

マグネトロンスパッタ法における クラスター生成領域の発光スペクトル測定とその解析

九大院理

○河野 聖, 藤本 周平, 荒川 雅, 寺寄 亨

Measurement of photoemission spectra for analysis of cluster-growth region in the magnetron-sputtering source

○Satoshi Kono, Shuhei Fujimoto, Masashi Arakawa, Akira Terasaki
Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Cluster-growth condition in a magnetron-sputtering cluster source is investigated via photoemission spectra in the UV to near IR region, which are measured by adjusting He and Ar flow rates as well as a power of discharge. The emission spectrum consists of atomic lines of a target metal, which is Co in the present study, in addition to those of buffer He and sputter Ar gasses. The spectral lines are assigned by referring to the Atomic Spectra Database (NIST), which, in turn, enables us to simulate relative intensities of the emission lines and thus a profile of the spectrum. We will present a correlation between the amount of Co atoms sputtered and the cluster size produced as a function of Ar flow rate along with temperature estimation of the Co atoms.

【序】 金属クラスターの生成法の一つにマグネトロンスパッタ法がある。この方法では、放電で生じた Ar^+ を電場で加速して金属板に衝突させ、叩き出された金属原子やイオンを凝集させて金属クラスターを生成する。その際、金属原子や凝集セル中のガスの原子が放電領域中で電子励起状態となり、その失活に伴い発光する。このクラスター源では様々なサイズが生成されるが、その分布は生成条件によってある程度の調節が可能である。そこで本研究では、狙いとする特定のサイズのクラスターを効率よく生成する条件を見出すことを目的とし、放電領域の発光スペクトルを測定してクラスター生成領域の温度や粒子数など生成条件の解析を試みた。

【実験】 実験装置図をFig. 1に示す。スパッタガス (Ar) と緩衝ガス (He) を導入したクラスターイオン源で金属クラスターを生成した。本実験ではCoを金属ターゲットとした。液体窒素温度のHeガスで冷却後、四重極質量分析計に導き、サイズごとの電流量を計測して質量スペクトルを得た。放電領域からの発光はレンズで集光して光ファイバーに導入し、分光器でスペクトルを測定した。生成条件のパラメータとして、Ar流量、He流量、放電パワーを制御し、発光スペクトルの変化を観察した。以下、He流量を75 sccm、放電パワーは13 Wに固定し、Ar流量を20から100 sccmの範囲で調節した際の実験結果を報告する。

【結果】 Ar 流量 100 sccm の条件で測定した発光スペクトルを Fig. 2 に示す。クラスターイオン源に He を導入して現れた発光線は He に、ターゲットに Co を用いたときに特有の発光線は Co に、He を除

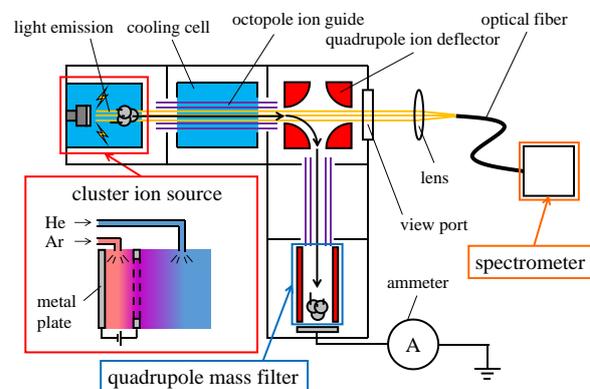


Fig. 1. Experimental setup.

いた発光線のうち、金属ターゲットの種類によらず共通に見られた発光線は Ar に由来すると考えられる。

Ar 流量を徐々に増やしながら Co 領域 (300–400 nm) の発光スペクトルを測定すると、ほぼ一定の強度比を保ったまま発光線の強度が増加した (Fig. 3)。一方、クラスターイオンの生成量を測定すると、Ar 流量の増加に伴い次第に大きなクラスターが生成した (Fig. 4)。

【スペクトルの帰属】 Fig. 2 の発光線を NIST のデータベース[1]と照合して帰属した。ほとんどの発光線は中性原子に帰属され、He 由来の発光線は励起エネルギー 23 eV 近傍の始状態からの遷移 ($1s2p \leftarrow 1s3d$)、Ar 由来のものは 13 eV 近傍からの遷移 ($3s^23p^54s \leftarrow 3s^23p^54p$)、300–400 nm 領域の Co 由来の発光線は 4 eV 近傍からの遷移 ($3p^63d^74s^2 \leftarrow 3p^63d^74s4p$ および $3p^63d^84s \leftarrow 3p^63d^84p$) に帰属された。400–500 nm の発光線は Co 由来と考えられるが、中性 Co 原子、 Co^+ イオンのデータベースには、観測された発光強度を有する該当遷移を見つけられなかった。

【解析方法】 発光線の強度 I は始状態 i にある原子の数密度 n_i とその遷移に対応する Einstein の A 係数 A の積に比例する ($I \propto An_i$)。各エネルギー準位の占有数がボルツマン分布に従うと仮定し、中性原子の総数、準位 i の統計的重みとエネルギー、ボルツマン定数、温度をそれぞれ n 、 g_i 、 E_i 、 k 、 T とすると、

$$n_i = n g_i \exp(-E_i / kT) / \sum_j g_j \exp(-E_j / kT)$$

から、発光線の強度が求められる。以上の手順で計算した発光線の強度を基に理論的に予想される発光スペクトルの形状を描き、実験で得られたスペクトルと比較した。

【考察】 Fig. 3 に示すように、Ar 流量を増加させると Co の発光強度はピークの強度比を保ったまま次第に増加するが、60 sccm を境に一定となった。一方、Fig. 4 から Ar 流量が 60 sccm を越えるとクラスター形成が起きることがわかる。これらと比較すると、Ar の増加に伴いスパッタで生成する Co 原子の密度が増えるが、60 sccm 以上ではクラスター形成のために Co 原子が消費されるものと考えられる。また、Co 原子の発光スペクトルの形状を温度を変えて計算し (Fig. 5)、測定結果と比較したところ、Fig. 3 のいずれの発光スペクトルも 2,000 K の計算結果でよく再現された。このことから、放電パワーを一定に保った条件では、Ar 流量によらず Co の温度はほぼ一定だったと推定される。

【参考文献】

[1] NIST. Atomic Spectra Database. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (accessed July. 18, 2018)

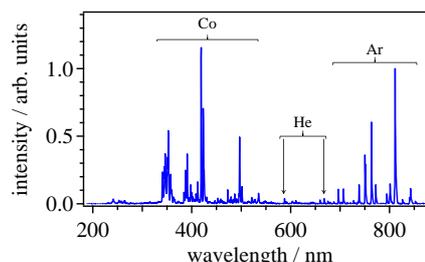


Fig. 2. An emission spectrum from the cluster ion source, upon Co sputtering.

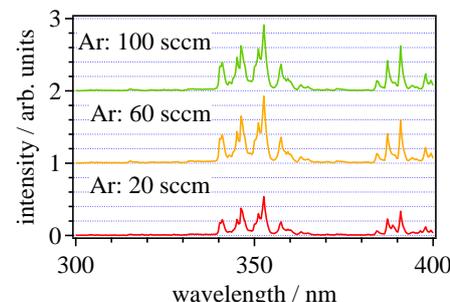


Fig. 3. Emission spectra of Co atom as a function of Ar flow rate.

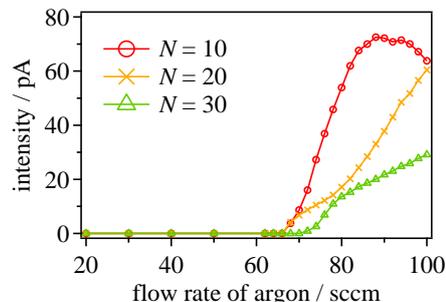


Fig. 4. Ion current of CoN^+ as a function of Ar flow rate.

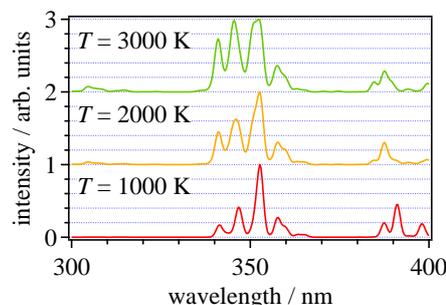


Fig. 5. Emission spectra of Co atom simulated at several temperatures. Each spectral line is assumed to be a Gaussian profile with 0.9 nm FWHM.