

## 物理的气相蒸着法におけるプラズマ特性と膜物性に関する研究

沖村, 邦雄

<https://doi.org/10.11501/3106943>

---

出版情報 : 九州大学, 1995, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :



物理的気相蒸着法におけるプラズマ特性と  
膜物性に関する研究

沖村 邦雄

①

# 物理的気相蒸着法におけるプラズマ特性と 膜物性に関する研究

## 第1章 プラズマ蒸着法

- 1.1 蒸着法の種類
- 1.2 物理的気相蒸着法
- 1.3 化学的気相蒸着法
- 1.4 プラズマ蒸着法
- 1.5 プラズマ蒸着法の特性
- 1.6 プラズマ蒸着法の応用

## 第2章 プラズマ蒸着法のプラズマパラメータと膜物性

- 2.1 蒸着速度
- 2.2 膜厚
- 2.3 膜の組成
- 2.4 膜の結晶性
- 2.5 膜の機械的性質
- 2.6 膜の電気的性質
- 2.7 膜の熱的性質
- 2.8 膜の化学的性質

沖 村 邦 雄

# 目次

第1章 序論	1
1.1 物理的気相蒸着法の種類と用途	1
1.2 物理的気相蒸着法の問題点およびプラズマ診断の現状と問題点	1
1.3 反応性スパッタリングによるTiO <sub>2</sub> 薄膜作成の現状と問題点	4
参考文献	7
第2章 プラズマ診断方法	10
2.1 諸言	10
2.2 金属蒸気-希ガス混合放電中でのプローブ測定法の開発	11
2.3 RF放電中でのプローブ測定法	17
2.4 グリッド型エネルギー分析器による電子エネルギー分布測定	19
2.5 分光法	21
2.5.1 Abel変換による径方向分布測定	21
2.5.2 原子吸光法による原子密度測定	23
2.6 結言	23
参考文献	25
第3章 Al-Ar混合気体放電のプラズマパラメータと電離機構	27
3.1 諸言	27
3.2 実験方法	27
3.3 Ar準安定原子密度の空間分布	29
3.4 Al-Ar混合気体放電のプラズマパラメータとAlのイオン化率	31
3.5 Al-Ar混合気体放電の電子エネルギー分布とペニング効果	33
3.6 結言	38
参考文献	39

第4章 RFマグネトロンスパッタリングのプラズマ診断 41

4.1 諸言	41
4.2 実験方法	42
4.3 プラズマ診断の結果と考察	44
4.3.1 発光強度の空間分布	44
4.3.2 プラズマパラメータの空間分布	52
4.3.3 電子エネルギー分布	58
4.3.4 Ti原子密度の空間分布	61
4.4 結言	64
参考文献	65

第5章 RFマグネトロンスパッタリングによる  
TiO<sub>2</sub>薄膜の性質とプラズマ特性の相関 67

5.1 諸言	67
5.2 実験方法	68
5.3 実験結果	70
5.3.1 TiO <sub>2</sub> 堆積速度の空間分布	70
5.3.2 TiO <sub>2</sub> 薄膜の結晶性	70
5.3.3 TiO <sub>2</sub> 薄膜の光学特性	73
5.4 ルチルTiO <sub>2</sub> の成長条件とプラズマ特性の関係	78
5.5 結言	79
参考文献	80

第6章 プラズマの能動的制御によるTiO<sub>2</sub>膜質の制御 83

6.1 諸言	83
6.2 He混合プラズマの診断	84
6.2.1 発光強度の空間分布	84
6.2.2 電子エネルギー分布	84

6.3	He混合スパッタリングによるTiO <sub>2</sub> 薄膜の作成と評価	88
6.4	熱電子アシスト法によるTiO <sub>2</sub> 薄膜作成	93
6.5	結 言	97
	参考文献	98

**第7章 総 括** 100

**謝 辞** 105

# 第1章 序 論

## 1.1 物理的気相蒸着法の種類と用途

物理的気相蒸着 (Physical Vapor Deposition, 略してPVD) 法は、半導体製造プロセスにおける電極形成や各種の機能性電子材料の作製を中心に、薄膜作成の分野で重要な基礎技術になっている [1]-[3]。PVD法の中で、アルゴン等の希ガスイオンによるターゲット材料のスパッタ現象を利用するスパッタリング法 [4] は最も広く利用されている。スパッタリング法は、堆積速度は低いが Ti 等の高融点金属の薄膜を容易に作成することができる [5] 他、容量結合型の高周波放電を用いることにより、絶縁物ターゲットのスパッタも可能である [6]。また酸素や窒素ガス等を導入することによって、各種の化合物薄膜を作成する技術は反応性スパッタリング法 [7][8] として定着し、スパッタリング法の用途を拡大する最大の要因となっている。

イオンプレーティング法 [9]-[12] は、アルゴン等のプラズマ中における蒸着法であり、機械材料や構造材料の耐摩耗性や耐食性等の機械的性質の向上を目的とする表面工学の分野で応用が盛んである [13][14]。特に TiN の金色の薄膜コーティングは、切削工具の寿命向上や眼鏡枠等への装飾用への応用 [15][16] が急速に進み、イオンプレーティング法の用途拡大の牽引役を務めている。イオンプレーティング法は、スパッタリング法に比べ放電のパワーを大きくして、基板と薄膜との密着性の向上を図っている。

活性化蒸着法 [17] は、イオンプレーティング法に類似する方法であり、蒸発原子の経路において電子ビーム等によって放電を生成し、蒸発原子の活性化を促進する方法である。活性化蒸着法では蒸発原子と共に導入した反応性ガスが活性化されて、様々な化合物の高速成膜が可能であり、代表的な例として高硬度を有する TiC の成膜が挙げられる。

本論文では、これら PVD 法に関し主として高周波マグネトロンスパッタリング法の気相プラズマ診断の結果と、それに基づくルチル型  $\text{TiO}_2$  薄膜の作成について記されている。以下に、PVD 法における問題点とプラズマ診断の現状及び反応性スパッタリング法による  $\text{TiO}_2$  薄膜作成の現状を説明し、本研究との関連に言及する。

## 1.2 物理的気相蒸着法の問題点およびプラズマ診断の現状と問題点

放電を利用する薄膜作成法では、放電の状態を決める外部パラメータの数が極め

て多いために、目的とする薄膜を作成する条件を見出すことに多大な時間を費やすことになる。良質な薄膜作成が試行錯誤の産物と言われるのはこのためである。

図1-1は、PVD法における外部パラメータと放電のプラズマパラメータとの関連を示している。この図は、橘、板谷が示した反応性プラズマプロセスにおける両者の関係図[18][19]をPVD用に一部書き直したものである。外部パラメータとして代表的なものは、ガス圧、ガス流量、放電パワー等であるが、これらは直接にプラズマパラメータへ反映されるものではなく、電極径、電極間隔、放電容器径等の装置寸法や排気容量を介して影響を与えることとなる。使用する成膜装置が与えられれば、外部パラメータの調節により最適な成膜条件を見出すことができるが、装置の経時変化によってその都度最適条件を探す必要性が生じる場合もある。しかしながら、薄膜は気相における相互作用を経て基板表面で堆積するのであり、膜質と気相の状態つまりプラズマパラメータとの相関を明確にすることで、薄膜作成のための普遍的な条件を知ることができる。放電の外部パラメータがプラズマパラメータにどのように影響を与えるかについては、多くの研究が蓄積されており比較の見通しが効くと言える[20]。特に、このようなアプローチの重要性が指摘されるようになった80年代後半より、様々な放電形態のプラズマ生成とそれらに対するプラズマ診断の研究が盛んに行われてきた[21]。これらの研究はいわゆるプラズマプロセッシング分野として、より高度なプラズマの応用を目指して日々進展している状況にあるものの、スパッタリング法、イオンプレーティング法といったPVD法の気相診断に関しては、未だに取り組みがほとんど行われておらず、プラズマパラメータは未解明である。このような状況には2つの理由があると考えられる。第一に、プラズマ診断の研究がプラズマ支援化学的気相蒸着(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, プラズマCVD)法を主たる対象としてきたことである[22]。プラズマCVD法は、80年代から急速に拡大し、気相での原料ガスの分解過程や膜形成の前駆体の解明[23]に伴いプロセスの信頼性が向上し、今日では半導体製造プロセスにおける層間絶縁膜作成を独占するに至っている。第二に、スパッタリング等のPVD法では多くの場合金属蒸気と導入したガスとの混合放電であるため、気相診断を適用する上で問題点が多いことが挙げられる。例えば、金属蒸気が観測用の光学窓に付着して光学的な診断方法の信頼性を低下させるといった問題点が生じる[24][25]。ごく最近(1994)になって、スパッタリング法に対して気相診断及びシミュレーションによるモデリングの研究が端緒についている。松田らは、透明導電膜材料のITO(Indium-Tin-Oxide)を

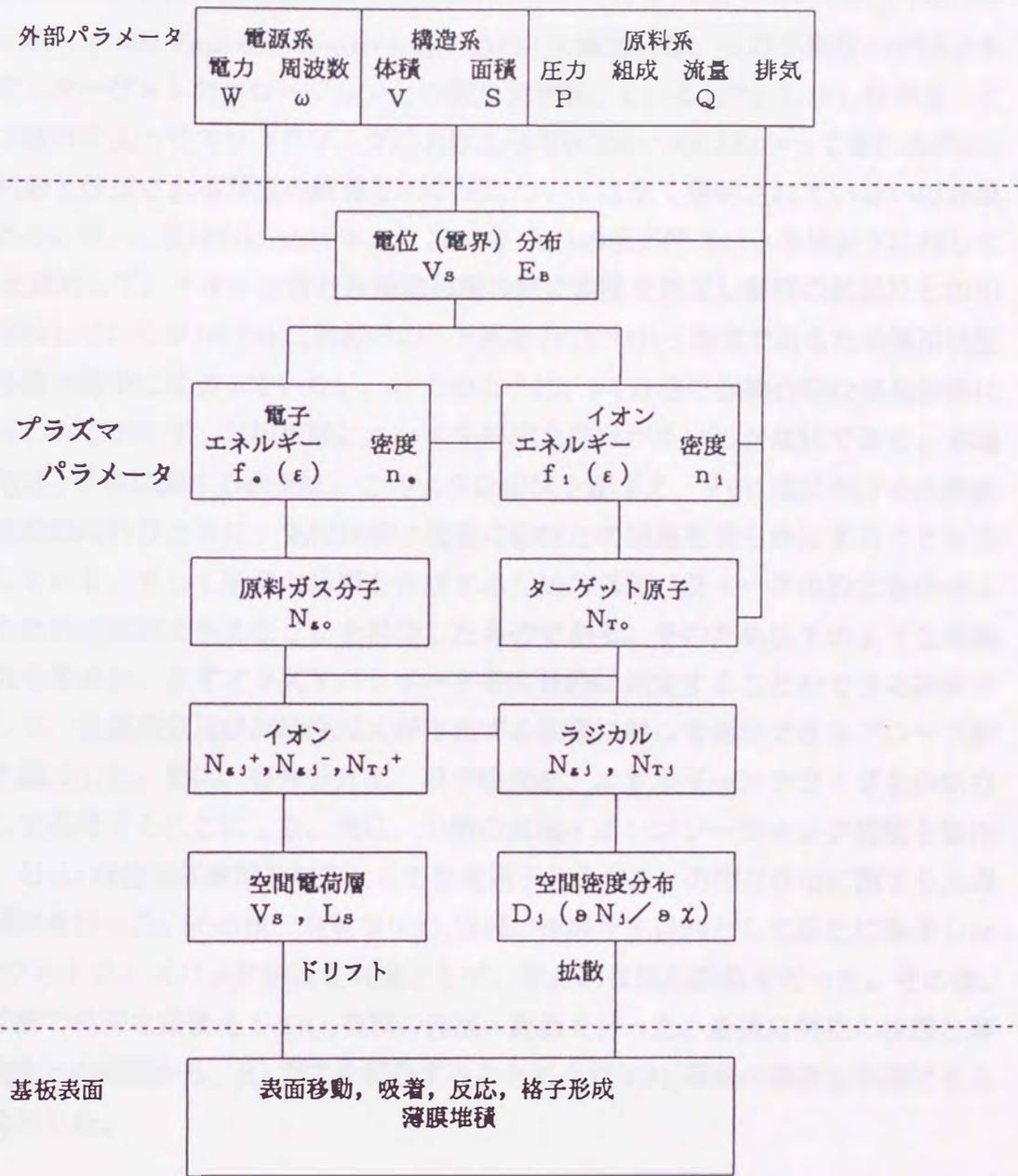


図 1-1 PVD法における外部パラメータとプラズマパラメータの関連<sup>[18][19]</sup>

ターゲットとする反応性スパッタリングに対してレーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence, LIF) を適用してスパッタされた In 原子密度の空間分布を測定し、膜堆積速度との対応を検討している [26]。同様に真壁らは、Al をターゲットとするマグネトロンスパッタリングに対して原子吸光法 (Atomic Absorption Spectroscopy) 及び発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy, OES) を適用して、Al 原子密度の空間分布を測定しターゲットのエロージョンとの関連を考察している [27]。しかしながら、これらの研究によってスパッタリングにおける気相状態の一端はわかってきたものの、気相状態と作成される薄膜の膜質との相関については全く解明されていないのが現状である。唯一、藤井らは 1991 年より FeN や CuO の反応性スパッタリングに対して OES を適用して、イオンを含む各種励起種の発光強度を測定し薄膜の結晶性との相関を考察しているが [28][29]、気相中の一ヶ所のみでの OES 測定であるため気相状態の全体像の解明には至っていない。以上のように、PVD 法では総合的な気相診断は全く行われておらず、気相状態について未解明な部分が多いのが現状である。本論文の第 2~6 章に関する研究は、このような現状を踏まえ、PVD 法における気相診断を総合的に行うと共に、気相状態と薄膜の物性との関連を明らかにすることを目的としている。そして所要の薄膜を作成するための外部パラメータの設定を効率よく行うための指針を与えることを目指したものである。そのため以下のような手順で研究を進めた。まずプラズマパラメータを定量的に測定することができる診断手法として、金属蒸気及び反応性ガスが存在する放電に対して適用できるプローブ測定系を確立した。更に、発光分光法、原子吸光法、エネルギーアナライザを診断方法として適用することにした。次に、小型の直流イオンプレーティング装置を製作して、Al-Ar 混合気体放電を対象として金属原子と希ガスとの相互作用に関する基礎的な研究を行った。その後、良質な  $\text{TiO}_2$  薄膜の作成を主目的として新たに製作した RF マグネトロンスパッタ装置を対象として、総合的な気相診断を行った。その後、気相診断の結果を踏まえて  $\text{TiO}_2$  薄膜の作成・評価を行った。最後に気相の状態と薄膜の物性との相関から、He ガスを混合することにより  $\text{TiO}_2$  薄膜の膜質を制御できることを示した。

### 1.3 反応性スパッタリングによる $\text{TiO}_2$ 薄膜作成の現状と問題点

$\text{TiO}_2$  (二酸化チタン) は、優れた隠ぺい性・着色力を有することから白色顔料として広く利用されている。これらの優れた特長は、 $\text{TiO}_2$  の高い屈折率によるもので

あり、近年になって薄膜コーティングによる光学材料への応用が実用化され始めている [30]。更に、 $\text{TiO}_2$ は高い比誘電率をもち絶縁特性にも優れているため、誘電材料や層間絶縁膜等の電気材料への応用が期待されている [31]。 $\text{TiO}_2$ は3つの結晶形態、アナターゼ (Anatase)、ルチル (Rutile)、ブルーカイト (Brookite) を有する特異な化合物である。表 1-1 に3つの結晶形の物理的性質を示す [32]。この表より、ルチル結晶から成る  $\text{TiO}_2$  (今後ルチル  $\text{TiO}_2$  と書く) は、屈折率が 2.7 程度と最も高く光学材料に最適であることがわかる。ルチル  $\text{TiO}_2$  は密度が他に比べて高く、これが高い屈折率をもたらしている。更に、ルチル  $\text{TiO}_2$  は、誘電率も 100 以上と他に比べて高いことに加え、最も安定であり、アナターゼ、ブルーカイトへ熱転位することはない。一方、アナターゼは  $915^\circ\text{C}$  以上でルチルに転位することが知られている。

したがって、ルチル  $\text{TiO}_2$  薄膜の低温形成を目指して、スパッタリング法 [33]-[36]、イオン支援蒸着 (IAD) 法 [37][38]、クラスターイオンビーム (ICB) 法 [39] 及びプラズマ CVD 法 [40] 等多くの研究が行われてきた。しかし、これらの方法で作成された  $\text{TiO}_2$  膜は、ほとんどが非晶質かアナターゼ型である [33]。ICB 法および IAD 法では、 $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$  の基板温度においてルチル相の成長が報告されているが、いずれもアナターゼとの混晶である。また DC 反応性スパッタリングにおいて、基板温度  $400^\circ\text{C}$  で堆積した後  $850^\circ\text{C}$  の高温で熱処理 (アニール) を施した場合にルチル  $\text{TiO}_2$  が得られている [36] が、このような高温処理の繰り返しは多くの場合材料に深刻なダメージを与える。一般的に各種基板材料の耐熱性や熱的ストレスの影響を考慮すると、実用化のためには  $200^\circ\text{C}$  程度以下の低温で作成することが必須の条件と考えられる。以上のように  $\text{TiO}_2$  薄膜の研究経過を振り返ると、 $200^\circ\text{C}$  以下の低い基板温度で完全なルチル  $\text{TiO}_2$  薄膜の成長に成功した例は見受けられない。

本研究では、既製の RF マグネトロンスパッタリング装置による  $\text{TiO}_2$  薄膜作成に関する研究成果 [41] を踏まえて、新たに製作した RF マグネトロンスパッタリング装置を用いてルチル  $\text{TiO}_2$  の作成を試み、基板を加熱することなく完全なルチル  $\text{TiO}_2$  薄膜を作成することに初めて成功した [42]。そして、気相診断結果との相関から、従来推測の域にとどまっていたルチル結晶の成長条件を示した [43][44]。本論文の第 5 章において、これらの結果を記述した。そして第 6 章では、He ガスの混合という能動的制御法 [45] により、ルチル  $\text{TiO}_2$  薄膜の作成範囲を大幅に拡大できることを示した。

結晶型	ルチル (Rutile) 金紅石	アナターゼ (Anatase) 銳錐石	ブルカイト (Brookite) 板チタン石
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.27	3.90	4.13
屈折率 $n_D$	2.72	2.52	2.63
C軸に垂直な光	2.613	2.554	
C軸に平行な光	2.909	2.493	
モース硬度	7.0~7.5	5.5~6.0	5.5~6.0
比熱 (cal/°C·g at 25°C)	0.169	0.169	
電気伝導度 (mho/cm)	$10^{-13} \sim 10^{-14}$	$10^{-13} \sim 10^{-14}$ $5.5 \times 10^{-8}$ (注1)	
誘電率	114	48	78(注2)
融点 (°C)	1825	ルチルに転位	ルチルに転位

注) 1) at 500°C      2) a軸方向

表 1-1 TiO<sub>2</sub>の3つの結晶型の物理的性質<sup>[32]</sup>

## 参考文献

- [1] B.N. Chapman: Glow Discharge Processes - Sputtering and plasma etching, John Wiley & Sons, (1980).
- [2] P.J. Martin: J. Mater. Sci. 21(1986) 1.
- [3] 金原 繁: スパッタリング現象—基礎と薄膜・コーティング技術への応用, 東京大学出版会 (1984).
- [4] 細川直吉: 真空 19(1976) 329.
- [5] J.A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol. 15(1978) 171.
- [6] J.W. Coburn and E. Kay: J. Appl. Phys. 43(1972) 4965.
- [7] D. Rosenberg and G.K. Wehner: J. Appl. Phys. 33(1962) 1842.
- [8] F. Shinoki and A. Itoh: J. Appl. Phys. 46(1975) 3381.
- [9] D.M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol. 10(1973) 47.
- [10] S. Aisenberg and R.W. Chabot: J. Vac. Sci. Technol. 10(1973) 104.
- [11] T. Spalvins: J. Vac. Sci. Technol. 17(1980) 315.
- [12] Y. Murayama: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.2 Pt.1(1974) 459.
- [13] 安丸尚樹: 鉄系材料のプラズマ利用表面処理に関する研究, 京都大学学位論文 (1992).
- [14] M. Hudis: J. Appl. Phys. 44(1973) 1489.
- [15] J.C. Knight, T.F. Page and I.M. Hutchings: Thin Solid Films 177(1989) 177.
- [16] 網沢栄二, 稲垣賢一郎, 山中久彦: 金属表面技術 30(1979) 94.
- [17] R.F. Bunshah and A.C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol. 9(1972) 1385.
- [18] 橘 邦英: 応用物理 56(1987) 978.

- [19] 板谷良平：電気学会誌 110(1990) 167.
- [20] 板谷良平：応用物理 59(1990) 912.
- [21] 真壁利明：応用物理 60(1991) 663.
- [22] 後藤俊夫：応用物理 62(1993) 666.
- [23] A. Matsuda and K. Tanaka: Thin Solid Films 92(1982) 171.
- [24] R.E. Hurley: Vacuum 34(1984) 351.
- [25] K.S. Fancey and A. Matthews: Vacuum 41(1990) 2196.
- [26] Y. Matsuda, T. Kido, K. Ano, K. Shirakata and H. Fujiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994) 4469.
- [27] H. Ohtake, T. Shibagaki, A. Ito and T. Makabe: Proc. 12th Symp. on Plasma Processing(1995) 309.
- [28] T. Fujii, T. Anno, T. Koyanagi, H. Hirai and K. Matsubara: Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991) 1248.
- [29] T. Fujii, T. Koyanagi, K. Morofuji, T. Kashima and K. Matsubara: Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994) 4482.
- [30] S. Schiller, G. Beister, S. Schneider and W. Sieber: Thin Solid Films 72(1980) 475.
- [31] W.T. Pawlewicz and R. Busch: Thin Solid Films 63(1979) 251.
- [32] 清野学：酸化チタン—物性と応用技術，技報堂出版 (1993).
- [33] P. Loble, M Huppertz and D. Mergel: Thin Solid Films 251(1994) 72.
- [34] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber and E. Hacker: Thin Solid Films 83(1981) 239.
- [35] K.G. Geraghy and L.F. Donaghy: Thin Solid Films 40(1977) 375.
- [36] D. Wicaksana, A. Kobayashi and A. Kinbara: J. Vac. Technol. A10(1992) 1479.

- [37] S. Miyake, K. Honda, T. Kohno, Y. Setsubara, M. Satou and A. Chayahara: J. Vac. Sci. Technol. A10(1992) 3253.
- [38] P.J. Martin: J. Mater Sci. 21(1986) 1.
- [39] K. Fukushima, I. Yamada and T. Takagi: J. Appl. Phys. 58(1985) 4146.
- [40] L.M. Williams and D.W. Hess: J. Vac. Sci. Technol A1(1983) 1810.
- [41] A. Shibata, K. Okimura Y. Yamamoto and K. Matsubara: Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993) 5666.
- [42] K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi and K. Tsuchida: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published)
- [43] K. Okimura, N. Maeda, A. Shibata and K. Tachibana: Proc. 12th Symp. on Plasma Processing (1995) 477.
- [44] K. Okimura and A. Shibata: Proc. 3rd Int. Symp. on Sputtering and Plasma Processes (to be published)
- [45] 柴田明, 沖村邦雄, 松原覚衛: 真空 37(1994) 826.

## 第2章 プラズマ診断方法

### 2.1 諸言

スパッタリングに代表されるPVD法では、スパッタされた原子や蒸発した原子はAr等のプラズマによって励起或いはイオン化され、それらの効果が特徴ある成膜を可能としている[1]-[3]。プラズマ内での励起や電離は主として電子衝突によって起きるため、電子密度と電子エネルギー分布を測定することは、気相での素過程を解析し薄膜堆積のメカニズムを理解する上で極めて重要となる。

PVDで生成されるプラズマは、電子温度が数eV (~数万度)程度であるのに対して気体原子の温度は室温に近いといういわゆる低温非平衡プラズマである。このようなプラズマを対象とする診断法の研究開発はプラズマ(CVD)法を主な対象として1980年代から急速に進展してきた[4]。それらは多岐にわたるが、静電プローブ法と分光法に大きく分けられる。静電プローブ法は1回の測定で電位、電子温度、電子密度を定量的に得ることができるという大きな利点がある[5]。またプローブをプラズマ中へ直接挿入するため空間分解能にも優れている。プローブによる電子エネルギー分布測定はドリベステン(Druyvesteyn)法を用いて行うことができる[6]。また電子エネルギー分布を高エネルギー尾部まで高感度で測定する方法として、グリッド電極とコレクター電極を組み合わせた減速電界型エネルギー分析器[7][8]が用いられている。これは電極系をコンパクトに製作することによって、放電空間内の任意の位置に挿入して測定できることからグリッド型プローブとも呼ばれている[9]。一方、分光法は測定対象を乱さないことに加え、イオンや励起原子、分子についての情報が得られるという利点を有する。特に外部からレーザー光等を入射して特定の励起原子の密度を定量的に測定できるレーザー誘起蛍光法[10]や原子吸光法[11]はプラズマ中の反応機構の解明のために盛んに利用されている。

本論文では、Al-Ar混合気体放電(第3章)、Ti-Ar-O<sub>2</sub>混合気体放電(第4章)およびTi-Ar-O<sub>2</sub>-He混合気体放電(第6章)を対象としてプラズマ診断を行いその結果に基づいて議論を展開している。したがって、プラズマ診断法と結果の解釈は本論文の土台となっている。プラズマ診断法としては、静電プローブ法、エネルギー分析器、発光分光法、原子吸光法を用いた。プラズマの電子温度、電子密度、空間電位を静電プローブ法によって定量的に測定すると共に、発光分光法を併用して特定の原子の励起や電離について調べた。このときドリベステン法およびエネルギー分析器を適

用して電子エネルギー分布を得た。また原子吸光法を用いて Al と Ti の原子密度、および準安定準位にある Ar の原子密度を測定した。

本章では、これらの診断方法について既に成書や解説等で一般に知られている事項は除き、PVD 法への適用法を中心に述べる。特に PVD 法への静電プローブの適用はプローブ表面が被膜されるという重大な問題を抱えている。これまでスパッタリングやイオンプレーティングプロセスに対しての適用例がいくつか報告されているが [12][13]、これらの報告ではプローブ構造に配慮が成されている程度でプローブ測定の信頼性は明確に示されていない。そこで、第 2 節においてプローブの清浄を保った状態で十分に信頼できる特性が取得できるプローブ測定系の開発について述べる。第 3 節では、RF 放電へ適用する際のプローブ回路を示す。第 4 節では、発光強度の径方向分布を得るための Abel 変換と原子吸光法について述べる。第 5 節は結言である。

## 2.2 金属蒸気-希ガス混合放電中でのプローブ測定法の開発

PVD プロセスのようなプローブが被膜されるような雰囲気中では、プローブの仕事関数の変化や表面積の増加等の原因によってその特性は信頼できないものになってしまう。スパッタリング法等では薄膜の堆積速度は  $0.01\mu\text{m}/\text{min}$  程度と小さいため、プローブへの被膜によってプローブ特性が有意に変化する時間スケールは数秒以上である。またイオンプレーティング法では、蒸発速度の変動に起因して放電状態が時間的に変動する場合があるが、この時間スケールも数秒以上である。

したがって、これらの点を踏まえて 1 回の測定を 10msec で終了すると共に、イオンボンバードによってプローブの清浄を保った状態で連続的に測定できる測定系を開発した [14]。測定系は図 2-1 に示すように、プローブバイアス発生器、プローブ電流-電圧変換器、ローパスフィルタから構成されており、プローブ電圧-電流特性は 12bit ADC を介してコンピュータに取り込まれる。プローブバイアスは、三角波の半周期をランプ電圧として使用している。三角波の周期を 50Hz とすれば、プローブ測定は 10msec で終了することができる。プローブ電流の分解能は  $1\mu\text{A}$  程度である。

次に、プローブ測定系の信頼性を検証するために図 2-1 に示すような直流放電装置を用いて、Ar 放電中に Al を蒸発させて Al-Ar 混合放電を発生し実験を行った。図 2-2 は、400 秒間の混合放電前後におけるプローブ特性の比較および放電終了後のプローブに対して 300V でイオンボンバードを行ったときの時間とプローブ特性の変化

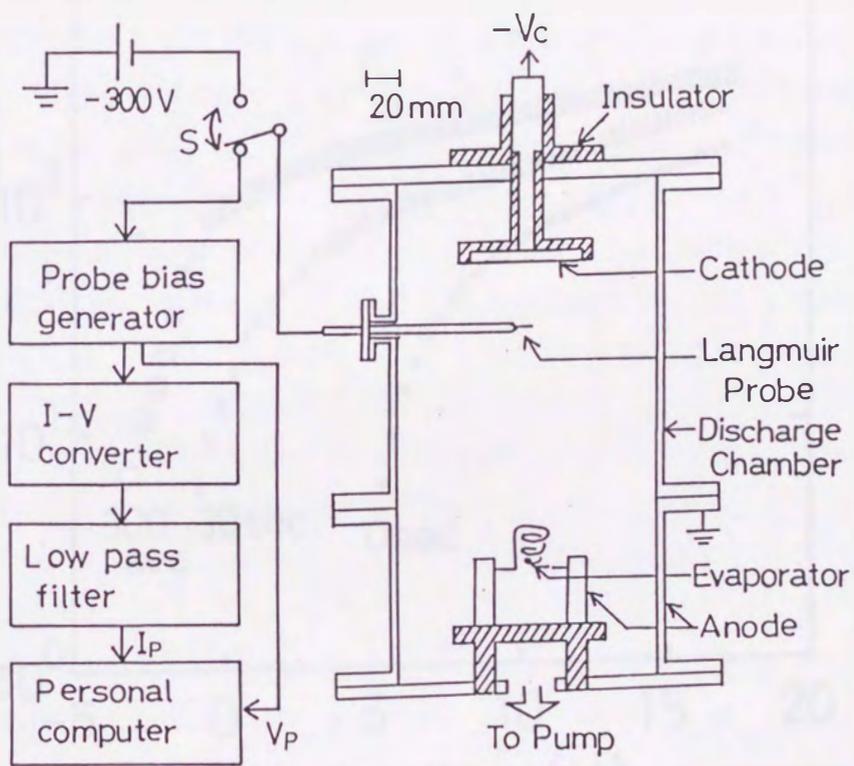


図 2-1 開発した静電プローブ測定系

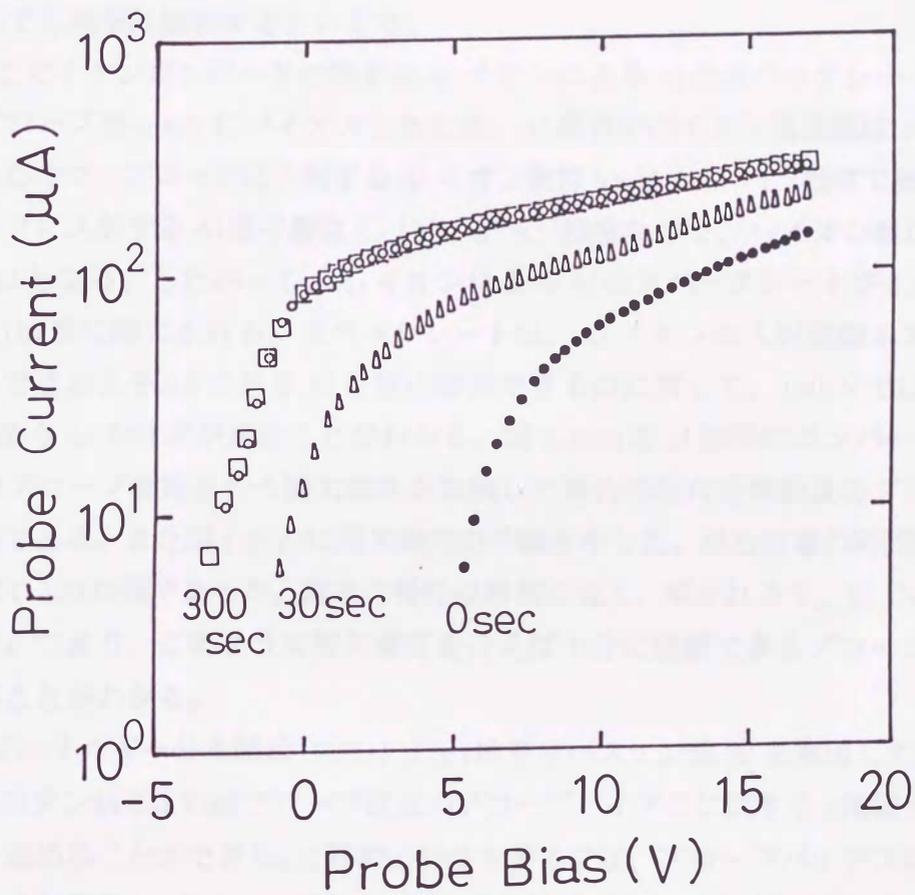


図 2-2 Ar 放電中での Al 蒸発前後におけるプローブ特性  
 および -300V のイオンボンバードの効果。  
 ○ 蒸発前  
 ● 400sec 間の Al 蒸発直後  
 △ 30sec 間のイオンボンバード後  
 □ 300sec 間のイオンボンバード後

を示している。放電中のプローブへの被膜によって、プローブ特性は放電終了後大きく変化しているが、イオンボンバード開始から 30sec で特性はかなり回復し、300sec 後には放電前の特性にほぼ戻ることがわかる。これに対して、図 2-2 と同様の手順で蒸気にさらしたプローブに対して -100V でボンバードを行ったときには、ボンバード開始後 30sec での回復はわずかであり、5 分後でも元の特性とは大きな差があった。そして 20 分間継続しても蒸着前の特性には回復しなかった。また、-400V でも同様の実験を行ったが、結果は -300V のときとほぼ同じであり、-300V よりも深い負電圧を用いても効果は飽和するといえる。

ここでイオンボンバードの効果を Ar イオンによる Al のスパッタレートから考える。プローブを -300V にバイアスしたとき、Al 蒸発中のイオン電流値は  $10 \mu\text{A}$  程度であったので、プローブに入射する Ar イオン数は  $9 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  程度である。一方、プローブに入射する Al 原子数は  $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  程度なので、Ar イオン数に対する比は 0.033 となる。したがって、Ar イオンによる Al のスパッタレートが 0.033 以上ならば Al は常に除去される。スパッタレートは、Ar イオンの入射運動エネルギーが 300eV ではおよそ 0.6 であり Al を常に除去できるのに対して、100eV では 0.02 以下 [15] であり Al の付着が進むことがわかる。図 2-3(b) は 24 秒間のボンバードの後、1 秒間でプローブ測定を行う間欠測定を継続した場合の混合放電前後のプローブ特性の比較である。また図 2-3(a) に間欠測定の手順を示した。混合放電の時間は図 2-2 とほぼ同じ 420 秒間であった。両者の特性は非常に近く、導かれる  $V_s$ ,  $T_e$ ,  $N_e$  もほぼ一致する。つまり、このような間欠測定を行えば十分に信頼できるプローブ特性が得られることがわかる。

電子エネルギー分布関数 (EEDF)  $F(\epsilon)$  はドリベステン法 [5] を適用して測定した。ドリベステン法によればプローブ電流のプローブバイアスに関する 2 階微分特性から  $F(\epsilon)$  を求めることができる。2 階微分特性を得るには、プローブバイアスに微小振幅の高周波を重畳してプローブ電流の第 2 高調波成分をロックイン検出する方法がよく用いられるが、数秒以内で測定を終える必要があるためにプローブ電流を電子回路によって 2 階微分する方法を採用した [16]。図 2-4 に EEDF 測定回路を示す。プローブ電流を電圧信号に変換し、バッファ、ローパスフィルタを介した後、2 段の微分回路を通して微分を行った。オペアンプには、高入力抵抗・低入力バイアス電流の特長をもつ TL071 を使用した。

プローブ電流を  $I_p$ 、プローブバイアスを  $V_p$ 、電子の平均エネルギーを  $E$ 、電子密

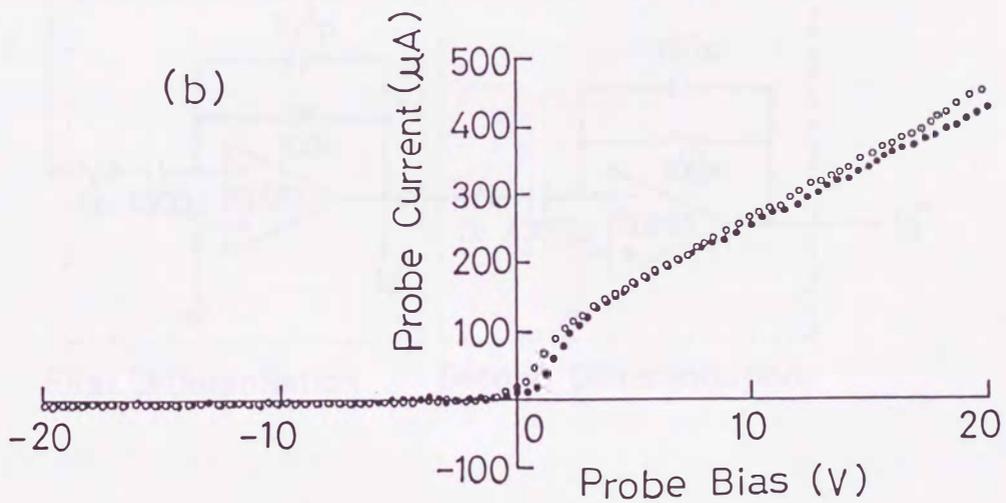
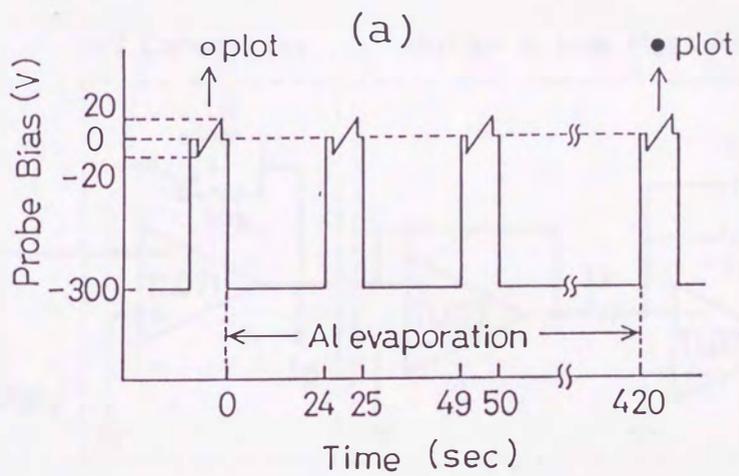


図 2-3 (a) 間欠プローブ測定の手順  
 (b) 間欠測定を継続した場合の Al-Ar 混合放電前 (○) と放電後 (●) の  
 プローブ特性

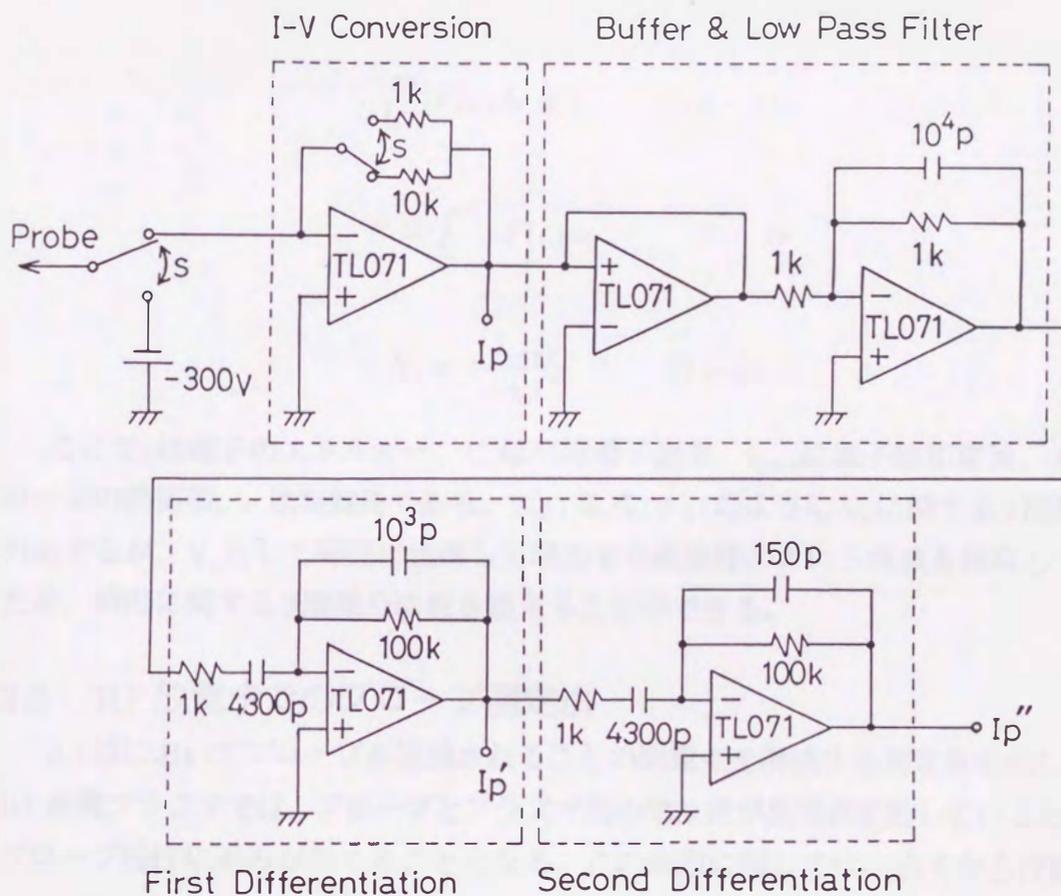


図2-4 ドリベステン法による電子エネルギー分布関数(EEDF)測定のためのプローブ電流の2階微分回路

度を  $N_e$  とするとき以下の諸式に基づいてデータ処理を行った [17]。

$$F(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon} \frac{d^2 I_p}{dV_p^2} \quad (2-1)$$

$$\varepsilon = e(V_s - V_p) \quad (2-2)$$

$$\int_0^\infty F(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (2-3)$$

$$E = \int_0^\infty \varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-4)$$

$$N_e = 4 \frac{I_{esat}}{e A_p C_e} \quad (2-5)$$

ここで  $\varepsilon$  は電子のエネルギー、 $C_e$  は平均電子速度、 $I_{esat}$  は電子飽和電流、 $A_p$  はプローブの表面積、 $e$  は素電荷である。 $F(\varepsilon)$  は式 (2-1) のように  $V_p$  に関する2階微分に対応するが、 $V_p$  として時間に比例して増加する直線性のよい三角波を使用しているため、時間に関する2階微分に置き換えることができる。

### 2.3 RF 放電中でのプローブ測定法

2.2 節においてプローブが被膜されることの問題点を解決する測定系を示したが、RF 放電プラズマでは、プローブとプラズマ間の電位差が高周波変動しているために、プローブ特性に歪みが生じることとなる。この問題に関しては、古くから浮動ダブルプローブ法が用いられてきたが、この方法は浮動電位付近で動作するためにプラズマ空間電位付近の情報を得難いという欠点がある。また RF 放電プラズマでは回路の浮遊容量も無視できない。そこでそれらの影響をできるだけ小さく抑制して測定を行う自己補償型シングルプローブ [18][19] を用いる。これは図 2-5(a) に示すように、プローブ回路に直列に LC 並列共振回路を接続して空間電位変動を補償するものである。LC 並列共振回路は電源の RF 周波数 13.56 MHz およびその2倍高調波に対して共振するように設計されている。つまり、これらの周波数に対して共振回路のインピーダンスが十分に大きくなるようにすることで、空間電位変動がプローブーシース間に影響しないようにしている。LC 並列回路の製作にあたっては、RF 周波数に

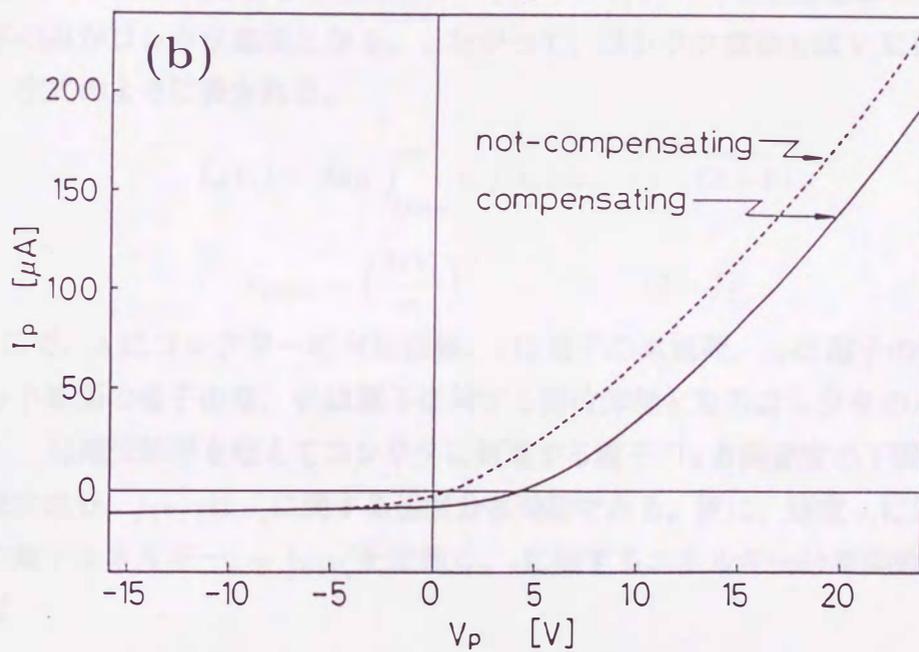
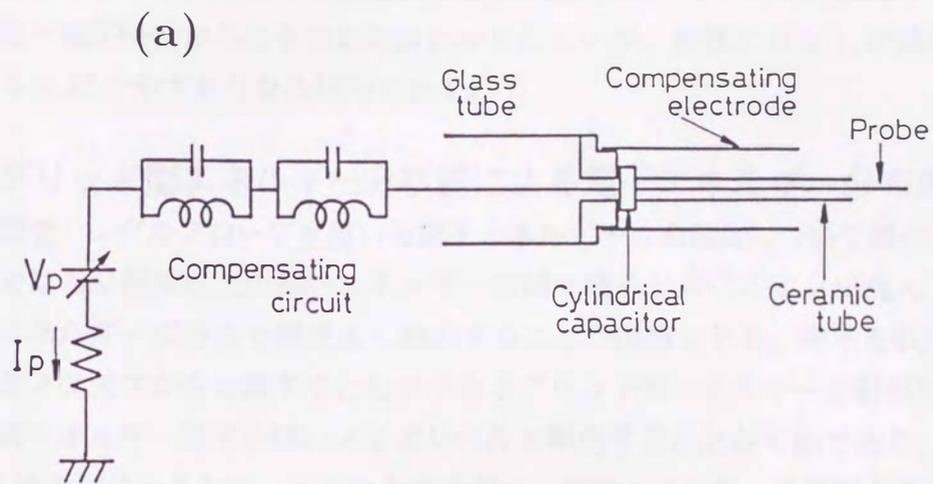


図 2-5 (a) RF 放電用自己補償型シングルプローブ回路  
 (b) 自己補償型プローブの補償効果

対応できる高周波用トロイダルコアと可変容量コンデンサを使用し、コイルの巻数とコンデンサ容量を変化させて共振周波数を調整した。図2-5(b)に補償の効果を示す。電流-電圧特性からはその効果はわかりにくい、補償により $T_c$ の値はやや小さくなり $N_c$ はやや大きくなる傾向を示す。

## 2.4 グリッド型エネルギー分析器による電子エネルギー分布測定

2.2節でシングルプローブを用いる電子エネルギー分布測定について述べたが、この方法では5eV程度以上の高いエネルギー領域で電子と共にイオンが流入するために、高エネルギー成分まで精度よく検出することが困難である。電子を収集するコレクタをプラズマから分離することができるグリッド型エネルギー分析器は、10eV以上の高エネルギー電子を低いノイズレベルで検出することが可能である[7][9]。そこで、1枚のグリッドとコレクタから成るグリッド型エネルギー分析器を製作して電子エネルギー分布を測定した。

図2-6に製作したグリッド型エネルギー分析器とその原理図を示す。グリッドバイアス $V_g$ としてプラズマ空間電位 $V_s$ と同程度のバイアスを印加してグリッド周辺のイオンシースを除き電子を集める。その電子の内、コレクタに印加したエネルギー分析用のバイアス $V_c$ による電位障壁のエネルギー $e(V_s - V_c)$ を上回るエネルギーをもつ電子のみがコレクタ電流となる。したがって、コレクタ電流 $I_c$ は $V_c$ に依存して変化し、次式のように表される。

$$I_c(V_c) = Aen \int_{v_{zmin}}^{\infty} v_z f(v_z) dv_z \quad (2-6)$$

$$v_{zmin} = \left( \frac{2eV_c}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-7)$$

ここで、 $A$ はコレクターの有効面積、 $e$ は電子の素電荷、 $m$ は電子の質量、 $n$ はグリッド前面の電子密度、 $V_c$ は電子に対する電位障壁となるコレクタのバイアス電圧、 $v_{zmin}$ は電位障壁を超えてコレクタに到達する電子の $z$ 方向速度の下限、 $v_z$ は $z$ 方向の速度成分、 $f(v_z)$ は $v_z$ に関する速度分布関数である。更に、速度 $v_z$ に対応する一次元の電子エネルギー $\epsilon = \frac{1}{2}mv_z^2$ を定義し、 $\epsilon$ に関するエネルギー分布関数 $F_1(\epsilon)$ を考えれば

$$I_c(V_c) = Aen \int_{eV_c}^{\infty} \left( \frac{2\epsilon}{m} \right)^{\frac{1}{2}} F_1(\epsilon) d\epsilon \quad (2-8)$$

と書ける。 $I_c$ の $V_c$ に関する微分をとれば

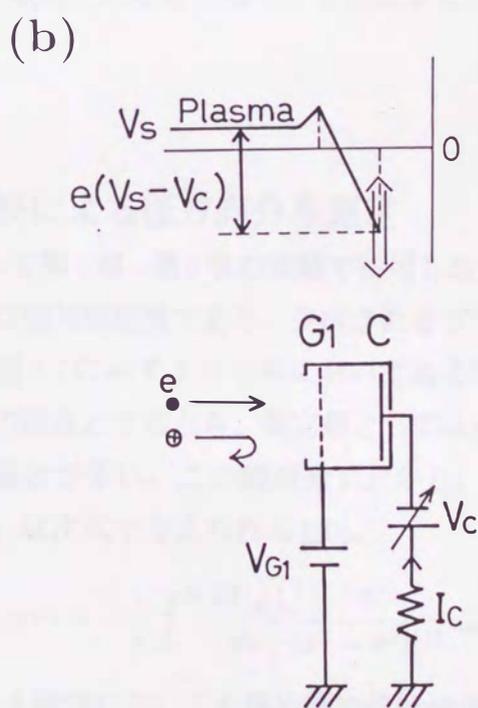
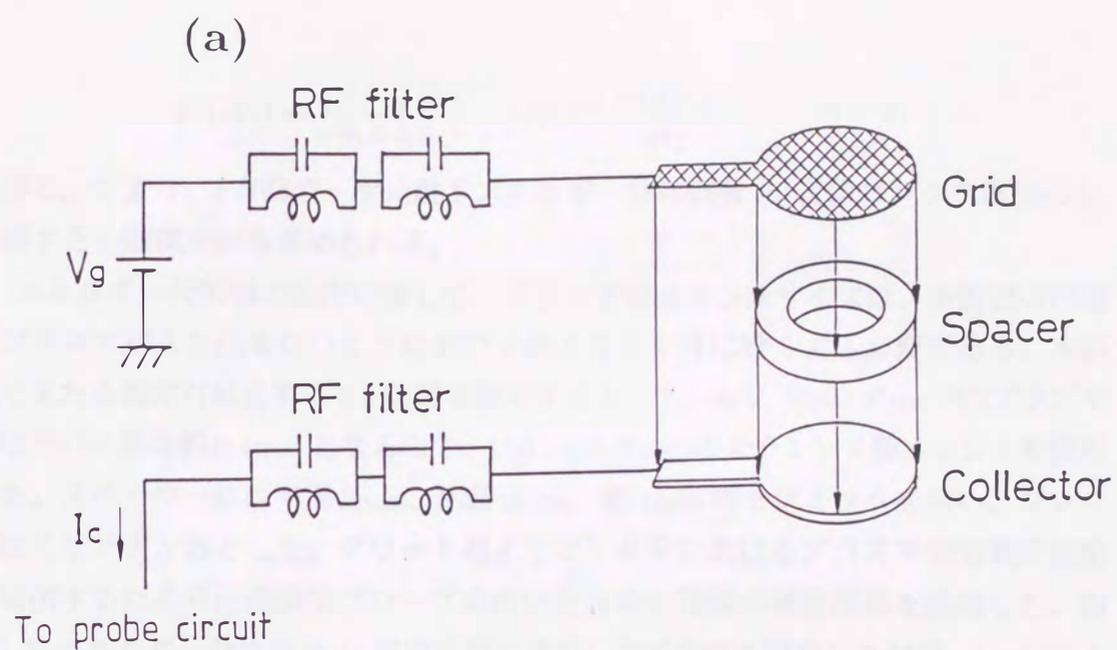


図 2-6 (a) 製作したグリッド型エネルギー分析器  
(b) エネルギー分析の原理

$$F_1(eV_c) = \frac{1}{e^2 n A} \left( \frac{2}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} (eV_c)^{-\frac{1}{2}} \frac{dI_c(V_c)}{dV_c} \quad (2-9)$$

を得る。つまり、 $z$  方向の一次元電子エネルギー分布関数  $F_1(\epsilon)$  はコレクタ電流の  $V_c$  に関する一階微分から求められる。

エネルギー分析器の製作に際して、グリッドのメッシュサイズは、分析器の内部にプラズマが入り込まないようにデバイ長よりも十分に短くする必要がある。本研究で主たる測定対象とする RF 放電を想定すると、 $T_e=3\text{eV}$ 、 $N_e=10^9\text{cm}^{-3}$  のプラズマではデバイ長は約  $0.4\text{mm}$  となるので、 $100\text{ mesh/inch}$  のステンレス製メッシュを使用した。スペーサーには半径  $5\text{mm}$ 、内径  $3\text{mm}$ 、幅  $1\text{mm}$  のセラミックを用い、コレクタはモリブデン製とした。グリッドおよびコレクタにおけるプラズマ空間電位変動を補償するため自己補償型プローブに用いたものと同様の補償回路を接続した。製作したエネルギー分析器を Ar 直流放電に適用して有効性を確認した結果、 $10\text{eV}$  以上のエネルギーを有する電子を感度よく検出できた。したがってエネルギー分析器は、PVD 法において気相での反応に寄与する高エネルギー電子の検出に極めて有効であるといえる。

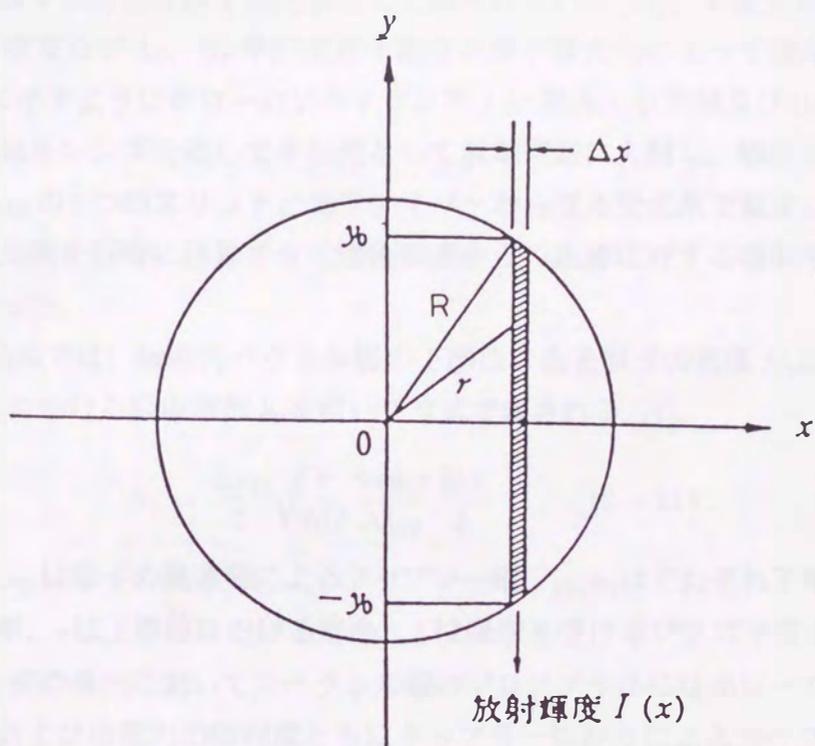
## 2.5 分光法

### 2.5.1 Abel 変換による径方向分布測定

本研究において第 4 章～第 6 章の実験で使用した RF マグネトロンスパッタリング装置の永久磁石は軸対称配置であり、生成されるプラズマの諸量も軸対称分布と考えられる。一般に図 2-7 に示すような系においてある物理量  $\rho(r)$  が軸対称性をもっていて、半径  $r$  だけの関数とするとき、測定量としては図示のように  $x$  方向に平均した量  $I(x)$  が得られる場合が多い。この観測量  $I(x)$  から、もとの  $\rho(r)$  を求める変換を Abel 変換といい、 $\rho(r)$  は次式で与えられる [20]。

$$\rho(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(x)}{dx} \frac{1}{(x^2 - r^2)^{1/2}} dx \quad (2-10)$$

したがって、本研究においても電極間で線積分された発光強度  $I(\cdot)$  を測定し、(2-10) 式に従って数値積分を行うことにより発光強度の径方向分布を求めた。数値計算に際し、 $I(x)$  の  $x$  に関する微分係数は中心差分を用いて算出し数値積分は台形則を用いて計算した。



$$I(x) = 2 \int_x^R \frac{\rho(r) r dr}{(r^2 - x^2)^{1/2}}$$

$$\rho(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(x)}{dx} \frac{1}{(x^2 - r^2)^{1/2}} dx$$

図 2-7 Abel 変換による径方向分布の算出

尚、(2-10)式からわかるように中心( $r \sim 0$ )付近での $\rho(r)$ を計算するとき、 $\frac{dl(x)}{dx}$ に比して $(x^2 - r^2)^{-1/2}$ が大きくなり易く $\rho(r)$ が負になる場合がある。そこでこの周辺のみ微分係数を後退差分に換えて計算を行ったがそれでも負になる部分があった。これは数値計算上の問題であるので、本論文では負になる部分は示していない。

## 2.5.2 原子吸光法による原子密度測定

特定の原子が存在する場合に、適当な光を外部から通過させてその吸収率から原子密度を定量する方法は原子吸光法として知られている[21]。本論文では Al 原子密度、Ti 原子密度及び Ar、He 準安定原子密度を原子吸光法によって測定した。測定系は図 2-8 に示すようにホローカソードランプ (Ar 封入・Al 陰極及び He 封入・Ti 陰極) からの光をレンズを通して平行光として放電空間に入射し、吸収を受けた光強度を幅 0.8mm の 2 つのスリットと光ファイバーから成る受光系で測定した。そして入射側と受光側を同時に移動させて陰極表面からの距離に対する吸収率の空間分布の測定を行った。

原子吸光法では、吸収スペクトル線の下準位にある原子の密度  $N_1$  は、吸収線の中心波長  $\lambda_0$  における吸収係数  $k_0$  を用いて次式で表される [11]。

$$N_1 = \frac{\Delta\nu_D}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{8\pi g_1 \tau k_0 L}{\lambda_0^2 g_2 L} \quad (2-11)$$

ここで  $\Delta\nu_D$  は原子の熱運動によるドップラー幅、 $g_1, g_2$  はそれぞれ下準位及び上準位の統計重率、 $\tau$  は上準位における寿命、 $L$  は吸収を受けるプラズマ長である。

尚(2-11)式の導出においてスペクトル線のプロファイルにはホローカソードランプの発光線および放電内の吸収線ともにドップラー広がりによるガウス分布を仮定し、気体温度は 350K とした [22][23]。測定では、入射光強度の吸収率から、あらかじめ求めた  $k_0 L$  との関係に基づき  $k_0 L$  を読み取ることによって  $N_1$  を求めることができる。

第 3 章において詳細に述べるように、原子吸光法を Al の蒸発過程に適用して Al 原子密度を算出したところ、 $10^{10} \text{cm}^{-3} \sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$  の値が得られた。この値は、Al 膜の堆積速度を用いて、自由分子流を仮定して見積った Al 原子密度にほぼ一致しており、その有効性が確かめられた。

## 2.6 結言

PVD 法に対して有効なプラズマ診断法を確立した。各診断法の特徴をまとめると以下のようなになる。

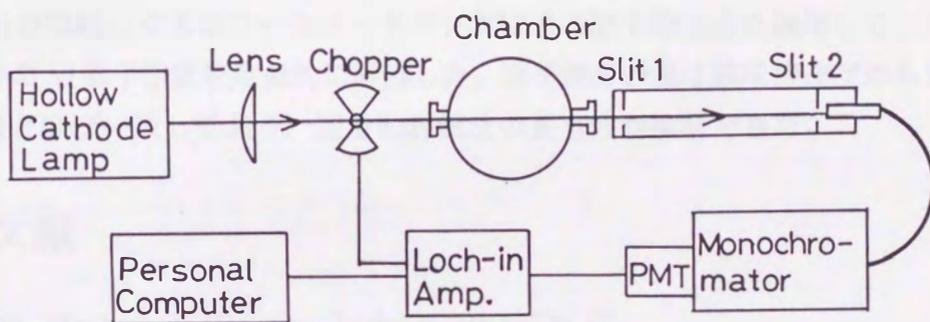


図 2-8 原子吸光法による原子密度測定系

1. Al-Ar 混合気体放電において、プローブを清浄に保った状態で測定を行うことができるプローブ測定系を開発した。それは、-300Vの深い負バイアスでイオン bombard を断続しながら、数秒以内でプローブ測定を行う間欠測定法である。
2. ドリベステン法によって電子エネルギー分布を測定するために、プローブ電流をオペアンプによって2階微分する方法を採用した。1.のプローブ測定系との組合せにより、リアルタイムでの電子エネルギーのモニタリングが可能となった。
3. 一枚グリッドをもつ小口径( $\sim 5\text{mm}\phi$ )のエネルギー分析器を製作して、Ar 直流放電に適用した結果、10eV以上の高エネルギー電子を感度よく検出できることがわかった。
4. プラズマ空間電位変動を補償する共振回路を有する自己補償型シングルプローブをRF放電に適用し、補償効果を確認した。
5. Alを陰極とするホローカソードランプによる原子吸光法を適用して、プラズマ中のAl原子密度を定量的に評価した。原子密度の値は膜堆積速度から見積った値とほぼ一致しており、定量的評価法の妥当性が検証できた。

## 参考文献

- [1] D.M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol. 10(1973) 47.
- [2] T. Takagi: Thin Solid Films 92(1982) 1.
- [3] Y. Murayama: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.2 Pt.1 (1974) 459.
- [4] 橘邦英: 応用物理 56(1987) 978.
- [5] 堤井信力: プラズマ基礎工学 内田老鶴圃 (1986).
- [6] 雨宮宏、坂本雄一: 真空 28(1985) 177.
- [7] T. Honzawa: Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987) 594.
- [8] S. Yagura, Y. Okuno, Y. Ohtsu and H. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992) 1503.

- [9] S.G. Ingram, B.M. Annaratone and M. Ohuchi: *Rev. Sci. Instrum.* 61(1990) 1883.
- [10] 橘邦英: *分光研究* 37(1988) 142.
- [11] 島津備愛: *分光研究* 24(1975) 255.
- [12] R.E. Hurley: *Vacuum* 34(1984) 351.
- [13] K.S. Fancey and A. Mattews: *Vacuum* 41(1990) 2196.
- [14] 沖村邦雄、柴田明: *真空* 36(1993) 303.
- [15] C.H. Weijnsfeld: *Philips Res. Rep. Suppl. No.2*(1967).
- [16] 沖村邦雄、前田直宏、柴田明: *プラズマ・核融合学会誌* 70(1994)1109.
- [17] Quixun Lin, Xuangying Lin, Yunpeng Yu, Hong Wang and Jiayi Chen: *J. Appl. Phys.* 74 (1993)4899.
- [18] M. Mizumura, T. Tatsuno, S. Matsumura and S. Teii: *Proc. 9th Symp. on Plasma Processing* (1992) 249.
- [19] V.A. Godyak, R.B. Piejak and B.M. Alexandrovich: *Plasma Sources Sci. Technol.* 1(1992) 36.
- [20] P.A. Vicharelli and W.P. Lapatovich: *Appl. Phys. Lett.* 50(1987) 557.
- [21] A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky: *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge University Press, London, 1971).
- [22] K. Tachibana, H. Tadokoro, H. Harima and Y. Urano: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 15(1982) 177.
- [23] M. Sakakibara, M. Hiramatsu and T. Goto: *J. Appl. Phys.* 69(1991) 3467.

## 第3章 Al-Ar混合気体放電の プラズマパラメータと電離機構

### 3.1 諸 言

希ガスと金属蒸気の混合気体放電はスパッタリングやイオンプレーティングといった成膜に広く利用されている。スパッタリング法は、スパッタ率の大きい希ガスによってターゲット原子の成膜を行うため、希ガスとターゲット原子の混合放電となる。またイオンプレーティング法は、主に希ガスプラズマ中において金属を加熱蒸発させて薄膜を作成するものである[1]。これらの成膜法ではスパッタされた原子或いは蒸発した原子がプラズマとの相互作用によって励起、イオン化することが膜質に大きく影響することがわかっている[2]。特にイオンの存在は薄膜の堆積形態や結晶性を左右することが指摘されており、多くの装置がイオン化率の制御を課題としている[3][4]。しかし希ガスと金属の混合気体放電に関して、金属のイオン化機構やイオン化率を詳細に調べた例は少ない。そこで本章では、反応性スパッタリングによるアルミニウム化合物薄膜の作成などに用途のあるAl-Ar混合気体放電を対象としてプラズマパラメータを測定し、Alの電離機構を考察した。一般的にこのような混合気体放電においては、希ガスの準安定原子によるペニング電離が存在することが知られている[5]-[7]。最近になってスパッタリング法によるFeN薄膜の作成において、プラズマ中の活性種を増加させる目的でHeガスを添加した結果、結晶性が向上したと報告されている[8]。そこで、Arガス圧が20~300mTorrの範囲でAr準安定原子の密度を測定した上で、Al蒸発時の電子密度、電子エネルギー分布関数、発光スペクトル強度などを測定してペニング電離の寄与を評価した。第2節で実験装置について述べる。第3節でAr準安定原子密度の測定結果を示した後、第4節でプラズマパラメータの測定結果を示し、電離機構を検討する。第5節は結言である。

### 3.2 実験方法

実験に使用したのは図3-1に示すような直流放電装置である。上部電極は陰極(直径70mm $\phi$ )で負電圧が印加されており、蒸発源及びステンレス製の真空容器(内径150mm)は陽極であり接地されている。陰極と蒸発源の距離は190mmである。蒸発源はタングステン線を用いた抵抗加熱方式である。Arガスの導入はマスフローコントローラを介して行った。Arガス圧を20~300mTorrの範囲で設定するために、拡

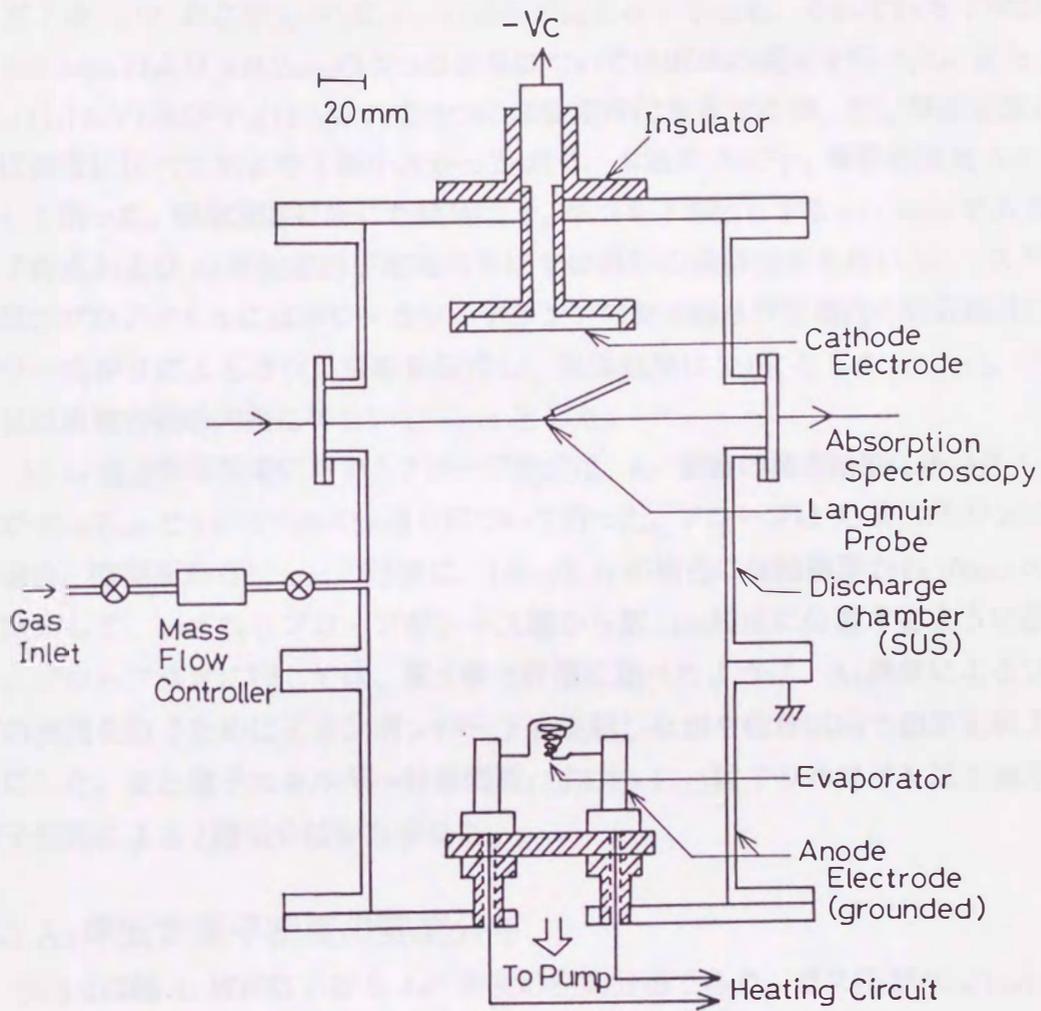


図 3-1 Ar 放電中で Al を蒸発させる直流放電装置

散ポンプ排気により  $10^{-5}$ Torr まで一旦排気後、ロータリーポンプ排気に切り換えて行った

Al原子および Ar 準安定原子 (以下 Ar\*) の密度は原子吸光法によって測定した。Al原子は  $3p^2P_1$  および  $3p^2P_2$  に2つの基底準位を有するため、それぞれを下準位とする 309.3nm および 308.2nm の2つの波長について吸収率の測定を行った。また Ar は  $^3P_0$  (11.72eV) 及び  $^3P_2$  (11.55eV) の2つの準安定準位を有するが、 $^3P_0$  準位密度は  $^3P_2$  準位密度に比べておよそ1桁小さかったため、本論文では  $^3P_2$  準位密度を Ar\* 密度として扱った。吸収測定に用いた波長は  $^3P_2$  準位を下準位とする 811.5nm である。Al 原子密度および Ar 準安定原子密度の算出では既知の遷移確率を用い [9]、スペクトル線のプロファイルにはホローカソードランプの発光線及び放電内の吸収線共にドップラー広がりによるガウス分布を仮定し、気体温度は 350K とした [10][11]。プラズマ長は放電容器の内径に等しい 150mm とした。

Al-Ar 混合気体放電に対するプローブ測定は、Ar\*密度の測定結果に基づき Ar ガス圧が 20mTorr と 140mTorr の2通りについて行った。プローブは Ar ガス圧が 20mTorr の場合、陰極面から 20mm の位置に、140mTorr の場合には陰極面から 10mm の位置に挿入して、いずれもプローブがシース端から数 mm 程度に位置するように設定した。プローブ測定に際しては、第2章で詳細に述べたように、Al 蒸気によるプローブの被膜を防ぐためにイオンボンバードを継続しながら数秒以内で測定を終えるようにした。また電子エネルギー分布関数 (EEDF)  $F(\epsilon)$  はドリベステン法を適用して電子回路による2階微分値から求めた。

### 3.3 Ar 準安定原子密度の空間分布

図3-2は純 Ar 放電における Ar\* 密度の空間分布であり、ガス圧が 50mTorr, 100 mTorr, 200mTorr, 300mTorr の4通りについて示した。図3-2では吸収率と Ar\* 密度の絶対値を併記している。放電電流は 10mA 一定とした。まず空間分布に注目すると、陰極からある距離において最大値をとることがわかる。例えば 100mTorr では陰極から 12mm の位置で吸収率は最大値の 13% であり、Ar\*密度は  $9 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$  となっている。100mTorr の放電の様子を観察すると、陰極から 7~8mm の陰極シース (暗部) を挟んだ後に明るい負グロー部が見られる。また 200mTorr では負グロー端は陰極から 4~5mm の位置に見られる。したがって Ar\*密度は負グロー域に入ると共に増加して行き最大値となることがわかる。これは陰極から放出された2次電子 ( $\gamma$  電子) が

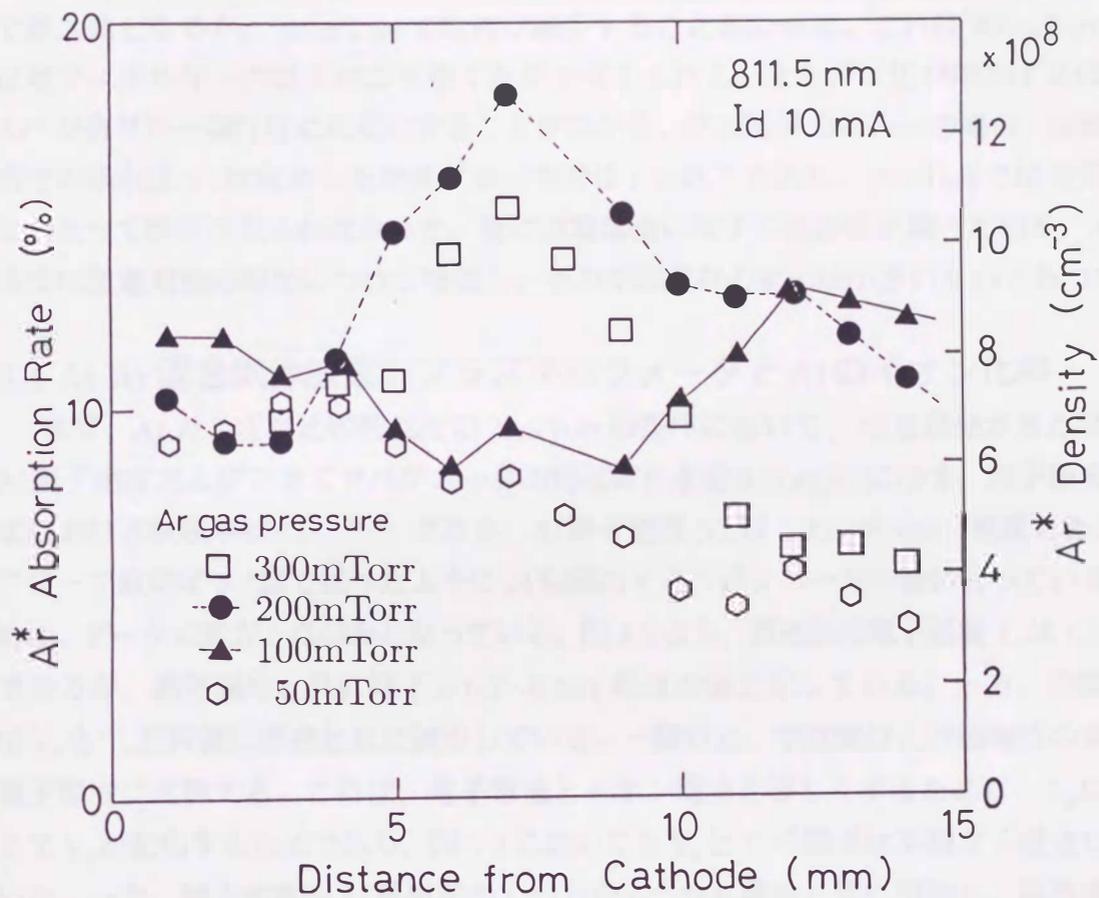


図 3-2 Ar 準安定原子 ( $^3P_2$ ) 密度の空間分布

シース中で加速されて負グローに突入するためと考えられ [12][13]、負グロー端において電子衝突励起に伴う発光が最も強いことと同様に解釈できる。ただし 50mTorr では陰極付近から徐々に減少しており、負グローに入ってもピークは見られない。これはガス圧減少に伴い、Ar 原子密度と電子密度が減少するために電子衝突による Ar\* の生成レートが低下することに加え、拡散係数が大きくなるためと考えられる [14]。

次にガス圧による変化に注目すると、吸収率はガス圧上昇と共に増加して 200mTorr で最大値となるが、300mTorr では再び減少することがわかる。これは 300mTorr では電子エネルギーの低下がより効くためと考えられる。またガス圧が増加するほど Ar\* が負グロー端付近に局在化することがわかる。ガス圧が 30mTorr の場合、陰極近傍での吸収は 2% 程度あったが負グロー中では 1% 以下であり、20mTorr では全領域にわたって吸収は見られなかった。更に放電電流に対する依存性を調べた結果、Ar\* 密度は放電電流の増加につれて増加し、その空間分布の変化は小さいものであった。

### 3.4 Al-Ar 混合気体放電のプラズマパラメータと Al のイオン化率

まず、Ar ガス圧が比較的低下の 20mTorr の条件において、Al を蒸発させた時の Al 原子密度およびプラズマパラメータの時間変化を図 3-3(a)(b) に示す。原子吸光測定における吸収率は 63~67% であり、Al 原子密度  $N_{Al}$  は、 $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  程度である。プローブ測定は 2-2 節で述べたように 24 秒間のイオンボンバードの後に行っているために、データ点数が 5 点のみとなっている。図 3-3 より、蒸発前の電子温度  $T_e$  は 1.5eV であるが、蒸発開始と共に低下し 0.7~0.8eV 程度の値を示している。一方、空間電位  $V_s$  も  $T_e$  と同様に蒸発と共に減少している。一般的に、空間電位と浮動電位の差は電子温度に比例する。これは、電子電流とイオン電流を等しくするために、 $T_e$  に応じて  $V_s$  が変化するためであり、図 3-3 においても  $V_s$  と  $T_e$  の関係は矛盾なく成立している。一方、電子密度  $N_e$  は蒸発前の  $1.2 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$  から蒸発と共に増加し、最高値は  $4.7 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$  に達している。したがって、Al-Ar 混合放電では Ar 放電に比べ、 $T_e$  が低下し  $N_e$  が増加することがわかる。これは、電離エネルギーが 15.8eV の Ar に比べて 6.0eV と格段に低い Al の電離による電子生成が支配的になるためである。3.3 節で示したように、Ar ガス圧が 20mTorr では Ar 準安定原子密度は、 $10^8 \text{cm}^{-3}$  以下と極めて低くペニング電離はほとんど寄与しないと考えられる。Al-Ar 混合放電の電離機構については、次節で定量的に検討する。

以上の結果から、 $N_e$  の  $N_{Al}$  に対する比は、Al のイオン化率にほぼ対応するといえ

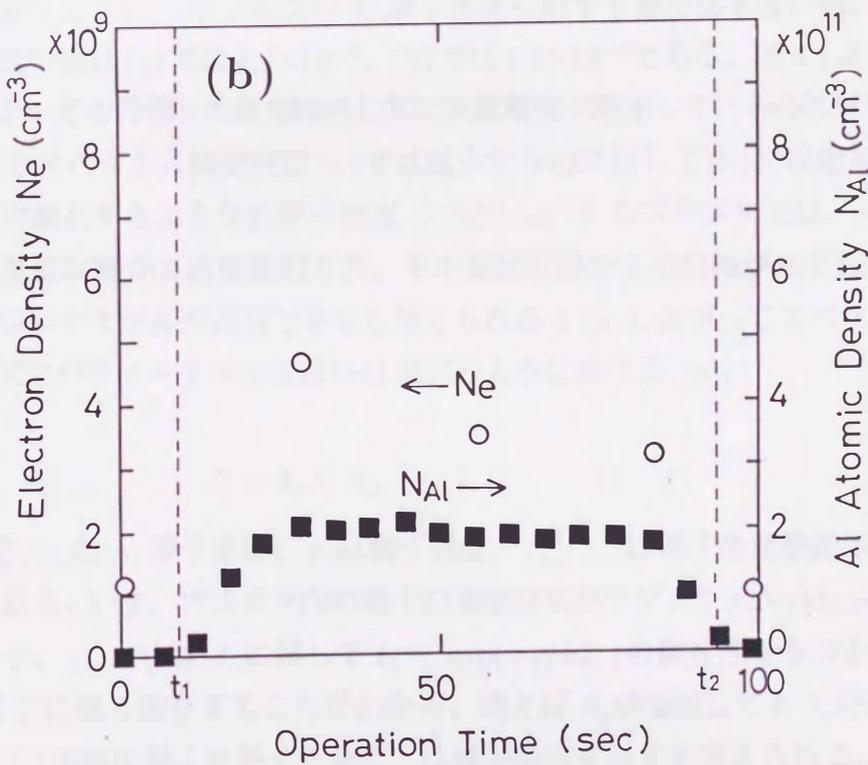
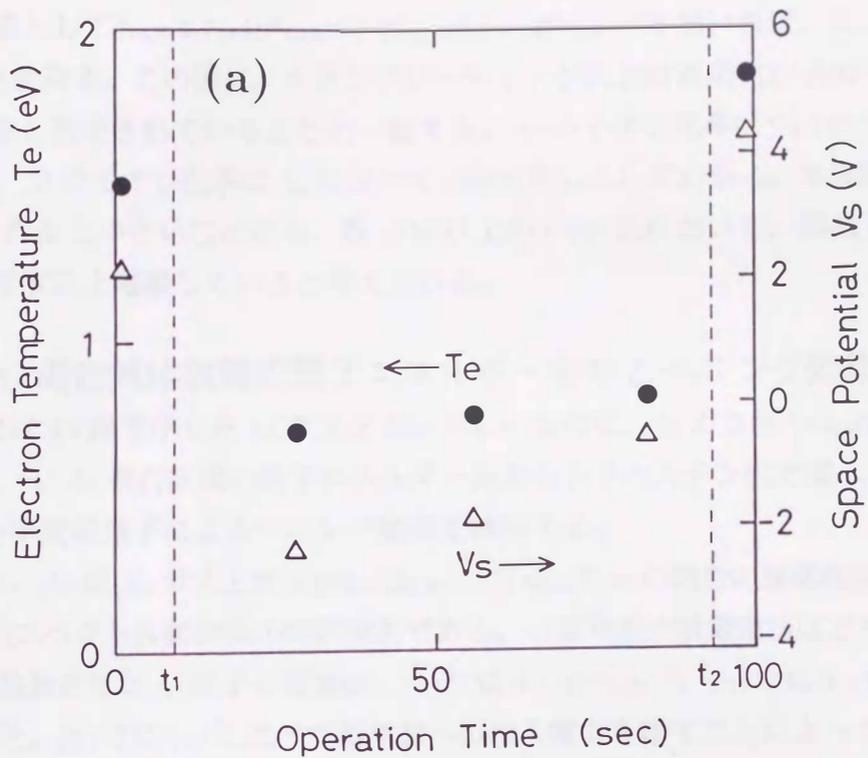


図 3-3 ガス圧 20mTorr の Ar 放電中で Al を蒸発させたときの  
 (a) 電子温度  $T_e$ , 空間電位  $V_s$  (b) 電子密度  $N_e$ , Al 原子密度  $N_{Al}$   
 の時間変化

る。代表値として  $N_e=4.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 、 $N_{Al}=2.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  を用いれば、 $N_e/(N_e+N_{Al})$  より 2.1 % を得る。この値は、イオンプレーティングにおける蒸発粒子のイオン化率が数%程度と推定されていることと一致する。Ar のイオン化率は  $2 \times 10^{-4}$  % 程度であるから、Al のイオン化率は Ar に比べて 4桁大きいことがわかる。本実験の放電電力は 10W 程度と小さいことから、数 10W 以上の PVD 法において、蒸発した金属原子は数%程度以上電離していると考えられる。

### 3.5 Al-Ar 混合気体放電の電子エネルギー分布とペニング効果

本節では 3.4 節で示した Ar ガス圧 20mTorr の条件に、Ar ガス圧 140mTorr の条件を加えて、Al-Ar 混合放電の電子エネルギー分布をドリベステン法で調べ、電離機構および Ar 準安定原子によるペニング効果を検討する。

図 3-4(a)(b) は Ar ガス圧が (a) 20mTorr、(b) 140mTorr の場合の放電電流と Ar 811.5 nm の発光スペクトル線強度の時間変化である。Al 蒸発前の放電電流はどちらも 5mA である。蒸発させた Al 原子の密度は、(a) では  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、(b) では  $9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  程度であった。(b) では (a) に比べて蒸発源への投入電力を増すことによって Al 原子の密度を大きくして、Al 原子密度の Ar 原子密度に対する混合比を近い値に設定した。その混合比の値は (a) では  $4.2 \times 10^{-5}$ 、(b) では  $1.8 \times 10^{-5}$  である。図 3-4 より、いずれの条件においても時間  $S$  の蒸発開始と共に放電電流が増加しているのに対して、Ar の 811.5nm のスペクトル線強度は (a) では減少するのに対して (b) では増加している。本研究で対象とするような低電子密度 ( $\leq 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) のプラズマでは、Ar 原子が電子により基底状態から直接励起され、その励起状態からの消滅が光の放出のみによるというコロナモデルが適用できると考えられる [15]。したがってスペクトル線強度  $I_0$  のプラズマパラメータへの依存性は次式のように書ける [16]。

$$I_0 = k_1 N_e N_{Ar} \chi_{pq}(T_e) \quad (3-1)$$

ここで  $N_{Ar}$  は Ar 原子密度、 $T_e$  は電子温度、 $\chi_{pq}(T_e)$  は電子衝突励起係数、 $k_1$  は比例定数である。いま、プラズマ内の電子の速度分布がマクスウェル (Maxwell) 分布と仮定すると、 $\chi_{pq}(T_e)$  は  $T_e$  に関して  $T_e^{-1/2} \exp(-\varepsilon/kT_e)$  の依存性をもつために、 $I_0$  は電子温度  $T_e$  に強く依存することがわかる。例えば  $N_e$  が増加しても  $T_e$  が低下する場合、 $\chi_{pq}(T_e)$  の減少がより効くために  $I_0$  は減少傾向を示すと考えられる。そこで (a) 及び (b) の条件において蒸発前後の電子密度及び電子エネルギー分布を調べた上で、

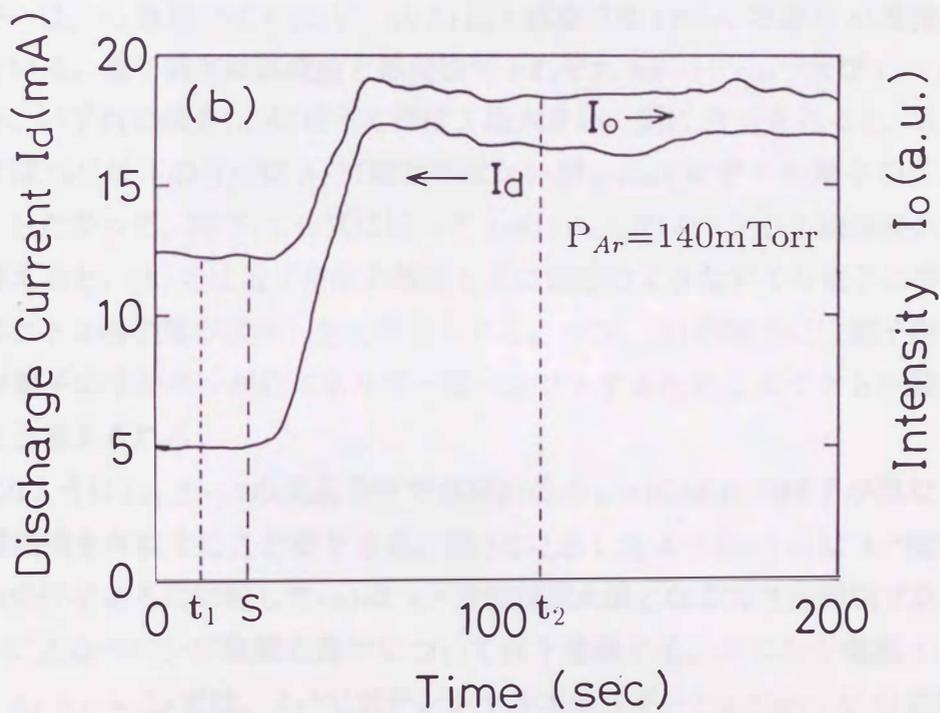
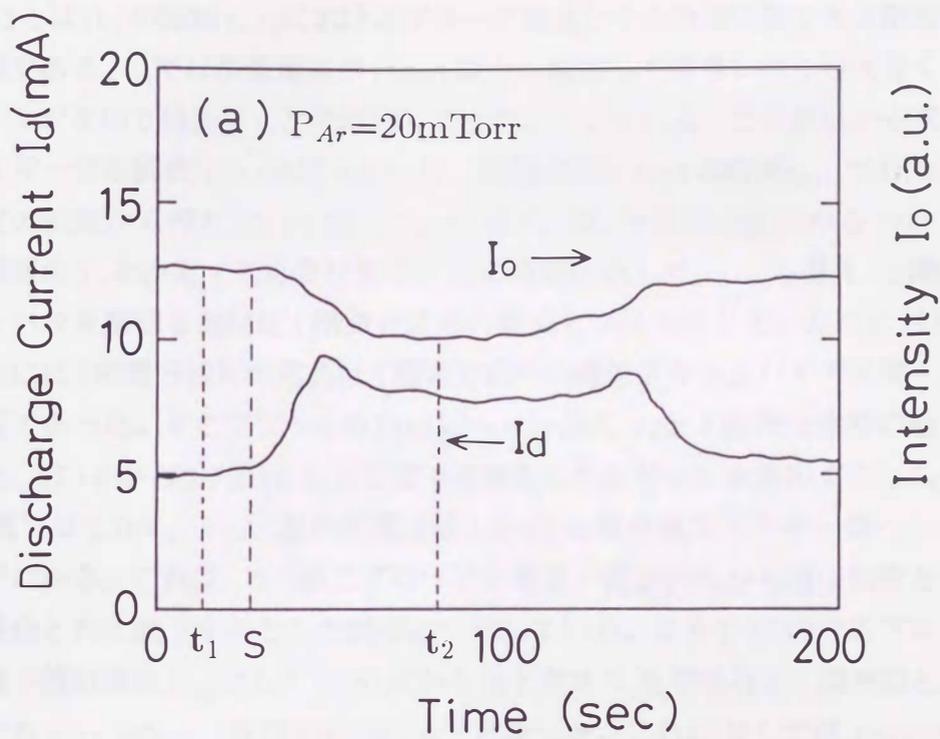


図 3-4 Ar ガス圧が (a)20mTorr, (b)140mTorr の条件で Al を蒸発させた場合の放電電流と Ar811.5nm の発光強度の時間変化  
Al 原子密度は (a) $3 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ 、(b) $9 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$

スペクトル線強度の変化について議論することとする。

図3-5は(b)の時刻 $t_1, t_2$ におけるプローブ電流とその時間に関する2階微分の波形の写真である。 $t_2$ では放電電流が15mA以上へ増加して信号レベルが大きくなっているがレンジを切り換えて $t_1$ とほぼ同じ高さで表示している。この波形から求めた電子エネルギー分布関数 $F(\epsilon)$ を図3-6(b)に、同様に図3-4(a)の時刻 $t_1, t_2$ で行ったプローブ測定の結果から得た $F(\epsilon)$ を図3-6(a)に示す。尚、2階微分波形から $F(\epsilon)$ を得るには空間電位 $V_s$ を決定する必要がある。 $V_s$ の決定に際して、(b)の場合、2階微分波形が零レベルを横切る電位は1階微分波形の極値とほぼ対応していたのに対して、(a)の場合には2階微分波形の零点は1階微分波形の極値よりも正バイアス側へシフトした電位であった。そこで図3-6の $F(\epsilon)$ は(a)(b)共に $V_s$ を1階微分波形の極値として求めた。図3-6から2.2節(2-4)式に従って平均エネルギー $E$ を算出すると(a)の場合、Ar放電では2.1eV、Al-Ar混合放電では1.37eVとなり低エネルギー側へシフトすることがわかる。これは、3.4節でプローブの電圧-電流特性から電子温度を求めた結果、蒸発と共に低下するとした結果に一致している。また $V_s$ におけるプローブ電流値を電子飽和電流 $I_{esat}$ として(2-5)式から電子密度 $N_e$ を求めると、蒸発前と蒸発後はそれぞれ $8.3 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$ 及び $2.9 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ となった。これに対して図3-6(b)の平均エネルギーは、Ar放電では1.40eV、Al-Ar混合放電では1.52eVでありAl蒸発と共に上昇している。電子密度は蒸発前と蒸発後でそれぞれ $9.6 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ 及び $1.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ となり、いずれの値も(a)に比べてほぼ1桁大きい。更に $F(\epsilon)$ を見ると、Al-Ar混合放電では2eV以下の分布はAr放電と差はないが2~5eVのテイル電子の存在が見られる。したがって、再び(3-1)式に戻ってAr811.5nmのスペクトル線強度の変化について考えると、(b)では電子密度の増加と共に前述のようなテイル電子の寄与によってスペクトル線強度が増加したと考えられる。一方、(a)の場合には電子密度は増加するが電子エネルギーが低エネルギー側へシフトするためにスペクトル線強度は減少したと考えられる。

このように(a)と(b)の実験条件で蒸発前後の $F(\epsilon)$ の変化の様子が異なることから電離機構を考察することができる。図3-2に示したように、(a)はAr\*密度が極めて低い条件であるのに対して(b)はAr\*密度が最大値となるガス圧領域である。そこでAr\*によるペニング電離の寄与について以下考察する。ペニング電離 $\text{Al} + \text{Ar} \rightarrow \text{Al}^+ + \text{Ar} + e + \Delta\epsilon$ では、Ar\*のポテンシャルエネルギー(11.55eV)とAlの電離エネルギー(5.99eV)の差のエネルギー $\Delta\epsilon$ (5.56eV)はプラズマ中の電子に付与される。し

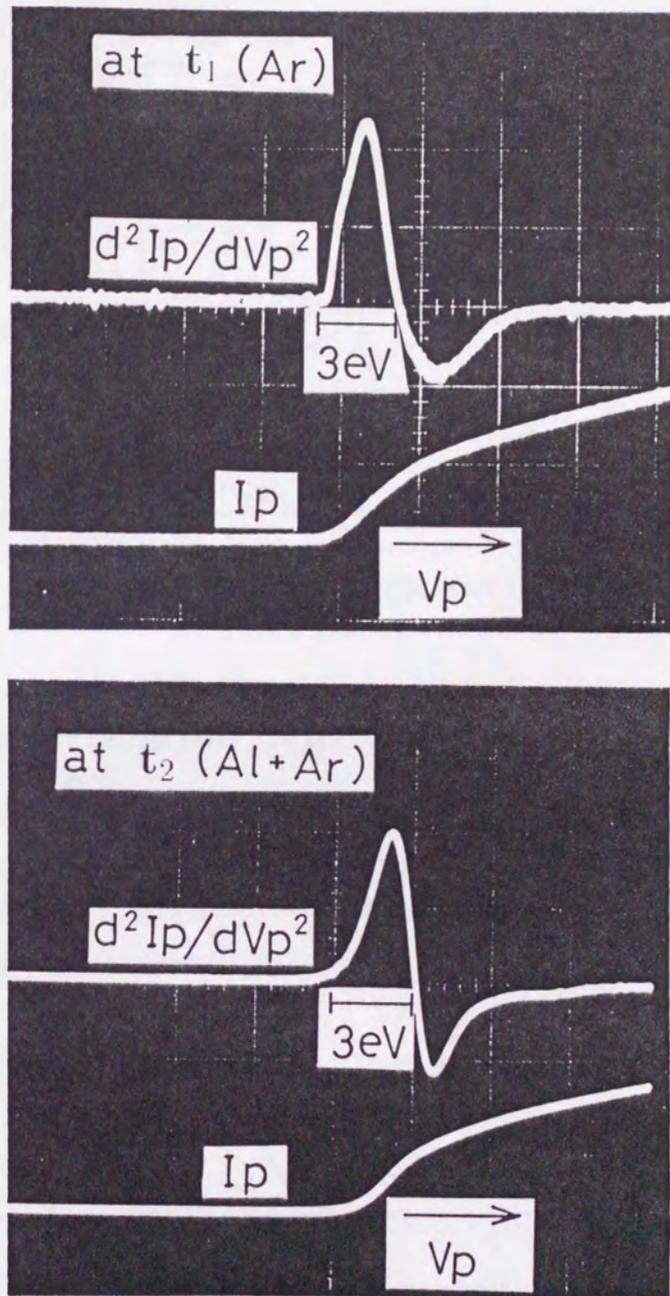
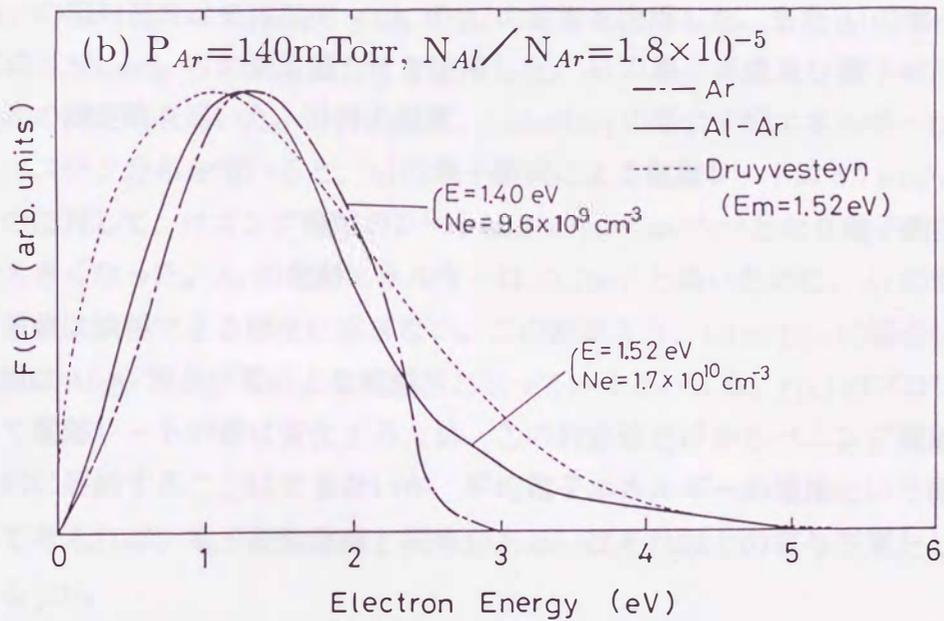
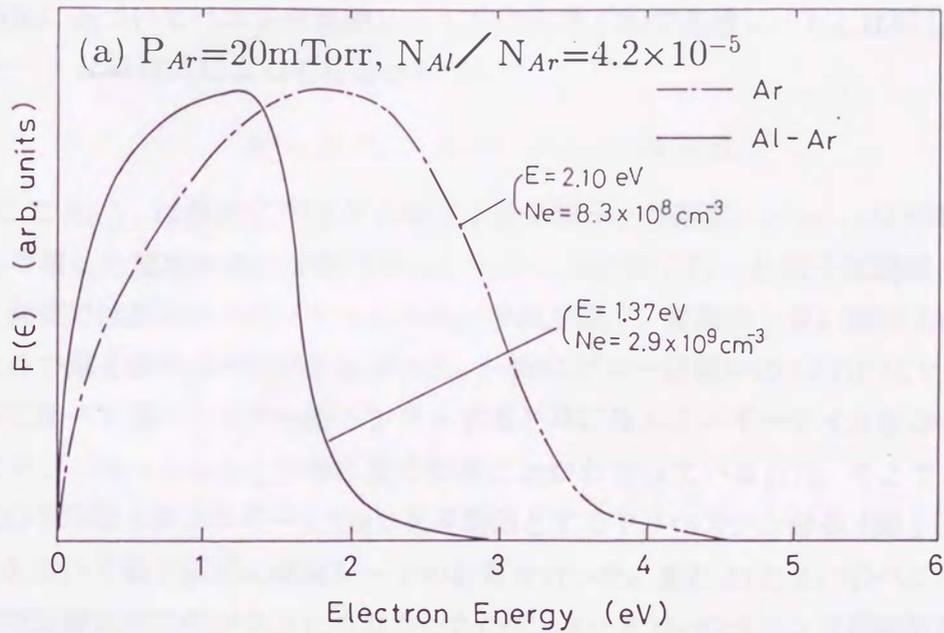


図 3-5 図 3-4(b) の時刻  $t_1, t_2$  におけるプローブ電流とその時間に関する 2 階微分波形。2 階微分は図 2-4 の回路で行った。



☒ 3-6 Ar ガス圧が (a) 20 mTorr, (b) 140 mTorr における Al 蒸発前後の電子エネルギー分布。平均エネルギー  $E$  および電子密度  $N_e$  を併記している。

たがって 140mTorr の条件において、Al 蒸発と共に 2~5eV のテイル電子が検出され平均エネルギー  $E$  が増加したことはペニング電離による効果と解釈できる。次に、測定結果に基づいてペニング電離レートを求め電子衝突電離レートと比較してみる。電離レート  $R_i$  は次式によって計算される。

$$R_i = N_1 N_2 \langle \sigma v \rangle \quad (3-2)$$

ここで  $N_1, N_2$  は衝突に関与する粒子 1 及び粒子 2 の密度、 $\langle \sigma v \rangle$  は両者の速度分布を考慮した電離の速度定数である。しかし本研究で行った電子回路微分による EEDF 測定では高エネルギーテイルの検出感度が低く、電離のしきい値以上のエネルギーをもつ電子成分は検出できなかった。一般にグロー放電中の EEDF はマクスウェル分布に比べて高エネルギー側へシフトすると共に高エネルギーテイル部が欠け、ドリベステン (Druyvesteyn) 分布に近くなることがわかっている [17]。そこで Al-Ar 混合放電の平均電子エネルギー 1.52eV を平均値とするドリベステン分布 (図 3-6(b) 中の点線) を用いて電子衝突の電離レートの計算を行った。また Al と Ar\* のペニング電離の衝突断面積は測定例が見当たらなかったため、Ar\* と Hg のペニング電離断面積の値 [18][19] に基づいて  $5 \times 10^{-15} \text{cm}^2$  一定と仮定し、エネルギー依存性はないものとした。Al と Ar\* の相対速度は気体温度 500K の Al の速度を使用した。また Al の電子衝突電離断面積は Shimon らの測定値 [20] を使用した。Al の原子密度及び電子密度はそれぞれ前述の測定値を用いた。計算の結果、140mTorr の場合平均エネルギーが 1.52eV のドリベステン分布を用いると、Al の電子衝突による電離レートは  $4.7 \times 10^9 \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  となるのに対して、ペニング電離のレートは  $6.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  となり電子衝突に比べて 1 桁大きくなった。Ar の電離エネルギーは 15.76eV と高いために、Ar の電子衝突による電離は無視できる程度に過ぎない。この結果より、140mTorr の場合に、ペニング電離は Al-Ar 混合放電の主な電離源となっているといえる。 $F(\varepsilon)$  のプロファイルによって電離レートの値は変化するため、この計算値だけからペニング電離の寄与を定量的に評価することはできないが、平均電子エネルギーの増加という測定結果と併せて考えれば、電子衝突電離と同等かあるいはそれ以上の寄与を果たしているといえる [21]。

### 3.6 結言

Ar 放電中で、Al を蒸発させる直流 Al-Ar 混合気体放電に対して、分光法及び静電プローブ法を適用して Al 原子密度、Ar 準安定原子密度、電子密度および電子エネル

ギー分布関数を測定し以下の結論を得た。

1. Ar 準安定原子密度は、陰極からの距離と Ar ガス圧に強く依存しガス圧上昇と共に増加し、200mTorr 程度で最大値  $1.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  となり、その後は逆に減少する事がわかった。これは、シース中の電界による電子の加速とガス圧上昇に伴う電子エネルギーの低下との兼ね合いによるものである。
2. Ar ガス圧が 20mTorr のとき、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  程度の Al 原子が混合すると、純 Ar 放電に比して電子エネルギーが低下すると共に電子密度が増加することがわかった。これは、Al-Ar 混合放電では Ar に比べて電離エネルギーが格段に低い Al によってプラズマ特性が決まるためである。
3. Ar ガス圧が 20mTorr のとき、Al のイオン化率として  $\sim 2\%$  を得た。これは、Al からの電子供給が支配的となることから、電子密度を Al イオン密度に等しいとして算出した値である。
4. Ar ガス圧が 140mTorr のとき、20mTorr の場合と対照的に Al が混合すると電子密度の増加と共に電子エネルギー分布に高エネルギーテイル成分が生じて平均電子エネルギーが増加した。電離レートを定量的に評価した結果、Ar 準安定原子によるペニング電離の寄与が現れることがわかった。PVD 法においてペニング効果を積極的に利用するためには、最適なガス圧を見出すことが必要であるといえる。

## 参考文献

- [1] D.M.Mattox, J.Vac.Sci.Technol. 10(1973)47.
- [2] T.Takagi, Thin Solid Films 92(1982)1.
- [3] Y.Murayama, Jpn.J.Appl.Phys.13, Suppl.2, Pt.1 (1974)459.
- [4] A.Shibata, K.Okimura, Y.Yamamoto and K.Matubara, Jpn.J.Appl.Phys. 32(1993)5666.
- [5] 沖村 邦雄, 柴田 明, 橘 邦英: 真空 36(1993)545.

- [6] J.J.Kim, *Opt. Quantum Electron* 23(1991)S469.
- [7] H.Komatsu, S.Kano, H.Takuma and T.Shimizu, *Jpn.J. Appl. Phys.* 31(1992)L280.
- [8] H.Hotop and A.Niehaus, *Z. Physik* 215(1968)395.
- [9] T.Fujii, T.Koyanagi, K.Morofuji and K.Matsubara, *Proc. 10th Symp. Plasma Processing*, p.71(1993).
- [10] W.L.Wiese, M.W.Smith and B.M.Miles, *Atomic Transition Probabilities, VolII, NSRDS-NBS 22*, Washington, D.C.(1969).
- [11] A.C.G.Mitchell and M.W.Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, London(1971).
- [12] K.Tachibana, H.Tadokoro, H.Harima and Y.Urano, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 15(1982)177.
- [13] A.H.Sato and M.A.Lieberman, *J. Appl. Phys.* 68(1990)6117.
- [14] S.Yagura, Y.Okuno, Y.Ohtsu and H.Fujita, *Jpn.J. Appl. Phys.* 31,(1992)1503.
- [15] 森崎 良彦, 大内 幹夫, 窪田 忠弘 : *電気学会論文誌* 112A(1992)840.
- [16] R.H.Huddleston and S.L.Leonard(eds), *Plasma Diagnostic Techniques*, Academic Press(1965).
- [17] 榊 守, 榊原 建樹 : *電気学会論文誌* 111A(1991)20.
- [18] F.Fujita and H.Yamazaki, *Jpn.J. Appl. Phys.* 29(1990)2139.
- [19] S.Sawada, Y.Sakai and H.Tagashira, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22(1989)282.
- [20] D.J.Wren and D.W.Setser, *J. Chem. Phys.* 74(1981)2331.
- [21] L.L.Shimon, E.I.Nepipov and I.P.Zapesochnyi, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 20(1975)434.
- [22] 沖村 邦雄, 前田直宏, 柴田 明 : *プラズマ・核融合学会誌* 70(1994)1109.