は-60V
負イオン計測時：PG 電位は浮遊電位，D 電位は-500V～+50V，CR 電位は 60V，C 電位は 100V

③ RFMS における正の荷電粒子エネルギー分布関数

RFMS における正の荷電粒子エネルギー分布関数の位置依存性，電力依存性，圧力依存性を調査した。RFEA の入射開口の位置をターゲット中心部から周辺部に移動するのに伴い，正の荷電粒子のエネルギー分布関数のピーク強度が減少した。このことから正イオンの信号強度はプラズマ密度の半径分布を反映していることがわかった。また，正イオンのエネルギー分布関数は 0～30eV 付近に広がった 2 山分布を示し，投入電力が大きいほどプラズマ密度が増加し，正イオンの信号強度も増加することが確認された。さらに，圧力が高いほど，正イオンの高エネルギー側ピーク強度が低下し低エネルギー側ピーク強度が増加する傾向が確認された。動作圧力が高いほど荷電交換の影響が強くと考えられる。

④ RFMS における負の荷電粒子エネルギー分布関数

RFMS における負の荷電粒子エネルギー分布関数の位置依存性，電力依存性，圧力依存性を調査した。基板の半径位置 $r=5\sim 15\text{mm}$ において，100～200eV のエネルギーを有する負の荷電粒子の存在が確認できた。RF 電力が 10W のとき，RFMS の自己バイアス電圧値は-130V であることからターゲット浸食領域の対向にあたる半径位置でターゲット自己バイアス電圧に関係したエネルギーをもつ高エネルギーの負の荷電粒子が入射していると考えられる。RF 電力の増加にともない，高エネルギー尾部の信号強度が増加し，尾部がより高エネルギー側に移動することを確認した。また，動作気圧を 1Pa から 3Pa まで増加すると，負イオンによると考えられる高エネルギー尾部の信号強度が徐々に低下する様子が確認された。平均自由行程の低下の影響と考えられる。

⑤ DCMS における正の荷電粒子エネルギー分布関数

DCMS における正イオンのエネルギー分布関数の位置依存性，電力依存性，圧力依存性を調査した。RFEA ヘッドの入射開口の位置をターゲット中心部から半径方向に移動するのに伴い正の荷電粒子のエネルギー分布関数のピーク強度が減少することから，プラズマ密度の半径分布を反映していると考えられる。エネルギー幅は約 20eV であり，RFMS の場合より小さい。プラズマ中のバルクイオンが浮遊電位のエネルギーでビーム状に基板に入射すると考えられる。投入電力が大いほど，正の荷電粒子のピーク強度は増加した。また，圧力の増加に伴い高エネルギー成分に対する低エネルギー成分の比が増加する傾向にあることが確認できた。

⑥ DCMS における負の荷電粒子エネルギー分布関数

DCMS における負の荷電粒子エネルギー分布関数の位置依存性，電力依存性，圧力依存性を調査した。半径位置が $r=10\sim 15\text{mm}$ において 310eV 程度の負の荷電粒子の高エネルギー成分の存在が確認できた。他の半径位置では負の荷電粒子の存在の確認が困難であった。ターゲット印加電圧値が-320.1V であることから $r=10\sim 15\text{mm}$ の範囲にターゲット印加電圧に関係したエネルギーを持つ負の荷電粒子が入射していると考えられる。投入電力の増加に伴い，この高エネルギー尾部のピーク位置が高エネルギー側に移動した。ターゲット印加電圧に相当するエネルギーをもつ負の荷電粒子が存在すると考えられる。動作気圧を増加すると，ターゲット印加電圧の変化に伴って高エネルギー尾部のピーク位置が変化するだけでなく，高エネルギー負イオンによる信号強度が低下する様子も確認された。

(4) DCMS における磁気フィルタの効果の確認

永久磁石と鉄芯から成る磁気フィルタを RFEA 前面に取り付け，負イオンと電子の分離測定を試みた。その結果，磁気フィルタにより RFEA への電子の流入を抑制し，酸素負イオンのエネルギー分布のみを分離測定できることを確認した。低電力のスパッタリング成膜条件下では，Ga 添加 ZnO 用 DCMS においてはターゲット電圧に相当する高エネルギー負イオンが，また，RFMS ではターゲット自己バイアス電圧に相当する高エネルギー負イオンが，ターゲット浸食領域対向部に入射することがより明確に測定できるようになった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Yoshinobu Matsuda, Naoki Matsuo, Kohei Sakamoto, Masanori Shinohara, Tomohiro Furusato, and Takahiko Yamashita, Reduction and uniformization of the resistivity of Ga-doped ZnO by combining short-gap magnetron sputtering and buffer layer, Jpn. J. Appl. Phys., 査読あり, 58, SEED04, 2019年, DOI 10.7567/1347-4065/ab09c7

[学会発表] (計19件)

- ① Yoshinobu Matsuda, Masaki Ishiba, Atsushi Kina, Tomohiro Furusato, Takahiko Yamashita, Measurement of Energy Distribution Function of Charged Particles incident on Substrate in Magnetron Sputtering by Retarding Field Energy Analyzer, 36th Symposium on Plasma Processing (SPP36)/The 31th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM31), 2019年
- ② 松田 良信, 石場 将希, 古里 友宏, 山下 敬彦, 基板入射イオンのエネルギー分布測定用反射電界型エネルギー分析器の開発, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年
- ③ 松田 良信, 松尾 直樹, 石場 将希, 古里 友宏, 山下 敬彦, バッファ層付ガラス基板へのGa添加ZnO膜の短ギャップRFマグネトロンスパッタリング成膜, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年
- ④ Masaki Ishiba, Yoshinobu Matsuda, Atsushi Kina, Tomohiro Furusato, and Takahiko Yamashita, Development of compact retarding field energy analyzer for measuring ion energy distribution in planar magnetron discharge, AAPPs-DPP2018, 2018年
- ⑤ Yoshinobu Matsuda, Naoki Matsuo, Masaki Ishiba, Tomohiro Furusato, and Takahiko Yamashita, Uniform deposition of Ga-doped ZnO film by narrow gap RF magnetron discharge using buffer layer, 40th International Symposium on Dry Process (DPS2018), 2018年
- ⑥ 石場 将希, 喜納 淳, 松田 良信, 古里友宏, 山下敬彦, 反射電界型エネルギー分析器によるイオンエネルギー分布測定, 2018年(平成30年度)応用物理学会九州支部学術講演会, 2018年
- ⑦ 石場 将希, 喜納 淳, 松田 良信, 古里友宏, 山下敬彦, マグネトロンスパッタリングにおける基板入射イオンエネルギー分布関数の測定, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第22回支部大会, 2018年
- ⑧ Y. Matsuda, K. Sakamoto, T. Sato, S. Oyamada, N. Matsuo and M. Shinohara, Uniform deposition of Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering using off-axis inclined substrates, 4th Japan-Korea Joint Symposium on Advance Solar Cells 2017 / International Symposium on Energy Research and Application 2017, 2017年
- ⑨ Yoshinobu Matsuda, Kohei Sakamoto, Takaki Sato, Naoki Matsuo, and Masanori Shinohara, Diagnostic Research on Magnetron Sputter-Deposition of Metal-Doped ZnO Films, IUMRS-ICAM 2017, 2017年
- ⑩ 松田良信, 坂本 康平, 松尾 直樹, 古里 友宏, 山下 敬彦, 短ギャップRFマグネトロンスパッタを用いたGa添加ZnOの成膜, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年
- ⑪ Yoshinobu Matsuda, Naoki Matsuo, Kohei Sakamoto, Masanori Shinohara, Tomohiro Furusato, and Takahiko Yamashita, Narrow gap RF magnetron sputtering deposition of gallium doped ZnO thin, The 11th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2017), 2017年
- ⑫ 松尾 直樹, 古里 友宏, 山下 敬彦, 松田 良信, 短ギャップRFマグネトロンスパッタ堆積Ga添加ZnOの膜特性, 2017年(平成29年度)応用物理学会九州支部学術講演会, 2017年
- ⑬ 松尾 直樹, 古里 友宏, 山下 敬彦, 松田 良信, RFマグネトロンスパッタGa添加ZnO膜に及ぼすバッファ層の効果, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第21回支部大会, 2017年
- ⑭ 坂本康平, 佐藤貴紀, 小山田俊介, 松尾直樹, 篠原正典, 松田良信, 軸外し傾斜基板を用いたAl添加ZnOのRFマグネトロンスパッタ成膜, 電気学会プラズマ/パルスパワー/放電合同研究会, 2016年
- ⑮ 佐藤 貴紀, 坂本 康平, 松尾 直樹, 篠原 正典, 松田 良信, マグネトロンプラズマ中のイオンエネルギー分布測定用RFEAの製作, 平成28年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2016年
- ⑯ 坂本 康平, 佐藤 貴紀, 松尾 直樹, 篠原 正典, 松田 良信, RFマグネトロンスパッタにおけるGZO膜形成条件の最適化, 2016年(平成28年度)応用物理学会九州支部学術講演会, 2016年
- ⑰ 松尾 直樹, 坂本 康平, 佐藤 貴紀, 小山田 俊介, 篠原 正典, 松田 良信, RFマグネトロンスパッタGa添加ZnO膜の導電性に及ぼすバッファ層の効果, 2016年(平成28年度)応用物理学会九州支部学術講演会, 2016年
- ⑱ 坂本康平, 佐藤貴紀, 松尾直樹, 篠原正典, 松田良信, RFマグネトロンスパッタにおける

GZO 膜形成最適条件の探索, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第 20 回支部大会, 2016 年

- ⑭ 佐藤貴紀, 坂本康平, 松尾直樹, 篠原正典, 松田良信, イオンエネルギー分布測定用遅延電界型エネルギーアナライザーの製作, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第 20 回支部大会, 2016 年

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

タイトル 長崎大学・プラズマ工学研究室のホームページ

Title Nagasaki Univ. Plasma Engineering Laboratory

URL <http://www.eee.nagasaki-u.ac.jp/labs/plasma/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は, 研究者の自覚と責任において実施するものです. そのため, 研究の実施や研究成果の公表等については, 国の要請等に基づくものではなく, その研究成果に関する見解や責任は, 研究者個人に帰属されます.