

対向ターゲットスパッタプラズマ中の Ar I と Ti I のレーザ分光計測

安田 洋司^{*1} 西宮 信夫^{*2} 星 陽一^{*2} 鈴木 正夫^{*3}

Laser spectroscopy of Ar I and Ti I in plasma produced by a facing target sputtering system

Yoji YASUDA Nobuo NISHIMIYA Yoichi HOSHI Masao SUZUKI

The sputter method is indispensable for the thin film technology. However the electronic excited state, the relaxation process of a gas and a metal atom in the plasma have not been clarified sufficiently. Therefore we have produced a facing target sputtering system to measure electronic spectrum of ArI and TiI in plasma by applying spectroscopic techniques. $4S \rightarrow 4P$ transition of Ar I and $a^5F_{J=5-1} \rightarrow z^5D_{J=4-0}$, $a^3H_{J=6-4} \rightarrow x^3G_{J=5-3}$, $a^3G_{J=5-3} \rightarrow x^3F_{J=4-2}$ of Ti I have been observed. The effective magnetic field in the Plasma is calculated by the spectrum splittings. The line width of non-splitting spectrum predicts the thermodynamic temperature.

1 はじめに

スパッタ現象は 1852 年の W.R. グローブによって明らかにされた。しかし、これは薄膜の作製を目的としたものではなく、真空放電管の陰極がスパッタされて削られ、管壁を汚すことの発見であった。1960 年代に入り工業的薄膜作製技術が実用化されて以来、活発に研究活動が行われてきた。スパッタ法を用いた薄膜技術は、光学薄膜に始まり現在ではハードディスク、プラズマディスプレイなどさまざまな分野で実用化されている。このようにスパッタ法は成膜技術においてなくてはならないものであるが、スパッタ中のガスや金属原子の電子励起状態及びその緩和過程は十分解明されているとはいえない状況である。さらに Ti 原子の吸収スペクトルの発表例は少なく紫外領域のみで

ある¹⁾²⁾。本研究ではチタンサファイヤレーザの発振領域の中で 790 ~ 860 nm において Ar ガス及び Ti 原子の電子スペクトルの解析を行った。また、対向ターゲットスパッタ装置は向かい合った二枚のターゲットを有し、ターゲット間に様な磁界が作られている。スペクトル測定を行う際にこの磁界によるスペクトル線のゼーマン分裂が生じると考えられ、ゼーマン効果を考慮して解析を行った。

2 対向ターゲット式スパッタ分光装置

2.1 対向ターゲット式スパッタ装置

本研究では対向ターゲット式スパッタ装置にレーザ導入ポートを付け、レーザ分光が行えるよう設計、製作した。スパッタ装置を Fig.1 に示す。このスパッタ装置は対向ターゲット式であり 50 φ の Ti をターゲットとし

^{*1} 東京工芸大学工学部システム電子情報学科助手

^{*2} 東京工芸大学工学部システム電子情報学科教授

^{*3} 東京工芸大学工学部電子工学科元教授

2007 年 9 月 25 日受理

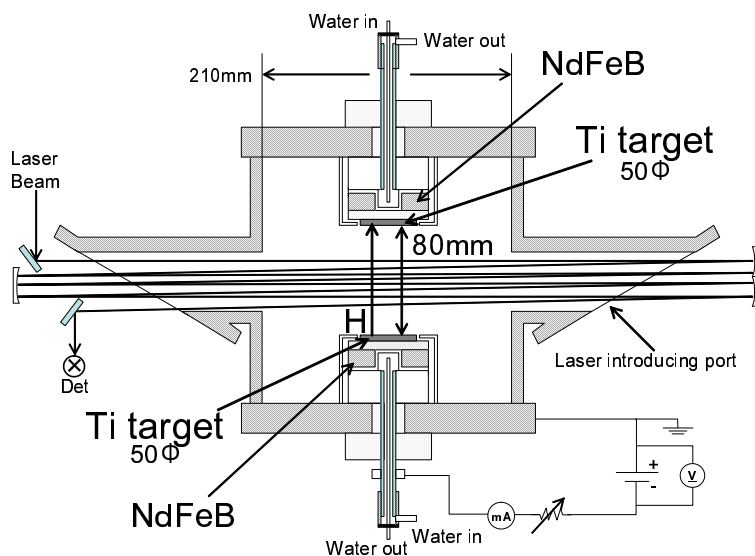


Fig.1 対向ターゲットスパッタ装置

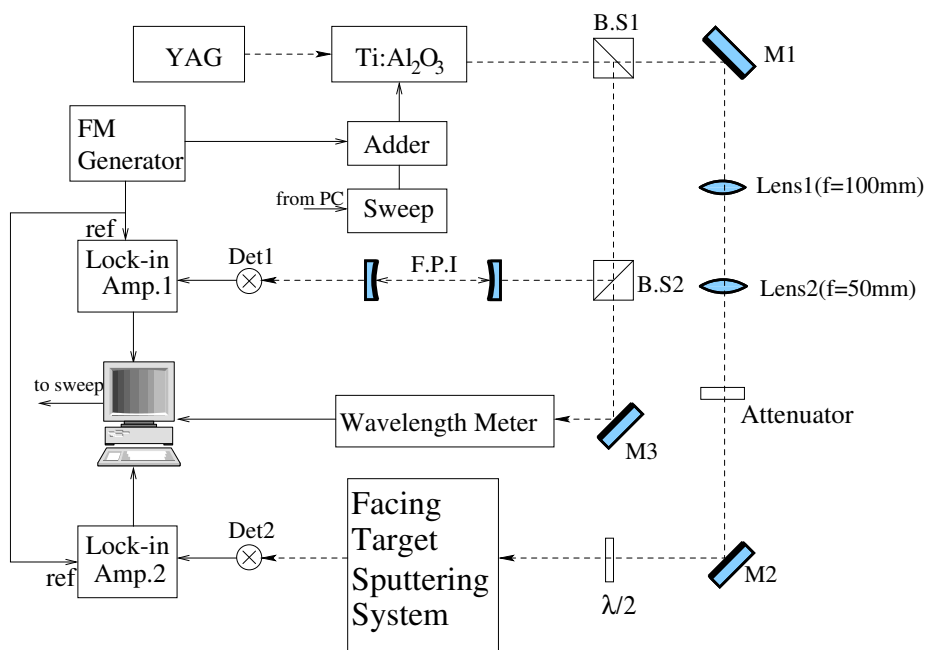


Fig.2 分光計測システム

た。また放電中は電極が高温になるため水冷を行っている。スパッタ槽の体積は約 9 l で到達真空度は 10^{-6} Torr である。ターゲット間隔は 80 mm、磁石は NdFeB (1 T) を用い中間磁界は 415 ~ 490 G (ガウスメータで測定) である。レーザ導入ポートの角度はブリュースター角にした。レーザ光がセル内を 5 往復するようにホワイト型に凹面鏡 ($f=1000$ mm) を配置し実効光路長 500 mm を得た。YAG レーザ励起のチタンサファイアレーザ (COHERENT 899-21) を用いて 790 ~ 860 nm 領域を測定した。12.4 Hz で波源変調を行い Ar I は $4S \rightarrow 4P$ 、Ti I は $a^5F_{J=5-1} \rightarrow z^5D_{J=4-0}$ 、 $a^3H_{J=6-4} \rightarrow x^3G_{J=5-3}$ 、 $a^3G_{J=5-3} \rightarrow x^3F_{J=4-2}$ について $\Delta J = -1, 0$ の吸収スペクトルを観測した。Ar ガスの圧力を 35 mTorr とし、放電電圧 320 V、放電電流 250 mA の条件の下 DC 放電させスパッタを行った。Ar ガスの流量については最大流量 20 ccm の MASS Flow Controller (Tylan General 社製) で制御した。真空系はロータリーポンプ (佐藤真空機械工業社製 DW-120 120 l/m) と油拡散ポンプ (東京真空社製 OFJ-15 100 l/m) を併用している。

2.2 分光測定システム

スペクトル計測においてはレーザ周波数を変調しロックインアンプを用いて Lock-in 検出し、スペクトルの信号成分を雑音成分から分離することで SN 比の高い信号が得られる。これを波源変調法といい、本研究ではこの方法を用いて吸収スペクトルを観測した。吸収スペクトルを観測する分光システムの構成図を Fig.2 に示す。光源として用いたチタンサファイアレーザ (COHERENT 社製 899-21) の発振領域は $0.77 \sim 0.90 \mu\text{m}$ であり、 ± 15 GHz の範囲で連続掃引可能である。このレーザによる出射光 (800 mW) をビームスプリッタ BS1 及び BS2 で 3 分割し、それぞれ光波長計 (BURLEIGH 社製 WA-1500)、長さ $d = 250$ mm の合成石英のパイプに焦点距離 250 mm の凹面鏡を 2 枚貼り合わせた共焦点型ファブリペロー共振器、スパッタセルへと導く。ファブリペロー共振器で 300 MHz のフリンジ信号を発生させた。レーザ光は BS1 を通過した後ビーム径を絞るための焦点距離 100 mm の Lens1、50 mm の Lens2 及びアッテネータを介し、

偏光の向きを回転する $\frac{\lambda}{2}$ 板を通過して吸収セルへと導かれる。セルへのレーザ光はアッテネータで $140 \mu\text{W}$ まで減衰した。偏光の向きは磁界と平行とした。スペクトルは 2 次微分信号として Lock-in 検出し、波長計の測定値と共に PC に取り込み記録した。波長計の測定値はスペクトルの測定ポイント数に対し 50 点おきに記録し線形近似を行いポイント間の波数値を補完した。Table1 に示すように文献値³⁾とは波長計の誤差範囲で一致しており本研究では波長計の補正は行わなかった。

3 結果および考察

3.1 Ar I

対向ターゲット式スパッタ装置は放電領域に磁界が存在するので、この磁界によりスペクトルはゼーマン分裂を起こすと考えられる。 $4S \rightarrow 4P$ 及び $4S' \rightarrow 4P'$ のスペクトルを観測した後、磁界の実効値を Ar I のスペクトルより決定した。

3.1.1 Ar I のスペクトルの測定結果

ガス圧 20 mTorr、放電電流 100 mA、放電電圧 250 V での Ar $4S \rightarrow 4P$ 及び $4S' \rightarrow 4P'$ の測定結果を Table1 に示す。Table1 に関してはゼーマン分裂したものは 5 回、していないものは 2 回測定した結果の平均値を用いた。中心波数の決定は波形処理の汎用的なソフト ORIGIN v7 (株式会社ライトストーン社製) でスムージングを行った後ピーク検出ツールで行った。

3.1.2 飽和吸収スペクトルによる磁界の実効値の決定

ガウスメータで測定した磁界を Ar の飽和吸収スペクトルを用いて補正した。 $4S_{12} \rightarrow 4P_{22}$ 遷移は $J = 2 \rightarrow J = 2$ であるから、磁気量子数 $M_J = 2, 1, 0, -1, -2$ より 5 本のスペクトルに分裂する (但し、 $M = 0 \rightarrow 0$ は禁止遷移)。Fig.3 に観測された飽和吸収スペクトルを示す。 $M_J = -2 \rightarrow -2, 2 \rightarrow 2, -1 \rightarrow -1$ は明確に確認できるが、 $M_J = 1 \rightarrow 1$ に関しては確認が難しかったので、今回は $M_J = -2 \rightarrow -2, 2 \rightarrow 2$ のラインを用いて磁界の補正を試みた。磁界を H 、基底準位の g 因子を g_L 、励起準位を g_U とすると、ゼーマン分

Table 1 Ar I の遷移と中心波数

Transition			obs.	ref.	dev
Electronic.	$J'' \rightarrow J'$		[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
$4s'_{0J''} \rightarrow 4p'_{1J'}$ $\Delta J = +1$	0 1		12578.04455	12578.0434	0.00115
	1 2		11889.87274	11889.8725	0.00024
$4s_{1J''} \rightarrow 4p_{1J'}$ $\Delta J = +1$	1 2		12486.95376	12486.9540	-0.00024
	$\Delta J = 0$	1 1	12336.66232	12336.6620	0.00032
$4s_{1J''} \rightarrow 4p_{2J'}$ $\Delta J = +1$	2 3		12319.00217	12318.9996	0.00257
	1 2		11866.67389	11866.6722	0.00169
	$\Delta J = 0$	2 2	12473.51136	12473.5100	0.00136
$4s'_{0J''} \rightarrow 4p'_{0J'}$ $\Delta J = 0$	1 1		12096.58935	12096.5890	0.00035

裂の shift 量 ΔW は

$$\Delta W = \frac{eh}{4\pi m}(g_U - g_L)M_J H \quad (1)$$

与えられる。

$J = -2 \rightarrow -2$ の時、

$$\Delta W_{-2 \rightarrow -2} = -2(g_U - g_L)\mu_B H \quad (2)$$

$J = 2 \rightarrow 2$ の時、

$$\Delta W_{2 \rightarrow 2} = 2(g_U - g_L)\mu_B H \quad (3)$$

である。これは分裂がない状態のエネルギー準位からのずれであるから Fig.3 から求めた分裂幅と Ar の g 因子⁴⁾ $g_U = 1.112$ 、 $g_L = 1.506$ を代入し磁界を求めると、

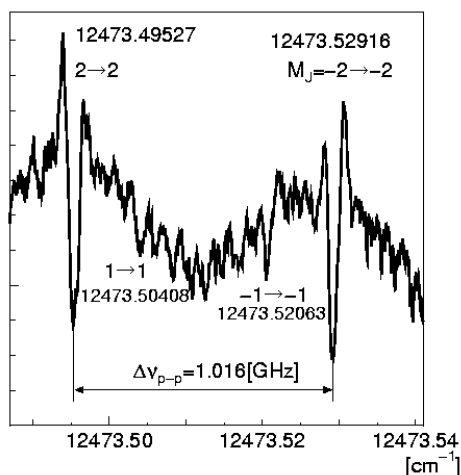
$$H = 460.6 [G] \quad (4)$$

となった。

3.2 Ti I

3.2.1 遷移波数とゼーマン分裂

Table2 に今回測定した各遷移の文献値⁵⁾との比較を示す。また、 g 因子の文献値⁶⁾も同時に示す。ゼーマン分裂したものは 5 回、分裂していない遷移は 2 回測定し平均値を求めた。Fig.4~6 に、例として本研究で測定した $a^5F \rightarrow z^5D$ に関するエネルギー準位図と測定結果の例を示す。測定波形 (obsd) と共にゼーマン分裂の様子をシミュレーションした波形 (calcd) も示した。ゼーマン分裂のシミュレーションは (4) と g 因子⁶⁾を用い、透

Fig.3 $4S_{12} \rightarrow 4P_{22}$ の飽和吸収スペクトル

過率は十分高いと考え吸収係数の式を用いて行った。計算値は実測波形とそれぞれよく一致している。しかし、Fig.6 では、実測波形とシミュレーション結果が大きく異なっている。文献⁶⁾において $z^5D_{J=1}$ の g 因子の正確な値が得られていないため、 g 因子を 0.8 と補正するとよく一致する (calcd2)。

3.2.2 ドップラー幅による熱力学的温度算出

ゼーマン効果による分裂がない $a^5F_{J=1} \rightarrow z^5D_{J=0}$ の遷移を用いて原子温度を算出した。

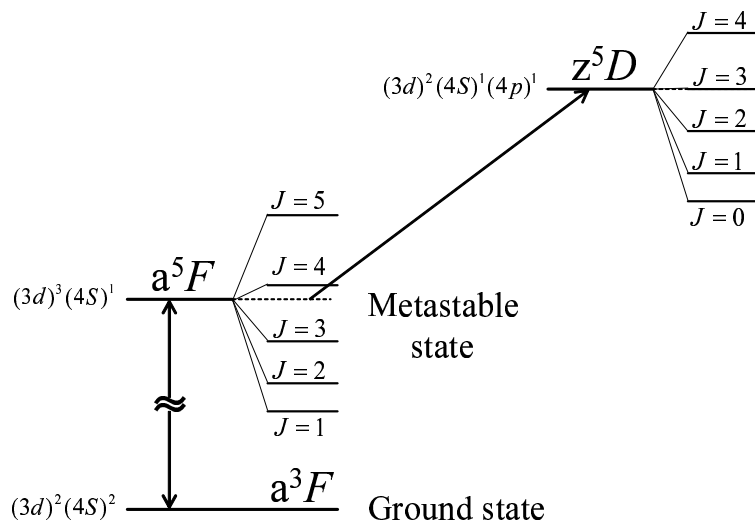
Fig.4 $a^5F \rightarrow z^5D$ 遷移における微細構造の分裂

Table 2 Ti I の中心波数と g 因子

Transition			obs.	ref.	dev.	g factor	
Electronic.	$J'' \rightarrow J'$		[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	$g_{J''}$	$g_{J'}$
$a^5F \rightarrow z^5D$							
$\Delta J = -1$	5	4	11852.16282	11852.168	-0.00518	1.41	1.51
	4	3	11851.18980	11851.191	-0.00120	1.35	1.49
	3	2	11864.05246	11864.055	-0.00254	1.25	1.5
	2	1	11884.00713	11884.008	-0.00087	0.99	1.65*
	1	0	11905.89039	11905.888	0.00239	0	0
$\Delta J = 0$	4	4	11952.37516	11952.378	-0.00284	1.35	1.51
	3	3	11932.94366	11932.942	0.00166	1.25	1.49
	2	2	11926.29370	11926.295	-0.00130	0.99	1.5
	1	1	11925.93814	11925.939	-0.00086	0	0
$a^3H \rightarrow x^3G$							
$\Delta J = -1$	6	5	11846.60138	11846.598	0.00338	1.17	1.19
	5	4	11829.81897	11829.820	-0.00103	1.02	-
	4	3	11877.51764	11877.523	-0.00536	0.8	-
$a^3G \rightarrow x^3F$							
$\Delta J = -1$	5	4	11805.26155	11805.265	-0.00345	1.21	1.23
	4	3	11736.13199	11736.135	-0.00301	1.06	1.06
	3	2	11695.30756	11695.310	-0.00244	0.74	0.66

* 文献では正確な値が得られていない

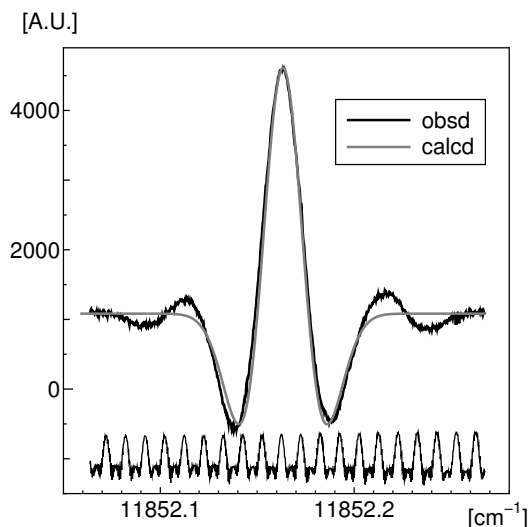
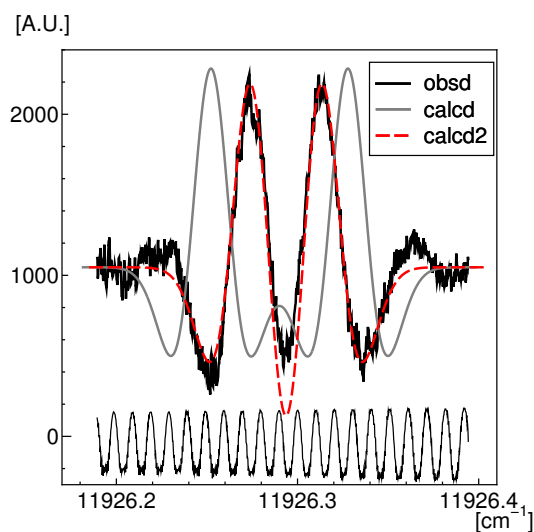
Fig.5 $a^5F \rightarrow z^5D \quad J = 5 \rightarrow J = 4$ Fig.6 $a^5F \rightarrow z^5D \quad J = 1 \rightarrow J = 1$

Fig.7 にガス圧 35 mTorr、放電電流 250 mA、放電電圧 320 V で測定した Ti 原子スペクトルの例を示す。300 MHz のフリンジ信号を基準としてスペクトルの半値全幅 $\Delta\nu_D$ を求めると、1288 MHz となる。絶対温度 T は

$$T = \frac{c^2 M}{2k_B \ln 2} \left(\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} \right) \quad (5)$$

で与えられる。Ti 原子量 $M(47.95/6.0221 \times 10^{26})$ kg、周波数 356273596.9 MHz、ボルツマン定数 $k_B(1.3807 \times 10^{-23})$ を式 (5) に代入すると、

$$T = 564 \text{ [K]} \quad (6)$$

が得られる。

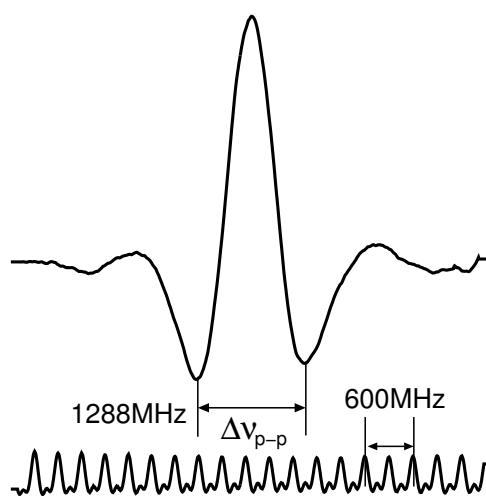


Fig.7 ガス圧 35 mTorr、放電電流 250 mA、放電電圧 320 V で測定した Ti 原子スペクトル

Ar の $4S_{11} \rightarrow 4P_{12}$ から同様に温度を算出すると、

$$T = 554 \text{ [K]} \quad (7)$$

であった。Ti 原子のスペクトルから算出した原子温度とほぼ一致した。

3.2.3 Ti 同位体

Fig.5, 6, 7 のスペクトルのラインプロファイルを見ると、スペクトルの両側に強度の弱いスペクトルが見受けられる。これは Ti の同位体であると考えられる。Table3 に Ti 同位体存在比と測定したスペクトルから相対比を算出し示す。本研究では核スピンの超微細構造については測定を行っていない

いため、 ^{46}Ti , ^{48}Ti , ^{50}Ti のみで算出した。今回観測した波形からそれぞれの強度比を求めると Fig.8 になる。また、同時に同位体効果を考慮してシミュレーションを行うと calcd となる。その際スペクトルの相対強度を $^{46}\text{Ti} : ^{48}\text{Ti} : ^{50}\text{Ti} = 9\% : 83\% : 7\%$ とした。Table3 に示した値とは若干の誤差が生じたが、スペクトルに現れた両サイドの信号は Ti の同位体であると結論付けられる。

Table 3 Ti 原子の同位体存在比とスペクトルの相対比

同位体	存在比 [%]	相対比 [%]
^{46}Ti	7.93	7.3
^{48}Ti	73.94	83.3
^{50}Ti	5.34	9.4
^{47}Ti	7.28	-
^{49}Ti	5.51	-

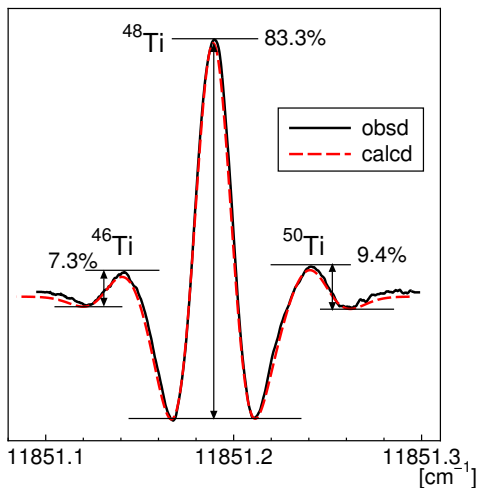


Fig.8 $a^5F_{J=4} \rightarrow z^5D_{J=3}$ の強度比

4 結論

本研究では、対向ターゲット式スパッタ装置を製作しスペクトル測定システムを構築した。Ar は $4S \rightarrow 4P$ 遷移を測定した。 $\Delta J = 0$ の遷移に関してゼーマン分裂が確認できた。 $\Delta J = +1$ の遷移に関して分裂したスペクトルがあったが、吸収率が高すぎることが原因で見かけ上分裂が生じていた。また、Ar の飽和吸収スペクトルからプラズマ領域の実効的な磁界を算出した。Ti に関

しては $a^5F_{J=5 \sim 1} \rightarrow z^5D_{J=4 \sim 0}$, $a^3H_{J=6 \sim 4} \rightarrow x^3G_{J=5 \sim 3}$, $a^3G_{J=5 \sim 3} \rightarrow x^3F_{J=4 \sim 2}$ について $\Delta J = -1, 0$ の吸収スペクトルを観測した。観測波形はゼーマン分裂のシミュレーションとよく一致した。ゼーマン分裂のない $a^5F_{J=1} \rightarrow z^5D_{J=0}$ のスペクトルから熱力学的温度を 564 K と算出した。また、 ^{48}Ti の同位体である ^{46}Ti , ^{50}Ti の信号が観測できた。

今回測定対象とした物質はスパッタガスである Ar 原子、当研究室で実績のある Ti 原子であった。今後は酸素ガスをスパッタガスに混合し酸化物 (TiO_2 等) やターゲットに 2 種類の金属を採用し金属分子のスペクトルの測定を目指す。また、対向ターゲット式の大きな特徴であるターゲット間にかかる磁場によってスペクトルはゼーマン分裂が生ずる。磁場の有無や強度を変化させる構造にすることにより研究のバリエーションが増えると考えている。ドブラー幅のスペクトル測定を行ったが、より詳細にゼーマン分裂を解析するためドブラーフリー分光法へ拡張することが望ましい。変調方法は波源変調を採用しているため測定時間の長時間化が生じる。今後は tone-brust 変調方式に変更し測定時間の短縮や SN 比の向上を目指していく。また、今回近赤外領域での測定であったが倍波発生装置の導入により 400 nm 前後の波長領域での測定も目指している。

References

- 1) L.Gianfrani, O.Monda, A.Sasso, G.M.Tino, and M.Inguscio. *Visible and ultraviolet high resolution spectroscopy of Ti I and Ti II*, Vol. 83. OPTICS COMMUNICATIONS, 1991.
- 2) Y.Maruyama, Y.Suzuki, T.Arisawa, and K.Shiba. *Laser Isotope Separation of Titanium by Two-Step Photoionization*, Vol. B44. Applied Physics B, 1987.
- 3) Lennart Minnhagen. *Spectrum and the energy levels of neutral argon, Ar I*. Journal of the OPTICAL SOCIETY of AMERICA Vol.63, NO.10, 1973.
- 4) CHARLOTTE E.MOORE. *ATOMIC ENERGY LEVELS Volume I*. NSRDS-NBS 35, 1971.

Peter Forsberg. *The Spectrum and Term System of Neutral Titanium, Ti I*. Physica Scripta Vol.44,446-476, 1991.

- 6) *J. phys. Chem. Ref. Data*, Vol. Vol. 14 Suppl. 2, pp. 148–151, 1985.