

# スパッタ製膜プロセスにおけるプラズマ電位の計測・制御と 薄膜構造への効果

Measurement and control of plasma potential in sputter  
deposition process for structure modification of deposited films

中野 武雄\*、馬橋琢哉、馬場 茂

Takeo NAKANO, Takuya UMAHASHI and Shigeru BABA

成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科

Dept. of Materials and Life Science, SEIKEI Univ.

## 1 はじめに

### 1.1 スパッタ膜の構造と入射・堆積粒子のエネルギー

マグネトロンスパッタ法の発明によって、スパッタ製膜は産業的に広く利用されるようになった [1, 2]。真空蒸着法に比べ、スパッタ法で得られた薄膜は緻密性・密着性に優れ、特に製膜時の圧力を 1 Pa 以下程度と低く保った場合には、低温でも良好な膜が得られることが多い。この理由は、ターゲットからスパッタ粒子が放出される際、1 ~ 10 eV 程度の大きな運動エネルギーを持つ [3] ためと理解される。低圧であれば、粒子は雰囲気ガスとあまり衝突しないので、粒子は初期のエネルギーを失うことなく成長中の膜に突入する。このような高エネルギーの粒子が、堆積粒子の拡散を促進したり、反跳打込みを発生させるなどして膜を緻密化するのである [4, 5]。これは Thornton によって、基板温度と製膜時圧力とを 2 軸とするゾーンモデルにまとめられた [6]。

その後 1990 年代に入ると、イオン化スパッタ (Ionized Physical Vapor Deposition: IPVD) と呼ばれる手法が開発された [7]。IPVD では、通常はほとんどが中性粒子であるスパッタ粒子をイオン化し、粒子を電場・電位差によって制御する。スパッタ粒子のイオン化には、粒子が通過するプラズマ空間の電子密度を向上させることが最も効果的であるとされる。これは交流電磁界によるプラズマ加熱機構を追加した RF 支援/マイクロ波支援スパッタや、極短パルス放電を利用する HPPMS/HiPIMS (次節参照) などで実現されている。

当初 IPVD は、ビアやトレンチといった微細構造を持つ基板への埋め込み・側壁堆積を主な動機として開発された [8]。基板に負バイアスを印加すると、プラズマ空間と基板との間に電位差が生じる。これを利用すれば、正イオンが基板に入射する際の法線方向の速度成分を大きくでき、構造の底部へ粒子が届きやすくなる。また粒子エネルギーの増加によって付着膜の再スパッタが発生し、構造内部での void の発生を抑制できる。

粒子エネルギーの変化は、薄膜そのものの構造にも大きく影響を与える。基板に負の電位を加えた場合に薄膜の構造が変化することは、IPVD のみならず、さまざまなプラズマ製膜プロセスにおいて良く知られている。(例えば [9] の 6.6 節)。Anders は、Thornton のモデルにおける圧力軸を、入射粒子エネルギーで置き換えたゾーンモデルを提唱した [10]。低基板温度・低粒子エネルギーから高温・高エネルギーの側に向かって、射影効果によって多くの間隙を含む Zone 1、緻密な繊維状の Zone T、柱状に結晶化した Zone 2、バルク再結晶を含む Zone 3 の膜が得られ

\* 〒 180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1, E-mail: nakano@st.seikei.ac.jp

るとされる。特に、粒子のエネルギーを高めれば、薄膜材料の融点  $T_m$  (絶対温度) の 0.2 倍程度の温度でも Zone T の構造が得られるとされ、これはプラスチックなどの低融点基板にも、高融点材料の緻密な膜を形成できることを意味する。これはガスバリア膜を初めとする様々なアプリケーションに有利であり、粒子エネルギーを制御可能な (かつできうるならば簡便な) 薄膜堆積法は、大きな潜在的需要を持つものと考えられる。

## 1.2 大電力パルススパッタ

大電力パルススパッタは IPVD の一種で、数 % 程度と非常に小さな duty 比のパルス電力を、数 10 Hz ~ 1 kHz 程度の比較的低い周波数でターゲットに印加する手法である [11, 12]。これによって、瞬間的には数 kW/cm<sup>2</sup> に及び電力をターゲットに印加し、IPVD に必要な高密度プラズマを形成する。このとき、時間平均電力は低く抑えることができるので、ターゲットへの過大な熱負荷を避けることができる。

本手法は 1999 年に Kouznetsov らによって初めて提案された [13]。真空装置内部の構成は通常のマグネトロンスパッタと同じで、電源のみを変更すれば良いという簡便さもあって、以降研究者の数を増加させてきた [14]。この手法は High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS)、High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) などと呼ばれる。歴史的には両者に特段の区別はなかったようだが、最近では HPPMS の中でも特に最大電力密度の大きなものに限って HiPIMS と呼ぼうという提案もあり [15]、一部には浸透しつつあるようである。

HPPMS によって得られた膜の構造に関する報告としては、先の Kouznetsov らの結果のほか、Alami らによる例がある [16]。彼らは幅 1 cm、深さ 2 cm の溝へ Ta 膜を形成し、dc スパッタ (dcMS) で見られた Zone 1 に特徴的な空隙の多い断面構造が、HPPMS ではより緻密な構造に変化することを示した。また Samuelsson らは 8 種類の金属に対して dcMS と HPPMS での製膜を行い、RBS で膜の密度を評価して、多くの元素で HPPMS 膜の密度が高いという結果を得ている [17]。これらの結果は、イオン化粒子が基板近傍のプラズマシースでエネルギーを得て入射したため、と理解できる。なお IPVD においては、イオン化率が高いために、基板が接地極 (陽極) である場合にも粒子エネルギー上昇による効果が見られる。陽極が接地電位の場合、プラズマ電位は電子温度の数倍程度の値を持つから、プラズマ - 基板間の電位差によって加速されたイオンは中性粒子よりもずっと大きなエネルギーを持って入射する。

## 1.3 スパッタプラズマの電位制御

我々は、スパッタ (IPVD) におけるイオン入射エネルギーの制御に、「プラズマ電位を 0 V (接地電位)・基板に負バイアスを印加」という従来の手法ではなく、「プラズマ電位を正 & 基板は接地電位」とするアプローチを試みている。これが可能であれば、基板の電氣的絶縁が不要になるので、基板加熱・冷却機構の設計が簡単になるし、ロールコーターなどへの対応も容易である。

具体的には、接地電位に比べて高い電位を持つ電極をプラズマに接触させることで、プラズマ電位を上昇させることが可能であることを実験的に示した。ひとつめの手法としては、パルス放電の、パルスオフ期間のターゲット電位を正に設定することで、パルスオンの期間に形成された高密度プラズマのアフターグロー領域における電位を上昇させた。また別の手法として、スパッタガンのカソード・アノードにもうひとつ電極を加えて 3 極構造とし、この追加電極への電圧印加を通してプラズマ電位を上昇させることを試みた。

実際に薄膜を作製したところ、いずれの手法においても薄膜の構造に明確な変化が確認できた。粒子のイオン化が促進された HPPMS において、この変化はより顕著であった。本稿では、これまでの実験結果を示すとともに、プラズマ電位が変化する機構について考察したい。

## 2 パルスオフ期間のターゲット電位を用いたプラズマ電位の制御

パルススパッタにおいては、パルス周波数と duty 比、またパルスオンのときの電圧（電力）が基本的な実験パラメータとなるが、パルスがオフの期間のターゲット電位も興味深い影響を持つ。HPPMS/HiPIMS においては、パルスオフ期間にターゲットに負の電圧を印加しておき、オフ期間にも小さな放電を維持しておく、という例が報告されていた [18,19]。これによってパルス放電が維持されやすくなると共に、パルスオン電圧印加後の速やかなプラズマ形成が可能となり、さらなるパルスの短期化による高密度化や、アーク抑制などが実現できるとされた。

一方、HPPMS より高い周波数（数 kHz 以上）を用いるパルススパッタでは、反応性スパッタにおいてターゲット表面に形成される絶縁層の帯電緩和のため、オフ期のターゲット電位を正にすることが良く行われていた [20]。このとき、オフ期のターゲット電位につれて、基板に入射するイオンのエネルギーが増加する現象が見られ、これはプラズマ電位の上昇によるものと議論された [21]。

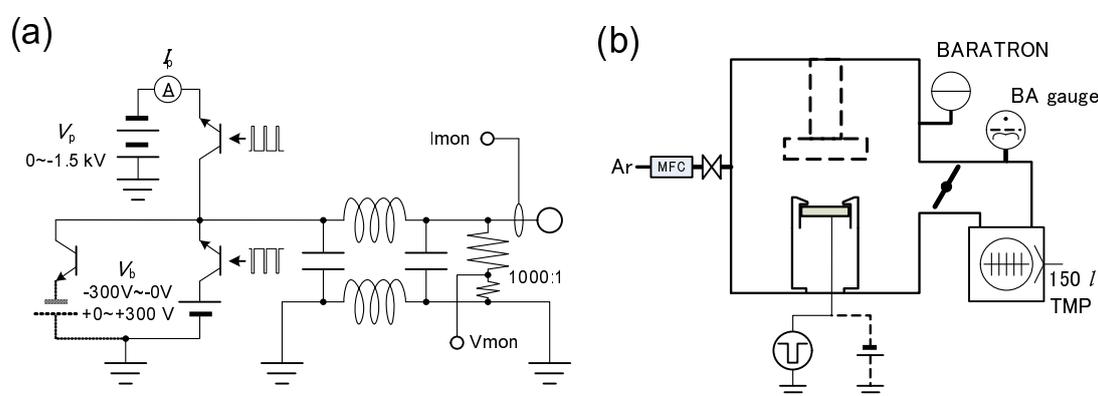


図 1: 実験装置：(a) パルス電源回路、(b) スパッタ製膜装置

我々が開発・作製し、実験に用いているパルス電源の回路図を図 1 (a) に示す。これは 2 つの IGBT スイッチによって、オン/オフのターゲット電位を独立に制御できる構成になっている。これを同図 (b) のようなスパッタ装置に接続し、実験を行った。装置は直径 20 cm、高さ 21 cm の円筒形で、ターボポンプによって  $10^{-5}$  Pa 台に排気してから実験を行っている。また比較実験のために DC 電源（Advanced Energy, MDX-1.5k）による放電・製膜実験も行っている。

この装置を用いて、まずオフ期のターゲット電位が、パルス電圧印加後のプラズマ形成に及ぼす影響を調べた [22]。図 2 はその一例で、Ti ターゲットに対して圧力 0.6 Pa、パルスの繰り返し周波数を 200 Hz、duty 比を 10%、パルスオン時のターゲット電圧 ( $V_p$ ) を  $-500$  V とし、パルスオン以降の電流波形を見たものである。電流の立ち上がりには遅延が見られ、オフ期の電位 ( $V_b$ ) を変化させるとこの遅延時間に変化が見られた。

負に大きな電位 ( $V_b = -260$  V) を加えると遅延は小さいが、この値を  $-250$  V に下げると明瞭な遅延が見られるようになった。DC 電源で計測したところ、この境界となる電圧は 0.6 Pa での放電維持電圧に等しかった。つまり  $V_b = -260$  V ではオフ期にも放電が維持されており、これがパルス電圧印加後の速やかな放電形成に繋がったものと理解できる。

一方、放電維持電圧以下のオフ期電位では、0 V の場合に比べても遅延が大きかった。放電の維持は、ターゲットにイオンが入射したとき発生する二次電子が電場によって加速され、中性ガスを電離することによってなされる [23]。この効果はターゲット - アノード間の電位が大きいほど大きいですが、一方この電位差は、プラズマ散逸を高速化することにもなる。今回の実験結果は、放電維持電圧以下の電位においては、後者の影響がより大きいことを示している。

さらにオフ期電位の極性を正にすると、ただか +10 V 程度でも極端に遅延が大きくなった。これは先の議論における放電維持の機構が働かず、電位差による散逸の高速化だけが作用したためであろう。またプラズマに密に接触しているターゲットが電子吸収電極となったことで、プラズマ散逸がより速やかに生じた効果もあるかもしれない。以上の傾向は 0.6 ~ 5 Pa の圧力範囲で同様であった。

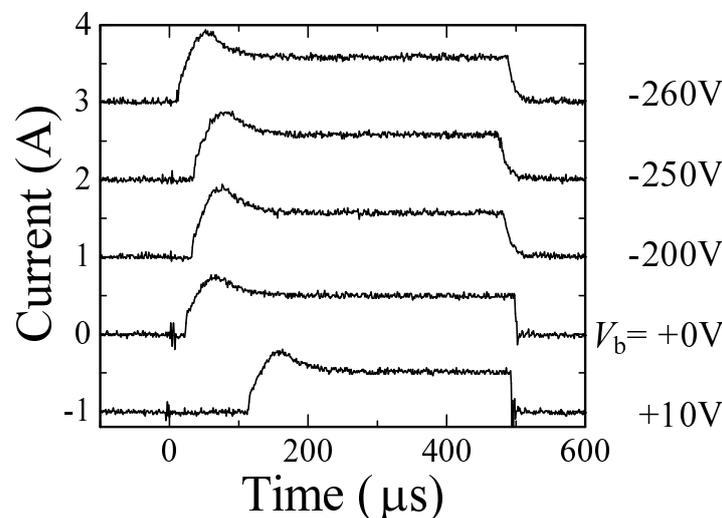


図 2: 放電電流の立ち上がり遅延のオフ期ターゲット電位依存性

アフターグローのプラズマが正電位のターゲットに接触すると、プラズマはその電位によって生じる電場を遮蔽しようとして電荷を移動させる。このときプラズマ中の電子・正イオンの質量の違いから、ほぼ電子のみが移動するため、プラズマ自身の電位が上昇することになる。よって、プラズマ中のイオンは接地電位においた基板に、電位差からエネルギーを受けとって入射するはずなので、膜構造への効果が生じると考えた。

この仮説を検証するために、ラングミュアプローブによるプラズマ計測と、実際の薄膜堆積とを行った [24]。このときの実験は Cu ターゲットを用いて行った。アルゴン圧力は 1 ~ 5 Pa、パルスの繰り返し周波数は 200 Hz に固定、duty 比は 5 ~ 20 % として放電させた。放電の電流・電圧波形をモニタし、オフ期も含む時間平均電力が 100 W となるようにオン期の電圧 ( $V_p$ ) を調整した。

プローブ測定は、Scientific systems 社の SmartProbe によって行った。本装置には外部トリガに内部遅延を加えてゲート測定する機能があり、パルス電圧オン以降のプローブ I-V 特性を記録することが可能になっている。プローブには直径 0.38 mm、長さ 1 cm のタングステン線を用い、ターゲットの中心軸に平行に置いた。プローブ先端からターゲット面までの距離は 5 cm とした。

図 3 に、時間分解プローブ測定の結果を示す。このときの放電条件は周波数 200 Hz、duty 比 10 % である。すなわち 500  $\mu$ s がパルスオン期の終わりとなる。図 3 (a) は、圧力 3 Pa、オフ期電圧  $V_b$  を +40 V としたときの、各時間におけるプローブの I-V 特性である。プローブ電流は、電圧とともに指数関数的に増加する遷移領域を経て飽和領域に達するが、この両領域の交点におけるプローブ電圧がプラズマ電位に対応する。またこの交点における電流は、遷移領域の指数関数的増加から決まる電子温度とともに、空間の電子密度を与える [23, 25]。

I-V 特性の時間変化を見ると、まずオン期のうちは数 V であったプラズマ電位が、オフ期に入った直後の 525  $\mu$ s に大きく上昇したことがわかる。その後プラズマ電位は一定に保たれたまま、時間経過と共に飽和電流 (電子密度) が徐々に低下した。これはプラズマが周囲の壁に散逸した結果であろう。さらに 900  $\mu$ s において、プラズマ電位は下降を始めた。これは密度の低下したプラ

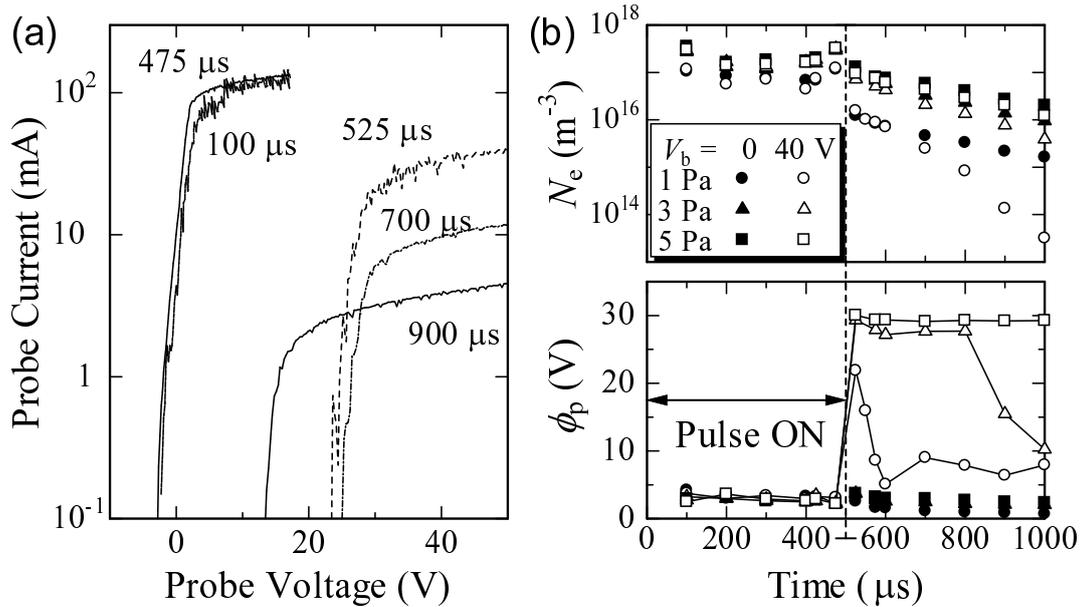


図 3: (a) 3 Pa  $V_b = +40V$  におけるラングミュアプローブの IV 特性の時間変化 (b) 電子密度・プラズマ電位のパルスオン開始以降の時間依存性

ズマが、遮蔽効果を失ったためであると考えられる。

図 3 (b) は、1, 3, 5 Pa 各圧力において、 $V_b$  が 0 V のときと +40 V のときの電子密度・プラズマ電位の時間変化をまとめた結果である。パルスオン期 ( $\sim 500\mu\text{s}$  まで) の密度・プラズマ電位には  $V_b$  による違いは見られなかった。印加したパルス電力が大きく、計測の開始を電圧印加後 100  $\mu\text{s}$  から始めていることもあって、プラズマの立ち上がりにも明確な違いは見られなかった。

パルスオフ期になると、電子密度は時間経過とともに指数関数的に減衰した。この減衰は圧力が低いほど速かった。これは両極性拡散係数  $D_a$  が

$$D_a \approx \frac{kT_e \lambda_i}{m_i \bar{v}_i} \quad (1)$$

(ただし  $k$  はボルツマン定数、 $T_e$  は電子温度、 $m_i$ ,  $\bar{v}_i$ ,  $\lambda_i$  はそれぞれイオンの質量、平均熱速度、平均自由行程) で与えられる [23, 26] ことより、圧力の低下に伴ってイオンの平均自由行程が長くなり、 $D_a$  の増加につながったものと理解できる。

オフ期のアフターグロープラズマにおけるプラズマ電位  $\phi_p$  には、 $V_b$  による明らかな違いが見られた。 $V_b = 0$  の場合には、 $\phi_p$  はオン・オフ期を通じて数 V 程度に留まったが、 $V_b$  を +40 V とすると  $\phi_p$  は最大 30 V 程度まで上昇した。この電位が上昇する期間は、1 Pa ではパルスオフ後 100  $\mu\text{s}$  程度とごく短かかった一方で、3 Pa では 300  $\mu\text{s}$ 、5 Pa の場合はおよそ 1.2 ms 程度 (図中には示していない) と、圧力上昇に伴って長くなった。これは密度の減衰の遅さと対応し、この電位上昇がプラズマによるターゲット電位の遮蔽で生じていることを示唆している。

再び電子密度の減衰に注目し、同じ圧力での  $V_b$  依存性を見ると、 $V_b = +40$  V の減衰は  $V_b = 0$  のときに比べてより高速であった。これはプラズマ電位が上昇し、接地電位付近でのシースが厚くなって実効的な面積が増えたため、あるいはプラズマがターゲットのオフ期電位による外部電場を遮蔽しきれなくなって、空間内の荷電粒子の拡散がより急速なモードに変化したためと考えられる。

実際に Cu 薄膜を堆積させた結果を図 4 に示す。基板には HF 処理した低抵抗率の n 型 Si を用いた。基板は水冷した銅ブロックのホルダにアルミホイルを挟んで密着させ、十分な熱伝導率

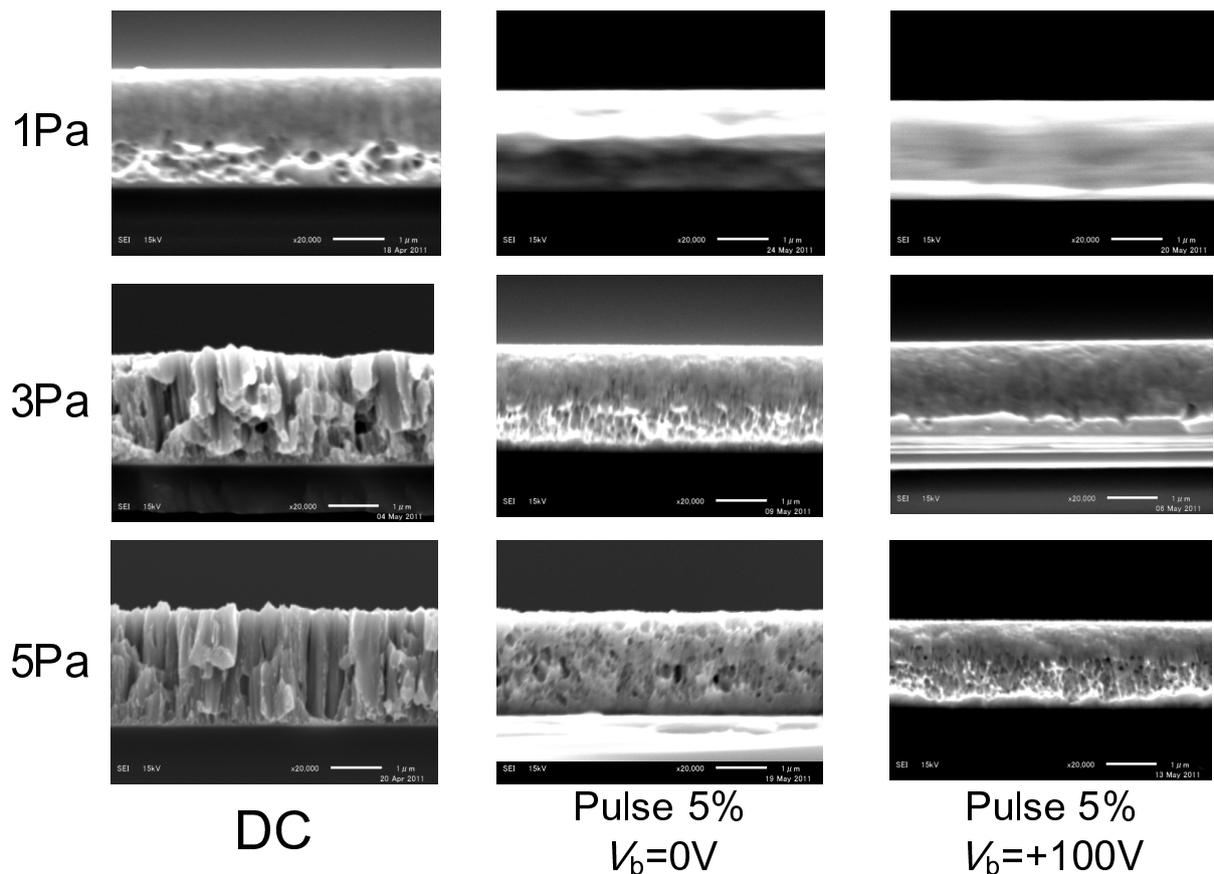


図 4:  $V_b$  を変えて製膜した Cu 膜の断面 SEM 写真 [24]

をとった。ターゲットと基板間の距離は 5 cm とした。製膜に先立って、水晶振動子型膜厚モニタ (QCM) を基板位置に置き、各条件での成膜速度を測定した。DC と HPPMS とでは成膜速度の電力依存性が異なったが、ここで用いた平均電力 100 W の条件においては、速度はほぼ同じ値となった。ここでは、いずれの圧力でも 15 分間の製膜を行った。

製膜後に基板を取り出して劈開し、断面を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-6510) で観察した。各図中、右下のスケールが 1  $\mu m$  を示す。いずれも時間平均電力は 100 W、HPPMS による製膜では duty 比を 5% とし、ここでは  $V_b$  が 0 のときと +100 V のときの結果を示した。なおこれらの図においては、構造が緻密な膜では基板からの劈開切断の際に膜の延性が強く出て、Cu 膜が引き千切られるような破断様式が生じた場合がある。このため、実際の膜の内部構造とはそのまま対応していない場合がある。

DC で作製した膜の構造は、1.1 節で述べた Thontton の Zone モデルに対応していた。高圧力の 5 Pa では空隙の多い独立した柱からなる構造をとり、1 Pa になると空隙の少ない、延性を示す膜となった。一方 HPPMS で作製した膜は、5 Pa の高圧力においても空隙が潰れており、より緻密な構造が形成されていた。また  $V_b$  を +100 V にすると、各圧力でそれぞれより緻密な膜構造を示唆する結果となった。

圧力 5 Pa では、Cu 原子はほとんど雰囲気的气体と同様な速度にまで減速されている (熱化している) と考えられる [27,28]。これはエネルギーにすると 0.1 eV 以下の程度である。プローブ測定の結果から、 $V_b = 0$  の HPPMS においてもプラズマ電位は数 V の大きさとなっていたから、イオン化率の高い HPPMS では、堆積する Cu 原子/イオンの平均エネルギーは DC に比べて大きいはずである。また  $V_b = +100 V$  の場合には、アフターグロー期にプラズマから基板へ入射す

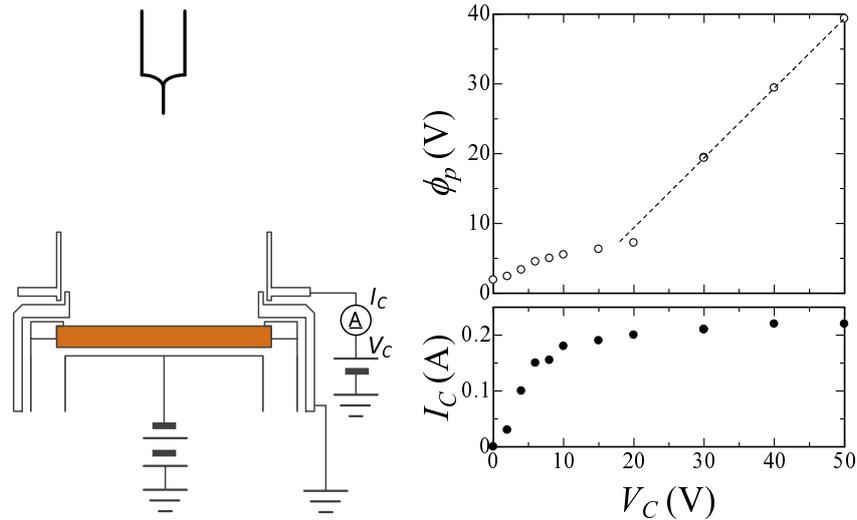


図 5: 第 3 電極を挿入したスパッタプラズマの DC 放電におけるプローブ計測

るイオンはより大きなエネルギーを持つものと考えられ、Anders のモデル [10] に対応して緻密な膜構造をもたらしたものと考えられる。

### 3 追加電極を用いたプラズマ電位の制御

前節で述べたオフ期のターゲット電位を利用する方法は、電源のみの交換で効果を見込めるメリットはあるが、オフ期電位を 100 V と相当高い電位にしても、膜構造への効果は限定的だった。これはパルスオン期にターゲットから放出されてイオン化したスパッタ粒子の多くが、オン期のうち基板に到着してしまい、オフ期に上昇したプラズマ電位の効果を受けにくかったためと考えられている。パルス幅を調整して粒子輸送のタイミングと同期させることも不可能ではないだろうが、粒子輸送は材料やガス圧力などによって異なるし、パルス幅は放電形成にも影響するので、条件ごとに最適なタイミングを調整するのは手間が大きい。

プラズマ電位の上昇は、プラズマに接触した電位の高い電極によってもたらされると考えられる。よってターゲットとは別の電極をプラズマに接触させ、これに正の電位を加えれば、パルスオン期にもプラズマ電位を上昇させることが可能ではないかと考えた。スパッタ装置に同様な電極追加を行った例としては、Jung らによる報告 [29] がある。彼らは DC 放電のスパッタガンと基板の間に 2 枚のグリッドを追加して、ターゲット側を正の電位に、基板側を接地電位に設定した。ターゲット側の電位を 0 V から +100 V に変えることで、堆積した Ti 膜の構造が Zone I から Zone T 様へ変化することを確認している。彼らは 2 枚の電極によるイオンの引出し効果も重要な役割を果たすとしているが、基板が接地電位であれば 2 枚目の電極は不要であろうと我々は考えた。

そこで図 5 左のように、スパッタガンのアノードキャップの上部に煙突のような形状の電極を追加し、ここに電圧  $V_C$  を印加した。まず DC 電源を放電電流一定モードで運転し、 $V_C$  を変えながらプラズマ電位  $\phi_p$  を計測した。電流は  $V_C = 0$  のときに電力が 100 W となる値 ( $\sim 0.22$  A) とした。なおこのとき、ターゲット電源の電圧出力値は  $V_C$  の増加につれて徐々に減少し、両者の (絶対値の) 和はほぼ一定となった。

図 5 の右のグラフは、プローブで計測したプラズマ電位  $\phi_p$  と、煙突電極に流れた電流  $I_C$  との  $V_C$  依存性である。 $V_C < +20$  V では、 $I_C$  は上昇しつつも DC 電源の出力電流値よりも小さい値

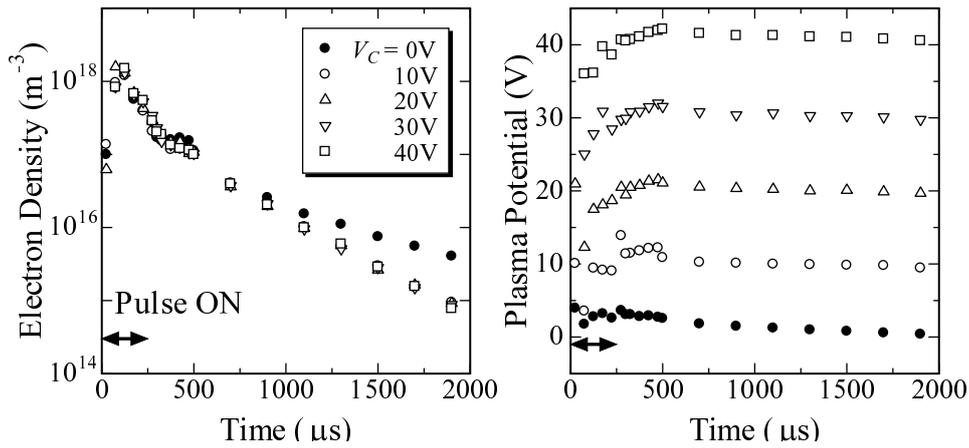


図 6: 第 3 電極を挿入した構成における HPPMS プラズマのプロブ計測結果

に留まった。このとき  $\phi_p$  の上昇も線形ではなかった。一方  $V_C > +20$  V になると、 $I_C$  は飽和して電源の出力電流と等しくなった。これは、この煙突電極が放電の陽極となったことを意味している。この領域では、 $\phi_p$  は  $V_C$  に対して傾き 1 の直線的に増加した。すなわち、このときプラズマ電位は陽極となった煙突電極の電位につれて上昇したことになる。

プラズマの電位が、接触する電極のうち最も高い電位前後にまで上昇する効果は、例えば Smith の教科書 [30] では「電子がその電極に流れ込み、プラズマがチャージアップするため」と説明されている (p.465)。これは直流放電において、プラズマを出入りする電流 [23, 26] から理解できる。プラズマ電位  $\phi_p$  より十分負の電極にはイオン電流のみが流入し、この電流密度はボーム条件から決まる

$$j_i = 0.605en_p\sqrt{kT_e/m_i} \quad (2)$$

となつて、プラズマ - 電極間の電位差によらない (ここで  $e$  は素電荷、 $n_p$  はプラズマ密度)。一方プラズマ電位に近い電位  $V_W$  を持つ電極への電流は、電子によるものが優勢となる。これは電子にボルツマン型のエネルギー分布を仮定すれば

$$j_e = -e\frac{1}{4}n_p\left(\frac{8kT_e}{\pi m_e}\right)^{1/2}\exp\left(\frac{-e(\phi_p - V_W)}{kT_e}\right) \quad (3)$$

で与えられる ( $m_e$  は電子の質量)。この値は  $\phi_p \approx V_W$  においてはイオン電流密度よりも遥かに大きい。よって高い電位の電極面積が非常に小さな場合を除き、プラズマに出入りする電流が保存されるためには、プラズマの電位は  $V_W$  を越える値にまで上昇することになる。ただし以上はプラズマ密度が一様な場合で、今回図 5 (b) のように  $\phi_p < V_C$  となる結果が得られたのは、煙突電極付近のプラズマ密度が低かったためと考えている。

図 5 と同じ構成で、ターゲットに接続する電源をパルス電源に変更し、アルゴン圧力 5 Pa において周波数 200 Hz、duty 比 5 % の条件で放電を行なった。このときパルス電源のオフ期電圧  $V_b$  は +0 V とした。また  $V_C$  を印加すると、プラズマに供給される総電力が変化するので、ここではパルス電源のスイッチ手前における電流 (図 1 の  $I_p$ ) が一定となるように、パルス電源側の出力も調整した。

この測定結果を図 6 に示した。同図左が電子密度、右がプラズマ電位の時間変化で、250  $\mu$ s までがパルスオン期間、それ以降がパルスオフのアフターグロー期間である。図 3 (b) の結果と比べると、パルスオン時でもプラズマ電位が明らかに上昇していることがわかる。電子密度は、およそ 100  $\mu$ s で最大値となる  $1.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  を取り、パルスオフ後には指数関数的な減衰を示した。興味深いことに、 $V_C = 0$  のときのみ減衰は緩やかで、それ以外の正の  $V_C$  を印加した場合の

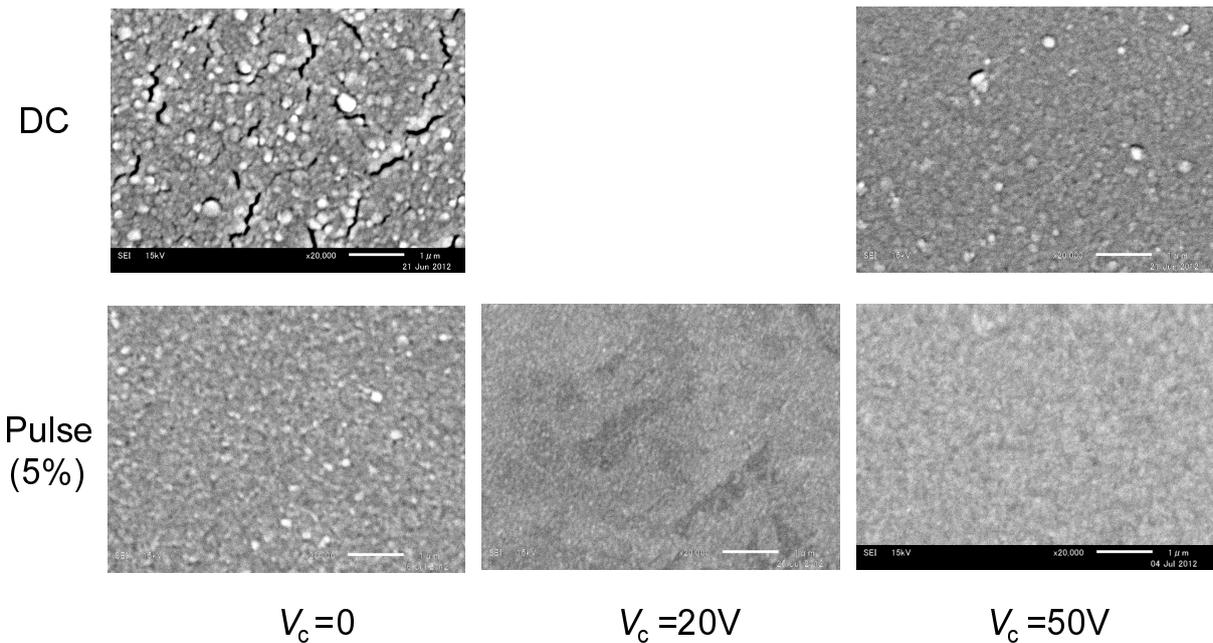


図 7:  $V_c$  を変えて作製した Cu 膜の表面 SEM 像 (5 Pa)

電子密度の減衰はほぼ同様であった。これは、 $V_c = 0$  の場合はプラズマに接触するすべての電極が等しく接地電位なので、両極性拡散およびシースを通したイオンの壁への流入のみがプラズマ減衰の要因となるのに対し、 $V_c > 0$  のときは煙突電極への電子拡散も減衰に寄与するためだと考えている。イオンの散逸は（遮蔽が有効であれば）前述の通りプラズマと壁間の電位差に依存しないので、正の  $V_c$  の大小は減衰の速さには影響しないのであろう。

これまで述べてきたような放電条件で、実際に Cu 膜を堆積させた結果を図 7 に示す。これらは SEM の平面図で、図 4 と同じく右下のスケールが  $1 \mu\text{m}$  を示す。上段は DC での結果、下段が duty 比 5% の HPPMS における結果である。電力は上述のプロブ測定のと看同様に調整した。このとき製膜に先立って QCM で計測した成膜速度は、いずれの条件でも  $2 \text{ nm/s}$  でほぼ一定となった。堆積時間は  $18 \text{ min}$  とした。

$V_c = 0$  における通常の DC 製膜では、膜の表面にヒビが観察され、射影効果によって生じる Zone I の構造となっていることが示唆される。DC でも  $V_c$  を  $50 \text{ V}$  とすると、平面の平坦性が大きく改善されていることがわかる。これはプラズマ電位の上昇が、放電プラズマ中の正イオンのエネルギーを増した結果であると考えている。 $V_c$  の効果は HPPMS の場合により顕著で、 $+20 \text{ V}$  でも SEM 画像ではほぼ完全に平坦な像となった。オフ期電位  $V_b$  を  $+100 \text{ V}$  にまで変化させた図 4 の結果と比べると、たかだか  $+20 \text{ V}$  で顕著な平坦性の改善が見られた今回の結果は、オン期のプラズマ電位の上昇が、入射イオンの（オン・オフ期を通した）平均エネルギーの増加に大きく寄与していることを示している。

なお、今回の実験ではカソード・アノードからなるスパッタガンに電極を追加する構成としたが、スパッタガンのアノードを容器の接地電位から浮かし、これに電位を印加することでも同様の効果を得ることが可能ではないかと考えている。この方が装置構成として簡単になるし、スパッタガン近傍に接地電極がなくなるので、電場分布が一定となり、実験解析にも好都合であらう。

## 4 おわりに

プラズマ電位を正に上昇させることで、プラズマ中の正イオンの接地基板に対する入射エネルギーを増加させ、薄膜構造を変化させる試みについて述べた。パルス放電におけるオフ期間の電圧の調整、あるいは追加電極の挿入によって実際にプラズマ電位が上昇し、堆積される薄膜の構造に明らかな変化が観察された。イオン化率の高い HPPMS において、この効果はより顕著であった。スパッタ製膜においては、プラズマはターゲットを叩く正イオンのソースとしての役割のみを意識されがちであるが、プラズマを通して堆積される薄膜構造を変化させることもできる。これは望む薄膜を得るためのレシピの一つとして、色々な場面に適用可能であろうと考える。

## 謝辞

本研究の一部は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成 20 年度～平成 24 年度）および科学研究費補助金（基盤研究 (C) No.24560063）による助成を受けて行われた。

## 参考文献

- [1] P. J. Kelly and R. D. Arnell: *Vacuum* **56** (2000) 159.
- [2] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl and R. Bandorf: *Vacuum* **84** (2010) 1354.
- [3] Eds. R. Behrisch and W. Eckstein: *Sputtering by Particle Bombardment: experiments and computer calculations from threshold to MeV energies* (Springer, Berlin, 2007).
- [4] D. M. Mattox: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 1105.
- [5] S. M. Rossnagel and J. J. Cuomo: *Thin Solid Films* **171** (1989) 143.
- [6] J. A. Thornton: *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 3059.
- [7] Ed. J. A. Hopwood: *Ionized Physical Vapor Deposition* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [8] S. M. Rossnagel: *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** (1998) 2585.
- [9] Ed. P. M. Martin: *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (Elsevier Inc., Oxford, 2010) 3rd ed.
- [10] A. Anders: *Thin Solid Films* **518** (2010) 4087.
- [11] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin and U. Helmersson: *J. Vac. Sci. Technol. A* **30** (2012) 030801.
- [12] D. Lundin and K. Sarakinos: *J. Mater. Res.* **27** (2012) 780.
- [13] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson and I. Petrov: *Surf. Coat. Technol.* **122** (1999) 290.
- [14] K. Sarakinos, J. Alami and S. Konstantinidis: *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 1661.
- [15] A. Anders: *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011) S1.

- [16] J. Alami, P. O. A. Persson, D. Music, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark and U. Helmersson: *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** (2005) 278.
- [17] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. a. Raadu, J. T. Gudmundsson and U. Helmersson: *Surf. Coat. Technol.* **205** (2010) 591.
- [18] P. Vašina, M. Meško, J. C. Imbert, M. Ganciu, C. Boisse-Laporte, L. de Poucques, M. Touzeau, D. Pagnon and J. Bretagne: *Plasma Sour. Sci. Technol.* **16** (2007) 501.
- [19] J. T. Gudmundsson: *Vacuum* **84** (2010) 1360.
- [20] I. Safi: *Surf. Coat. Technol.* **127** (2000) 203.
- [21] J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W. D. Sproul and J. Rees: *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 1418.
- [22] T. Nakano, C. Murata and S. Baba: *Vacuum* **84** (2010) 1368.
- [23] 菅井秀郎: *プラズマエレクトロニクス* (オーム社, 2000).
- [24] T. Nakano, N. Hirukawa, S. Saeki and S. Baba: *Vacuum* **87** (2013) 109.
- [25] F. F. Chen: *Plasma Diagnostic Techniques*, eds. R. H. Huddleston and L. S. L (Academic Press, New York, NY, 1965) Chap. 4 p. 113.
- [26] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of plasma discharges and materials processing, 2nd ed.* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005).
- [27] T. Nakano: *Shinku* **45** (2002) 699.
- [28] T. Nakano and S. Baba: *Vacuum* **80** (2006) 647.
- [29] M. J. Jung, Y. M. Chung, J. Houska, P. Baroch, J. Vlcek, J. Musil, K. Nam and J. G. Han: *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 421.
- [30] D. L. Smith: *Thin-film deposition: principles and practice* (McGraw-Hill, Inc., New York, NY, 1995).