

イオン化物理蒸着法における 大電力パルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 技術の特有性

清水 徹 英^a

^a 首都大学東京 大学院システムデザイン研究科(〒191-0065 東京都日野市旭が丘6-6)

Uniqueness of High Power Impulse Magnetron Sputtering in Ionized Physical Vapor Deposition

Tetsuhide SHIMIZU^a

^a Graduate School of System Design, Tokyo Metropolitan University (6-6, Asahigaoka, Hino-shi, Tokyo 191-0065)

Keywords : HiPIMS, Pulse Waveforms, Gas Rarefaction

1. はじめに

次世代のイオン化物理蒸着(I-PVD)技術として着目され、2000年代を皮切りに欧州を中心に盛んに研究開発が行われてきた「大電力パルスマグネトロンスパッタリング(High Power Impulse Magnetron Sputtering, 通称 HiPIMS)技術」の開発動向がここ数年の間に再び注目を浴び、日本国内における HiPIMS 電源およびシステム導入の動きが活発化しつつある。本年6月に開催された一般社団法人日本真空学会機能薄膜部会の研究会における HiPIMS 特集企画では、参加者数が50名を超えその注目度が伺える。HiPIMS 研究に関する国内の研究動向については、日本真空学会誌本年9月号にまとめられているので参照されたい¹⁾。本稿では、HiPIMS 技術の特徴を簡単に紹介した上で、他の I-PVD プロセスにはない HiPIMS 技術の特有性について、HiPIMS プラズマの過渡現象に基づいたプロセス制御の柔軟性の視点から概況していく。

2. HiPIMS 技術

HiPIMS は、約 1 kHz 以下の低周波数かつ数 10 ~ 数 100 μ s 程度の短いパルス幅でターゲットに電圧を印加し、プラズマ中に数 kWcm^{-2} の大電力を投入することで、従来の直流マグネトロンスパッタ(DCMS)の1000倍以上となる 10^{19}m^{-3} 程度の高密度プラズマにより薄膜を形成するスパッタリング手法である²⁾。図1に HiPIMS システムの基本構成を示す³⁾。従来の DC スパッタリングの設備を活用して、直流(DC)電源とターゲット陰極との間に、コンデンサ、インダクタンスと半導体スイッチにより構成されるパルスユニットを装備することで実現される。DC 電源からコンデンサ内に蓄電された電荷を、半導体スイッチを用いてターゲット陰極に瞬間的に接続することで、パルス電力が供給される。一般的にパルスのスイッチング信号は、パルスユニット内に組み込まれたスイッチング回路による制御も可能であるが、ファンクションジェネレータ等を用いて外部トリガー信号を印加すること

により、パルス幅や周波数だけでなく、バースト信号等、図2に示すような様々なパルスモードによる印加も可能となる⁴⁾。各種パルスモードおよび HiPIMS 電源の開発動向は、別途解説記事にて概説をしているのでそちらを参照されたい⁵⁾。このように既存の DCMS システムにパルスユニットを装備することで、高密度のプラズマの形成が可能となり、これによりスパッタガスおよびターゲット材のスパッタ粒子のイオン化が著しく促進される⁶⁾。それに乗じて従来の DC スパッタリング技術では得られにくい 50 eV 以上の高エネルギーを有するスパッタ粒子の形成も促される⁷⁾。このように、他の高密度プラズマを形成可能な各種 I-PVD プロセス(誘導結合プラズマ(ICP)、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマやアークプラズマ)と同等の高密度プラズマの形成が HiPIMS においても実現されている³⁾。これにより基板バイアス電圧によって、イオンのフラックス(流束)やそのエネルギーの制御性を高めることが可能となり、I-PVD として柔軟な膜質制御が実現される。次項では、これら他の高密度プラズマ形成手法にはない HiPIMS プロセスの特有性について述べていく。

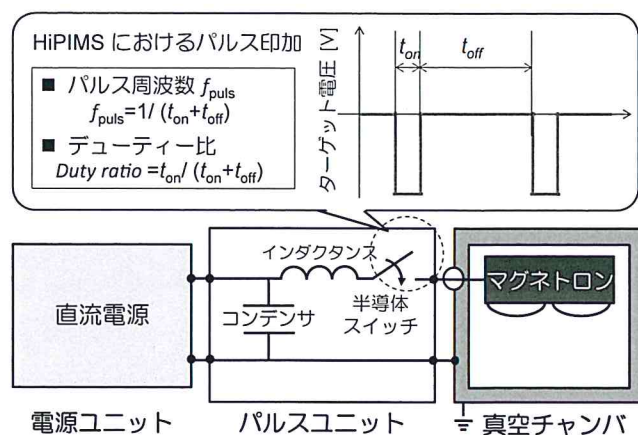


図1 HiPIMS システムの基本構成とパルスパラメータ

3. HiPIMS プロセスの特有性

高密度プラズマを用いた柔軟な成膜プロセス制御の観点において、従来技術にないHiPIMSの特徴は、「パルス」を用いることで、入力パラメータ群に新たに「時間軸」が追加されることである。図1に示すようにパルスの印加(オン)時間およびオフ時間の割合(デューティー比)や周波数、そのパルスのオン/オフの切り替えによって、ターゲットに印加されるピーク出力およびピーク電流密度が自在に可変できるだけでなく、プラズマ特性の非定常的な過渡現象によりプロセス制御の柔軟性が生み出される。特にその過渡現象を生み出す大きな要因として、ガスの希薄化(Gas rarefaction)の役割は大きい⁸⁾。このパルス電力投入時に瞬間的に放電ガス(通常アルゴン(Ar)ガス)が希薄化する現象は、大電力の印加によりターゲット近傍でのガスが高温に加熱され膨張することでガス密度が瞬間的に低下することに起因している⁹⁾。KadlecらによるAr雰囲気下でのTiのHiPIMSに関するモンテカルロシミュレーションでは、パルス電圧印加後20 μ s後にArガスの希薄化が生じ、150 μ sでは90%のArガスがターゲット直上から消失することが報告されている¹⁰⁾。

この放電ガスの希薄化現象に起因する過渡現象を成膜プロセスに活用する上で、HiPIMSパルス波の「形状」を理解することが重要となる。特にパルス「電流」波形からは、数多くのプラズマに関する情報が予測可能となるため、オシロスコープによる波形データの取得は、HiPIMSプロセスを管理する上で必須の手段となる。その一例として、Ar雰囲気中でTiターゲットに対し印加電圧410V一定で、パルス幅を

50 μ sから250 μ sに変化させた際のパルス電流波形の推移を図3に示す。パルス幅250 μ sの波形を見てみると、50 μ sまで電流値が増大し(図中①)、100 μ s付近までそのピーク値でほぼ一定に推移し、その後120 μ s前後で徐々に電流が減少し(図中②)、200 μ s辺りから「プラトー(Plateau)領域」と呼ばれる電流値の変化の少ない領域(図中③)が観察される。これらのパルス印加時間内における電流値の推移は、基本的にはAr⁺イオンがターゲットに衝撃する際のイオン電流の増減もしくはスパッタ粒子が電離した際の二次電子に由来すると考えられており、特にパルス後半のプラトー領域における電流値の減少は放電ガスの希薄化現象に起因する¹¹⁾。

一方で、このような過渡現象の中で印加電圧を増大していくとプラトー領域における電流値が増大し、一定の閾値電圧を超えるとイオン化したスパッタ粒子の再衝撃によるセルフスパッタモードに遷移し、急激な電流値の増大と共にスパッタ粒子由来の金属イオンが増加する⁹⁾。図4に示したのは、パルス幅100 μ sの条件下にてTiターゲットに印加する電圧の増大に伴う電流波形の変化(同図(a))とそれに伴うプラズマ発光分析におけるTi⁺イオンのピークの推移(同図(b))である。印加電圧が770Vを超えた時点でパルス時間後半の時間領域において急激なピーク電流値の増大が見られる。これに対応して、Ti⁺イオンの発光強度が急激に上昇している。

このように瞬間的なパルス電力の投入による過渡現象によって、パルス印加時間領域の前半では放電ガス由来のイオン種が、後半ではスパッタ粒子由来のイオン種が支配的となり、そのプラズマ組成が時間領域によって大きく推移することが分かる。これらに基づいてパルス幅を調整することで、ピーク電流密度によるイオン化率やイオンエネルギーの制御だけでなく、プラズマ中のイオン種の組成制御も可能となる。これは従来の高密度プラズマ生成プロセスにはない、HiPIMS特有の興味深い特徴といえる。次項では、パルス印加による時間軸がもたらすプロセス制御の柔軟性について、①ピーク電流密度、②イオンフラックスの選択制、③反応性プロセスの安定化の視点から、その具体的な事例について紹介していく。

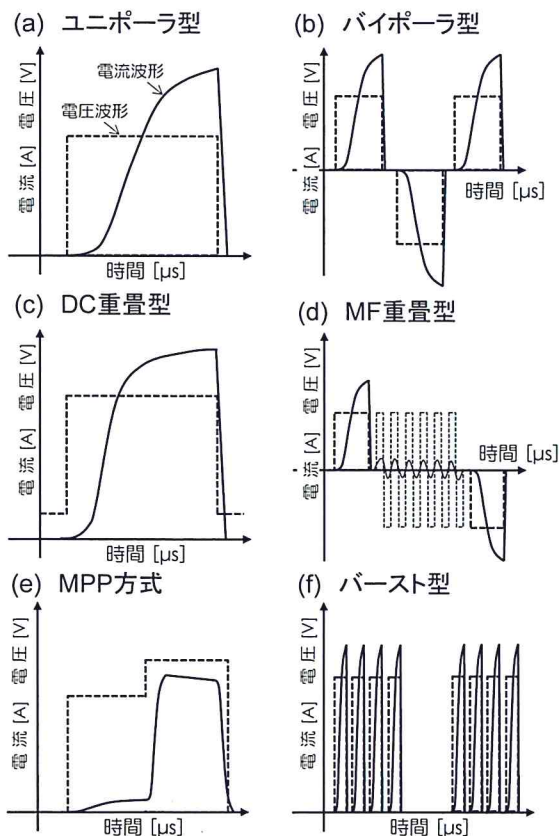


図2 HiPIMSにおける各種パルスモード

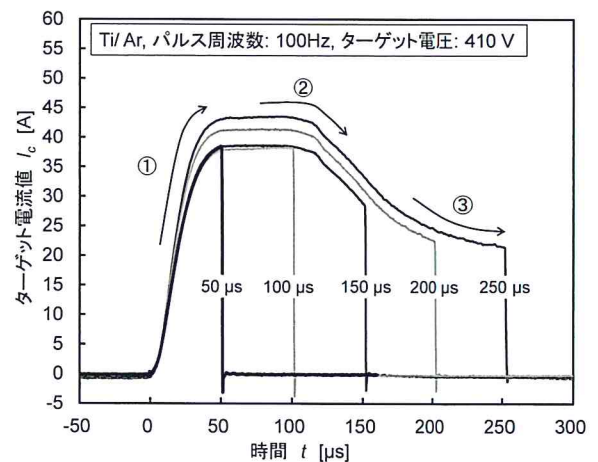


図3 Ar雰囲気中でのTiのスパッタリングにおけるパルス幅の増大によるパルス電流波形の推移(パルス周波数100 Hz, ターゲット電圧410 V一定)

4. パルスパラメータによる HiPIMS プロセス制御

4.1 ピーク電流密度の制御

カソード電極(スパッターターゲット)に印加されるピーク電流密度(単位ターゲット面積当たりのピーク電流値で換算)の増大に伴って、プラズマ中の電子密度が増大していく。これによりスパッター粒子のイオン化が促進され、それに伴いイオンエネルギー分布も大きく影響を受ける⁷⁾。つまりHiPIMSにおける膜成長を制御する上で、プロセス中のピーク電流密度を制御することが重要である。

HiPIMSでは、パルス電圧のオフ時間に蓄電されたコンデンサ内の電荷を、パルスオン時間にターゲットに印加する。ここでオフ時間を一定とし、パルス幅(オン時間)を短くしていくと、同じ時間平均投入電力をより短い時間内で解放するため、そのピーク電流値も極めて大きくなっていく。図5(a)にAr雰囲気下で6インチのTiターゲットを用いた際の各種パルス幅におけるパルス電流波形の変化を示す。400W一定の投入電力下でパルス幅を1000 μ sから100 μ sにすることで、ピーク電流値が10倍程度まで増大している。一方、パ

ルス幅以外にピーク電流値を制御する手法として、パルス周波数を制御する手段も挙げられる。上記と同様の構成で、パルス幅100 μ s一定のもと周波数を変化させた際のパルス電流波形の推移を図5(b)に示す。周波数を高くすることで、単位時間あたりの印加パルス数が増大するため、投入電力を一定とした場合、1パルスあたりの投入電力が低下し、ピーク電流値が小さくなる。このようにパルス幅および周波数の調整により、ピーク電流密度の柔軟な制御が達成される。しかしこれらのパルスパラメータの影響を検証する際は、定電圧なのか電力一定なのかによってピーク電流値の変化は大きく異なるため、他の設定条件への注意が必要である。

一方、ピーク電流密度が膜成長に及ぼす影響を議論する上で、必ずしも高いピーク電流密度によるイオン化の促進が優れた膜特性をもたらすわけではないことを十分理解する必要がある。図6に示したのは、基板加熱および基板バイアス電圧を印加せずに異なるピーク電流密度で形成したAlTiN膜の断面TEM像である¹²⁾。図6(a),(c)は明視野像、(b),(d)は立方晶220面における暗視野像である。AlTiN膜ではAl含有率の増大に伴って六方晶への相変態が生じ、それに起因して膜硬度が低下するため、いかに高いAl含有率で立方晶を形成するかが技術課題となっている¹³⁾。これに対して、図6に示すように、パルス幅150 μ sでより低い電流密度 I_{pd} : 1.5 A/cm²を印加した条件では、立方晶成長する結晶が多くみられるのに対し、パルス幅60 μ sで高い電流密度 I_{pd} : 2.5 A/cm²を印加した条件では、ほとんど観察されない。これはより短いパルス幅および高いピーク電流密度に起因した反跳Arイオンの増大と高エネルギーTiⁿ⁺イオンによる膜欠陥の導入によって、六方晶成長が促されたものと考えている¹⁴⁾。実際に膜硬度としては、ピーク電流密度 I_{pd} : 2.5 A/cm²で31 GPa前後、 I_{pd} : 1.5 A/cm²で33 GPa前後と高いピーク電流密度の印加により若干硬度が低下している¹²⁾。このように必ずしも高い電流密度の印加によるスパッター粒子のイオン化が、優れた膜特性に結びつく訳ではないことを十分理解した上で、膜種によって適切なピーク電流密度を検証し膜成長を制御していく必要がある。

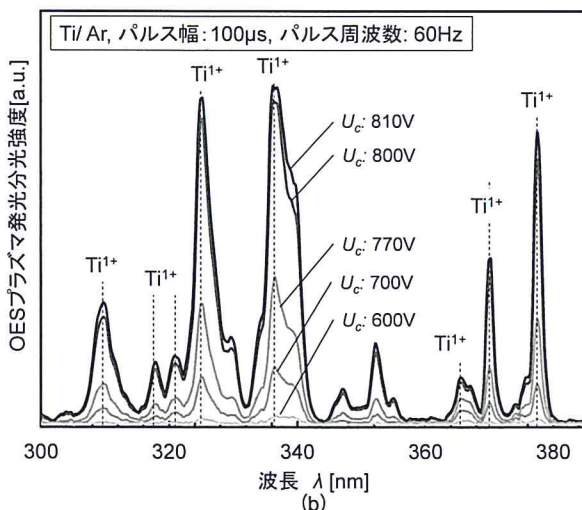
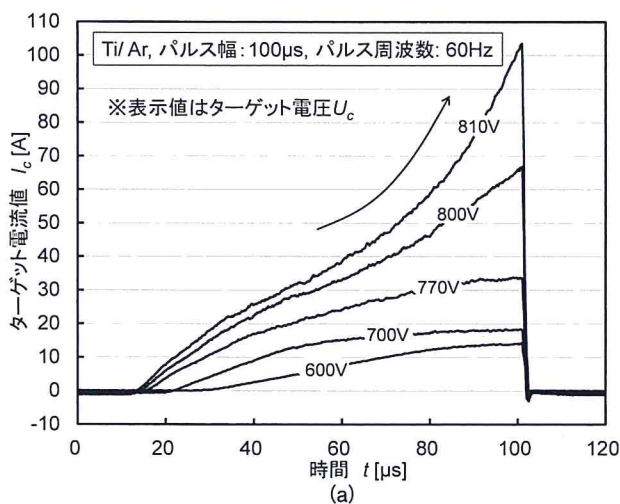


図4 Ar雰囲気中でのTiのスパッタリングにおけるターゲット電圧の増大に伴う
(a)パルス電流波形の推移および(b)プラズマ発光強度の変化(パルス幅100 μ s、パルス周波数60Hz)

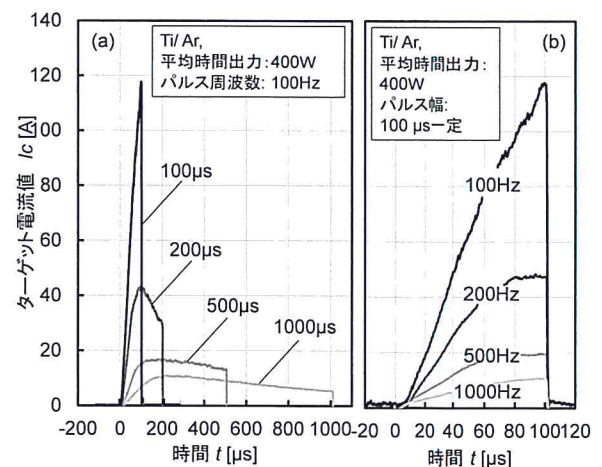


図5 Ar雰囲気中でのTiのスパッタリングにおける
(a)パルス幅および(b)パルス周波数に伴うパルス電流波形の変化(時間平均出力400W一定)

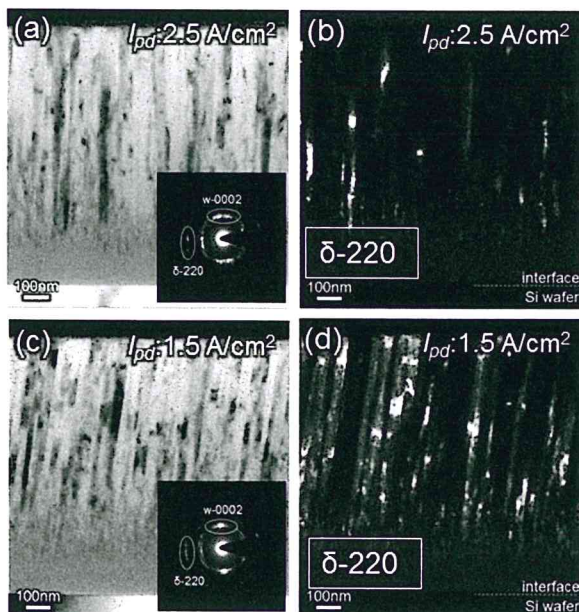


図6 HiPIMSにより形成したAlTiN膜の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像
(a)ピーク電流密度 $I_{pd} = 2.5 \text{ A/cm}^2$ における明視野像および
(b)同暗視野像, (c) $I_{pd} = 1.5 \text{ A/cm}^2$ における明視野像および
(d)同暗視野像

4.2 イオンフラックス(流束)の選択制とエネルギー制御

上記のHiPIMS特有のパルスオン時間内での過渡現象に対し、基板に印加する負のバイアス電圧をパルス化することで、基板に入射するイオンフラックスとそのエネルギーを制御することが可能となる。図7にその概要図を示す。前述の通り、基本的にはパルス幅の時間領域内でスパッタガスに由来するイオン種(通常Arイオン)のフラックスがパルスオン時間前半(約50 μs 前後)にピークを迎え、その後スパッタされた中性粒子が電子衝突によりイオン化しそのイオンフラックスがピークを迎える¹⁵⁾。これらターゲット近傍で発生したイオン粒子は、ターゲットに戻り再衝撃するものと基板に向かっていくものに分かれる⁹⁾。基板に向かうイオン粒子が基板に到達するまでの飛行時間は、ターゲット-基板間距離およびイオン種の質量やイオンエネルギー(輸送速度)によって変化はあるものの、基本的には、前述同様ガス由来のイオンフラックスが先に基板に到達し、その後スパッタ粒子由来のイオンフラックスが基板上でピークを迎える¹⁵⁾。Ar雰囲気でのCrのHiPIMSにおけるエネルギーアナライザ付質量分析の結果では、パルス電圧印加時0 μs に対しAr⁺イオンが50 μs の時間遅れで、Cr⁺イオンは80 μs の時間遅れでピークを迎えることが報告されている¹⁶⁾。

これに対して、図7に示すように基板バイアス電圧をパルス電源により印加し、その周波数をターゲット電極に対するパルス電圧と同期(シンクロ化)させ、基板に到達するまでの時間遅れに併せて、パルス印加のタイミングを遅延化させることで、効率的に所望のイオン粒子のみを選択的に引き込むことが可能となる。本手法により成膜に寄与するイオン種およびイオンエネルギーの柔軟な制御が実現される。その一例として、Greczynskiらは、TiAlN成膜で、基板におけるAlイオンフラックスが最大となる時間領域のみ、基板パルスバ

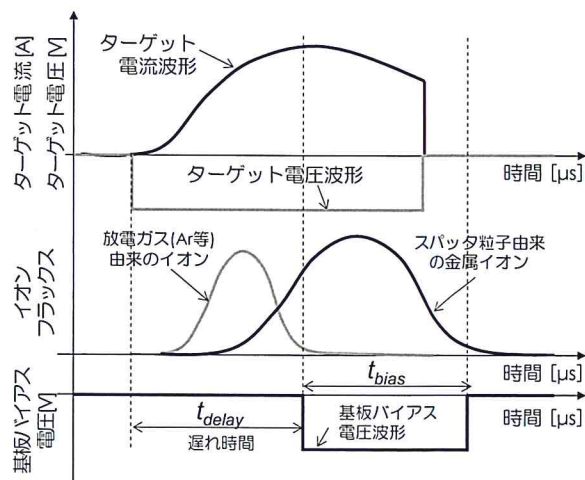


図7 イオンフラックスの時間遅れおよび基板パルスバイアス電圧のシンクロ化に関する模式図

イアス電圧を印加することで、反跳Arイオンによる膜への衝撃を抑制し、膜の内部応力の低減を実現している¹⁷⁾。最近では、各種電源メーカーより基板バイアス用パルス電源も取り揃えられており、シンクロ化の機能が備えられている⁵⁾。

4.3 反応性プロセスの安定化

上記とは全く異なる視点でHiPIMSの特性が見られるのが反応性ガスを導入して酸化物や窒化物等の化合物を形成する反応性スパッタリングへの応用である。反応性スパッタリング特有の課題は、酸素や窒素ガス等の反応性ガス流量とスパッタされるターゲットの表面状態の複雑な関係性にある¹⁸⁾。反応性ガス流量の増大に伴って、ターゲット表面に化合物膜が形成され、「金属モード」から「化合物モード」と呼ばれるモードに移移する。通常、化合物表面は金属表面と比較してスパッタリング率が低いため、一般的に成膜速度が著しく低下する。それゆえ、化学量論比を有する薄膜を高速に形成するためには、金属モードから化合物モードに移移する「遷移領域」でプロセスを実施する必要がある。しかし、ターゲット表面の化合物の形成速度と化合物のスパッタ速度に差異があるため、通常反応性ガスの増減に伴うその分圧の推移はヒステリシス挙動を示す¹⁹⁾。これに起因して遷移領域におけるガス流量を一意的に選定しても、プロセス中のターゲット表面状態の推移によりプロセスが不安定となることが大きな技術課題となっている。これに対し、HiPIMSでは反応性ガス流量の増大に伴って、パルス電流波形が変化することがよく知られている²⁰⁾。図8に示したのは、Ar/O₂雰囲気中でTiをスパッタした際の各反応性遷移モードにおけるパルス電流波形を示している。遷移領域から化合物モードの遷移において急激なピーク電流値の上昇が見られる。これはターゲット表面に形成された金属酸化物等の化合物が金属単体よりも二次電子放出係数が高くなること²¹⁾、および酸素ガスの増大に伴って増大したO⁺イオンの衝撃によるイオン電流に起因していると考えられている²²⁾。この反応性ガス流量の増大に対するパルス電流波形の推移と同様の傾向が、パルス周波数の変化においても観察することができる。図9にAr/N₂雰囲気でのHfの反応性スパッタにおける反応性ガス流量(図

中(a)および周波数(図中(b))によるパルス電流波形の変化を比較した²³⁾。パルス周波数の増大に伴って、前述の通り単位時間あたりの印加パルスが増大するため、平均出力が増大していく。これに伴いターゲット表面に形成された化合物層がスパッタされるため、化合物モードから金属モードへと推移していく。これに伴ってピーク電流値が減少していく。

これら反応性スパッタリングにおけるパルス電流波形の変化に着目して、著者らは遷移領域における制御手法として、ピーク電流値を参照パラメータとし、パルス周波数をフィードバック制御する手法を提案し、HfNの反応性スパッタリングにおけるプロセスの安定化を実現した²⁴⁾。ここでは、化学量論比が得られる反応性ガス流量におけるピーク電流値を同定し、その値を参照値としたフィードバック制御として、プロセス中のパルス周波数のリアルタイム制御を行った。詳細は文献24を参照されたい。同手法では、TiN膜、TiO_x膜、MgO膜等その他各種反応性プロセスにおいて同手法の有効性が確認されており、今後さらなる同制御技術の普及が期待される。

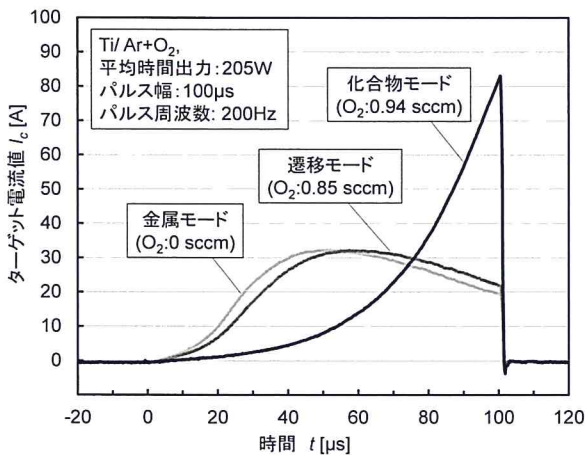


図8 Ar/O₂雰囲気中でのTiのスパッタリングにおけるO₂流量の増大に伴うパルス電流波形の推移

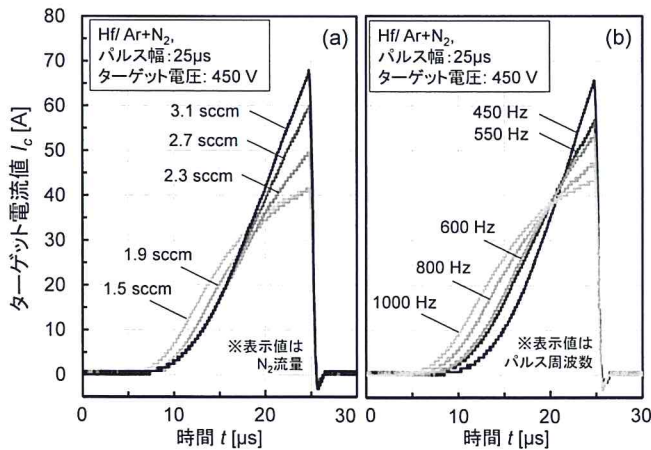


図9 Ar/N₂雰囲気中でのHfのスパッタリングにおける(a) N₂流量の増大および(b)パルス周波数の増大に伴うパルス電流波形の推移

5. おわりに

本稿では、他のI-PVDプロセスにはないHiPIMS技術の特性として、パルス印加に伴う過渡現象に基づいたプロセス制御の柔軟性について概況してきた。2000年代初期に同技術が開発されて以来、膜種も酸化物、窒化物、炭化物を中心として多岐に渡り、プロセス開発においてもこれまでのユニポーラ型のパルスだけではなく、様々なパルスモードを有する電源開発や基板パルスバイアス電圧の同期化等の高機能化が進められ、膜質制御の多様性が拡大してきている。一方で、同プロセスの産業化と柔軟性を活かした膜開発のさらなる進展が望まれる。同技術を導入する難しさは、本稿で概況してきたプラズマ特性の過渡的な現象を理解し、制御していく点にある。その実現には、各種入力パラメータの位置づけを理解した上で、プラズマ特性のモニタリングに基づいた入力条件の調整が必要となる。特に本稿で多く取り上げた「パルス形状」への理解は本プロセスを最大限活用していくために極めて重要な要素といえる。これによりHiPIMSパルス電源が有する本来の機能を最大限活用できることで、膜種開発におけるブレークスルーに繋がるものと思われる。国内におけるHiPIMSプロセスが再び注目を集める中、同プロセスの活用において本稿が微力ながらもその一助となれば幸いである。

謝辞

本稿に記載したデータの一部は、首都大学東京大学院システムデザイン研究科 楊明教授、小宮英敏氏、塚本真氏、(地独) 東京都立産業技術研究センター 寺西義一氏、森河和雄氏、リンショーピン大学 IFM 研究科 Ulf Helmersson 教授、Julien Keraudy 氏、パリ第11大学 Daniel Lundin 氏、Ionautics AB 関係各位の協力によるものである。ここに謝意を表する。

(Received ●●, ●●)

文献

- 1) 中野武雄; *J. Vac. Soc. Japan*, 60, (9), 339 (2017).
- 2) U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson; *Thin Solid Films*, 513, 1 (2006).
- 3) K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis; *Surf. Coat. Technol.*, 204, 1662 (2010).
- 4) R. Bandorf, A. P. Ehasarian; SVC Course C-333 Booklet, 36 (2012).
- 5) 清水徹英; 隔月誌メカニカルサーフェステック, 2017年8月号, 34 (2017).
- 6) J. Bohlmark, J. Alami, C. Chritou, A.P. Ehasarian, U. Helmersson; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23, (1), 18 (2005).
- 7) A. P. Ehasarian, A. Vetushka, Y. A. Gonzalvo, G. Saafran, L. Szekeley, P. B. Barna; *J. Appl. Phys.*, 109, 104314 (2011).
- 8) S. M. Rosnagel, H. R. Kaufman; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6, 223 (1988).
- 9) A. Anders; *Surf. Coat. Technol.*, 205, S1 (2011).
- 10) S. Kadlec; *Plasma Processes Polym.*, 4, S149 (2007).
- 11) J.T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 30, (3), 030801 (2012).
- 12) T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Komiya, T. Watanabe, H. Nagasaka, M. Yang; *Thin Solid Films*, 581, 39 (2015).
- 13) M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi; *Thin Solid Films*, 339, 203

- (1999).
- 14) G. Greczynski, J. Lu, M.P. Johansson, J. Jensen, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman ; *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 4202 (2012).
- 15) J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehiasarian, Y.A. Gonzalvo, N. Brenning, U. Helmersson ; *Thin Solid Films*, **515**, 1522 (2006).
- 16) G. Greczynski, L. Hultman ; *Vacuum*, **84**, 1159 (2010).
- 17) G. Greczynski, J. Lu, J. Jensen, S. Bolz, W. Kölker, Ch. Schiffers, O. Lemmer, J.E. Greene, L. Hultman ; *Surf. Coat. Technol.*, **257**, 15 (2014).
- 18) S. Berg, T. Nyberg ; *Thin Solid Films*, **47**, 215 (2005).
- 19) W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter ; *Thin Solid Films*, **491**, 1 (2005).
- 20) J.T. Gudmundsson, D. Lundin, N. Brenning, M.A. Raadu, C. Huo, T.M. Minea ; *Plasma Sources Sci. Technol.*, **25**, 065004 (2016).
- 21) J. Weichart, S. Kadlec, M. Elghazzali ; USA Patent, U.S. Patent application No. 2009173622 (A1) (2009).
- 22) M. Aiempnakit, A. Aijaz, D. Lundin, U. Helmersson, T. Kubart ; *J. Appl. Phys.*, **113**, 133302 (2013).
- 23) T. Shimizu, M. Villamayor, D. Lundin, U. Helmersson ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 065202 (2016).
- 24) 清水徹英, ミシェル ビラマヨア, ジュリアン ケラウディ, ダニエル ルンディン, ウルフ ヘルマーソン ; *J. Vac. Soc. Japan*, **60**, (9), 346 (2017).

