

パルススパッタ法で生成したプラズマの飛行時間法による イオン組成解析装置の開発

(東北大院理¹, (株)アヤボ²)

○田村哲郎¹, 小安喜一郎¹, 山本宏晃², 石原太樹², 塚本恵三^{1,2}, 美齊津文典¹

【序】 硬度や耐摩耗性に優れた機能性蒸着膜は、金属、半導体及びそれらの窒化物、酸化物などから構成され、表面保護や材質強化等の目的で産業部品に用いられている。そのような蒸着膜を生成する代表的手法の一つに、スパッタリング法がある。この手法は高エネルギーイオンをターゲット（膜形成材料）の表面に照射して、弾き出されたイオンを電圧印加した基板へ蒸着させるものである。また、弾き出された粒子を凝集させることによって、クラスターの生成も報告されている [1,2]。スパッタリング法の主な利点は、薄膜材料の種類を問わないことと、膜の密着力が良いことである。特に、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法（HIPIMS）は近年工業分野で注目を集めており、基礎研究も進められている [3,4]。この手法では、パルス状に高電圧を印加することによって低いデューティー比で、平均電力を抑えながらスパッタリングを行うことが可能である。そのため、ターゲットの加熱が抑制されてスパッタ源への影響が小さい。一方、瞬間的な高出力でスパッタリングを行うため、高密度プラズマの生成が可能であり、従来の RF もしくは DC マグネトロンスパッタリング法と比較して高いイオン化度が得られる [5]。このことから、HIPIMS を用いることによってより高品質の成膜が可能になると期待されている。また、多量のイオンを得られるので、電場・磁場による蒸着種の制御や膜組成の制御が可能である。

しかし、現在の成膜過程では、望む特性を持った薄膜の蒸着や性能の改良は経験的なものとなっている。そこで膜の物性を生成前の段階で直接制御し、合理的に機能性薄膜を生成することが望まれている。これを達成するためには、プラズマの解析が必要となる。プラズマ中に存在する粒子の種類、密度、エネルギー状態を知ることによって、反応過程、薄膜生成機構の解明に大きな手がかりが得られる。また、検出信号をフィードバックすることで、プラズマ状態の再現性や制御性を改善できる。

この目的で、発生したプラズマ中のイオン組成、エネルギー分布の解析 [6]、イオン種のスパッタ源からの距離依存性の検討 [7] もすでに行われている。本研究では、さらに詳細なプラズマ解析を進めるために、スパッタリングで生成するプラズマ中のイオン分布を観測し、蒸着した膜の物性との相関を明らかにすることを目的として、成膜とイオン分布測定を同時に行える装置を開発した。

一般にイオン組成は、発光分光もしくは四重極型質量分析計を用いて検出されるが、スパッタ源のパラメータ制御によるイオン組成の変化をショット毎に確認するためには、飛行時間型（TOF）質量分析計が有用である。そこで本研究では、HIPIMS によるスパッタ源と TOF 質量分析計を組合せた装置を開発して、発生したプラズマの

解析を行った。

【実験装置・方法】 自作の TOF 質量分析計にマグネトロンスパッタ源 (Gencoa 社) を組合せた装置を開発した (図 1)。スパッタ源には HIPIMS 用電源 (Hüttinger 社 Highpulse 4002) を用いて高電圧パルスを印加し、プラズマを発生させた。質量分析計は Wiley-McLaren 型の加速部にリフレクトロンを組合せることによって、質量分解能を向上させた。10 Hz で稼働させた HIPIMS からのスパッタのパルス放電と同期させてアパーチャからイオンを引き出すことによって、質量スペクトルを測定した。ターゲットをチタン (Ti) またはクロム (Cr)、スパッタガスをアルゴン (Ar)、窒化物膜生成を狙うときには反応性ガスに窒素 (N_2) を用いてスパッタリングを行った。

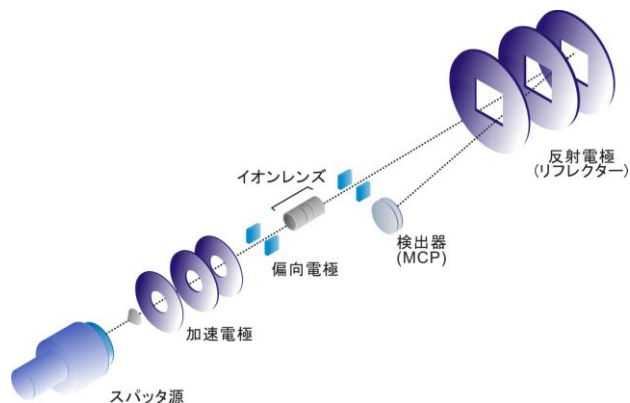


図 1. 装置図

【結果と考察】 初めに、ターゲットに Ti を用いて、放電からの時間遅延によるイオン組成の変化を測定した。放電開始直後は主に Ar^+ が観測され、その後は Ti^+ が多く観測された。また、 Ti^+/Ar^+ 比の最大値は 2 以上であった。これらの結果は既報 [6] と一致しており、装置が期待通りに機能することが確認できた。次に、本装置を用いて、窒化クロム成膜条件でのプラズマの質量スペクトルを測定した (図 2)。ショット毎のイオン分布を測定可能であるが、図は 100 秒間積算して得られたスペクトルである。この図から、特に一価イオン Cr^+ が生成し、他に Ar^+ 、二価イオン Cr^{2+} が観測されることがわかった。一方、窒化クロムイオンは観測されなかった。また、クラスターイオンも観測されなかった。蒸着膜を X 線回折法により解析したところ、膜の組成は CrN であることがわかった。図 2 の質量スペクトルで CrN^+ が観測されなかったことから、 CrN は基板上で生成し、蒸着すると考えられる。

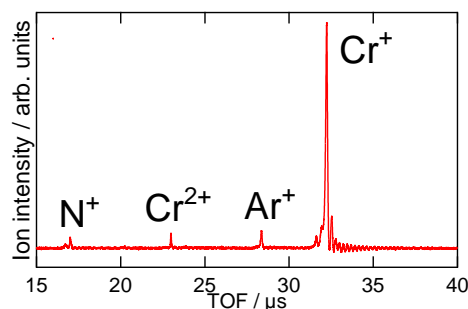


図 2. Cr ターゲットの HIPIMS によって生成されたイオンの質量スペクトル

【参考文献】

- [1] H. Haberland, M. Karrais, and M. Mall, *Z. Phys. D*, **1991**, 20, 413.
- [2] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and T. Kondow, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 124709.
- [3] W.-D. Münz, M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch, and K. Bewilogua, *J. Phys: Conf. Series*, **2008**, 100, 082001.
- [4] A. P. Ehasarian, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82, 1247.
- [5] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, *Surf. Coat. Technol.*, **2010**, 204, 1661.
- [6] J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson et al., *Thin Solid Films*, **2006**, 515, 1522.
- [7] A. P. Ehasarian, J. Andersson, and A. Anders, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2010**, 43, 275204.