4D03

パルスマグネトロンスパッタ法で発生したイオンと中性種の組成の時間変化とエネルギー分析

（東北大院理 [1]，東北大理 [2]，（株）アヤボ [3]）田村 哲郎 [1]，松崎 浩美 [2]，小安 喜一郎 [1]，山本 宏晃 [3]，石原 太樹 [3]，戸名 正英 [3]，塚本 恵三 [1,3]，美齊津 文典 [1]

Analysis of ions and neutral species generated by high power impulse magnetron sputtering

（Tohoku Univ.[1], Ayabo Corp.[2]） T. Tamura[1], H. Matsusaki[1], K. Koyasu[1], H. Yamamoto[2], D. Ishihara[2], M. Tona[2], K. Tsukamoto[1,2], and F. Misaizu[1]

【序】 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[1,2]。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。そして，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[3]。この高いイオン化度によって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。この HIPIMS の特徴を生かした成膜技術が工業的に利用されるようになった一方で，高密度プラズマ中で起こるスパッタ粒子のイオン化過程の動的機構は十分に解明されていない。そこで本研究では，スパッタ粒子のイオン化率やエネルギー分布の検討を目的として，HIPIMS から放出されたイオン種および中性種を飛行時間型（TOF）質量分析法により観測した。

【実験方法】 プラズマ中のイオンは，マグネトロンスパッタ源に反射型 TOF 質量分析計を組合せた装置を用いて観測した。ターゲット材料を Ti，スパッタガスを Ar としてスパッタリングを行った。スパッタ源には HIPIMS 用電源（Z-pulser 社 Axia 150）を使用してプラズマを発生させた。10 Hz で稼働させた HIPIMS によるパルス放電と同期させて，直径 0.1 mm のアパーチャーから質量分析計へとイオンを導入して，TOF スペクトルを測定した。中性種の観測には，加速領域に Nd:YAG レーザーの第九高調波（118 nm, 10.5 eV）を照射して，同様の測定を行った。

さらに，TOF 質量分析計の最初の加速電極に印加するパルス電圧のベース電圧を制御して阻止電場とすることにより，イオンのエネルギー分布を測定した。

【結果と考察】 電力投入後の Ar^+および Ti^+イオン，中性 Ti^0 の信号強度とスパッタ電流の時間変化を図 1 に示す。スパッタ源に電圧を印加してから 400 μs 程度の時間はイオンが観測されず，電流の立ち上がり直後に Ar^+が急激に増加した。その後スパッタ粒子である Ti^+と Ti^0 が検出され始めた。スパッタ過程では，金属ターゲットに印加したバイアス電圧によって加速された Ar^+がターゲットに衝突して中性金属原子が放出される。そして，この放出された中性原子がマグネトロンの磁場中に捕捉されている電子と相互作用してイオン化されると説明されており[4]，この過程が図 1 のイオン生成の時間遅延に反映されていると考えられる。

図1で得られたTi^0およびTi^+強度の時間変化を検討するために，まず Ti^0 の運動エネルギーを見積もった。電流の立ち上がりからの遅延時間を用いると，図1の条件では 0.08 eV であった。これは 600 K 程度の温度に相当している。HIPIMS で放出された Ti^+は，ターゲット近傍で 0–100 eV に及ぶエネルギー分布をもつと報告されており，これがスパッタ直後の Ti^0 のエネルギーを反映している[5]。これと比べて，今回得られた Ti^0 のエネルギーは非常に小さい値であった。すなわち，衝突によって急激にエネルギーが緩和することがわかる。

次に，加速領域での阻止電場を変化させて，我々の装置で生成するTi^+イオンのエネルギー分布を測定した（図2）。その結果，1.4 Pa で得られた分布が 0.5 Pa の分布よりも低エネルギー側にシフトすることがわかった。これは，スパッタで発生したTi^+が Ar 中で衝突を繰り返すことによって冷却されたことを示している。

さらに，いくつかの Ar 圧力条件で，Ti^+のエネルギー分布から平均エネルギーを求め，Ar 圧力に対してプロットした（図 3）。その結果，圧力の増加とともに Ti^+の平均運動エネルギーが減少した。これらの値は上述の文献[5]の結果に比べて十分に小さく，衝突緩和の影響が現れている。ただし我々の装置では，安定な HIPIMS 放電を維持した状態で 1.4 Pa まで Ar 圧力を上昇させることができたが，室温の Ar ガスとの十分な熱平衡に達するにはさらに高い圧力が必要と考えられる。また 1.4 Pa で得られた Ti^+の平均エネルギー1.2 eV は Ti^0 よりも高く，スパッタ過程でイオンが加速されたことを示唆している。今回の結果は，スパッタで放出された粒子がすぐに雰囲気ガスとの衝突で減速され，その過程でイオンが発生するという既報[6]の機構を支持している。

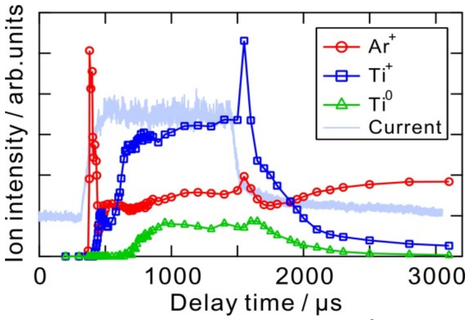

図1 電力投入後の Ar^+, Ti^+, Ti^0 の信号強度とスパッタ電流の時間変化（Ar 圧力: 0.7 Pa，スパッタ電圧: 290 V）

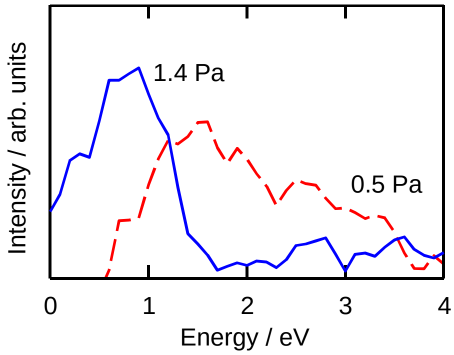

図 2 スパッタガス Ar 圧力 1.4 Pa および 0.5 Pa の Ti^+のエネルギー分布

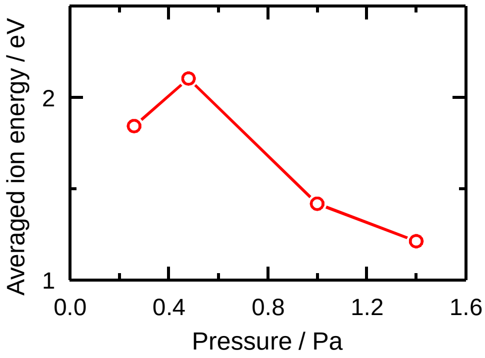

図 3 Ti^+の平均運動エネルギーの Ar 圧力依存性

【文献】
[1] W.-D. Münz, M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch, and K. Bewilogua, *J. Phys: Conf. Series*, **2008**, *100*, 082001.
[2] A. P. Ehiasarian, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, *82*, 1247.
[3] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, *Surf. Coat. Technol.*, **2010**, *204*, 1661.
[4] A. Hecimovic, K. Burcalova and A. P. Ehiasarian, *J. Phys. D*, **2008**, *41*, 095203.
[5] J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehiasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, and U. Helmersson, *Thin Solid Films*, **2006**, *515*, 1522.
[6] A. P. Ehiasarian, A. Vetushka, A. Hecimovic, and S. Konstantinidis, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*, 083305.