

平成 22 年 6 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19560048  
 研究課題名 (和文) スパッタ粒子とガスの輸送過程を考慮した反応性スパッタ  
 プロセスモデルの構築  
 研究課題名 (英文) Study on the modeling of reactive sputter deposition  
 including the transport process of sputtered and gas particles  
 研究代表者  
 中野 武雄 (NAKANO TAKEO)  
 成蹊大学・理工学部・助教  
 研究者番号：40237342

研究成果の概要 (和文)：化合物薄膜の製膜手法である反応性スパッタリングにおいて、膜組成制御のための研究を行った。まず蒸発源から放出された金属原子の輸送過程に、製膜時の全圧が影響し、膜組成が従来のモデルでは説明できない挙動を示すことを明らかにした。また膜表面への反応性ガスの付着確率が、特に窒化物の堆積において重要な役割を果たすことがわかった。さらにパルス放電スパッタの特性を評価し、膜構造制御の可能性を見出した。

研究成果の概要 (英文)：Reactive sputter deposition process has been studied for the precise control of deposited film composition. We clarified the effects of transport process of sputtered metal atoms and sticking probability of reactive gases. Especially, the former leads the dependence of the composition on total gas pressure, which has not been predicted by conventional process models. We also studied the characteristics of pulse power sputtering, which has been proved to be able to modify the film structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：薄膜プロセス工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：反応性スパッタリング・モデリング・薄膜堆積プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

反応性スパッタリングは、反応性ガスを含む雰囲気下で金属ターゲットをスパッタすることによって化合物の薄膜を作製する手法である。酸化物薄膜の堆積には既に産業レベルで多用されており、近年では窒化物など、酸化物以外の材料への適用も期待されてい

る。

反応性スパッタリングには、ターゲット表面に金属が露出した状態でスパッタが進行する金属モードと、表面が酸化物に覆われた状態でスパッタが行われる化合物モードとがある。反応性ガスである酸素・窒素の流量が少なく分圧が低いときには前者、流量が多

く分圧が高いときには後者が実現する。金属とその酸化物とではスパッタ率が大きく異なるために、反応性ガス流量を変化させたときにこの2つのモード間の遷移は雪崩的に生じ、また流量を増やす場合と減らす場合とでヒステリシスが発生する。金属モードでは高速な成膜速度が得られるが、酸素・窒素の組成が欠乏しがちなため、モード境界付近での微妙なプロセス制御が必要とされている。

スパッタ放出された金属原子が、反応性ガスのゲッタとして作用する効果を考慮に入れたモデルは、1980年代の後半に Berg らによって提案され、ヒステリシスやそのプロセスパラメータ依存性を説明するなど成功を収めた。Berg らのモデルでは、ターゲットから放出された金属原子はすべて容器壁に付着すると考える。よって金属モードから化合物モードへ遷移する反応性ガス流量は金属原子の放出量で決まる一定値となり、また金属モードにおける膜は金属リッチとなる。

Berg らのモデルは、ターゲットから放出された金属原子がすべて一様に容器壁面へ付着するという、いわば0次元のモデルである。一方我々は従来から、スパッタプロセスにおける金属原子の輸送過程は、プロセスガスとの衝突・散乱に影響されるため、スパッタ原子の質量や、プロセス圧力によって変化することを明らかにしてきた。プロセス圧力はスパッタ粒子の減速過程にも寄与するため、薄膜に入射する粒子のエネルギーを通して、薄膜の構造を左右することは良く知られてきた。しかしプロセス圧力が反応性スパッタプロセスのモード遷移に与える影響については、本研究の開始段階ではほとんど議論されていない状況であった。

反応性スパッタリングの酸化物堆積への有用性は既に一般的に認識されていたが、窒化物の反応性スパッタリングはまだ多くが研究室レベルの報告に留まっていた。その理由のひとつとして、高真空領域 ( $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Pa) を到達圧力とする一般的な装置を用いた報告の多くでみられる、 $10 \sim 20$  at.% にも及ぶ堆積膜中の酸素不純物が指摘されていた。窒化物の反応性スパッタリングを産業プロセスに適用する前に、この起源を明らかにすることは必須と考えられていた。

また反応性スパッタ製膜はモード遷移の機構が複雑であるため、この制御のみが議論の中心となりがちで、スパッタ製膜プロセスそのものに対する様々な新手法の適用が遅れがちであった。例えば電源を変更して放電様式を変化させたスパッタ装置を、反応性スパッタリングへ適用することはあまり一般的ではなかった。

## 2. 研究の目的

以上のような背景を踏まえ、反応性スパッタリング製膜過程を物理的に理解し、プロセス制御に寄与する指針を提供することを目的とした。具体的には、以下に列挙する3つの研究を行った。

(1) スパッタ粒子の輸送過程・付着分布と、供給される反応性ガスの装置内部における収支を含めて、反応性スパッタ製膜プロセスを理解する。具体的には、スパッタ粒子の容器各所へのデリバリーや、ターゲット表面の金属モード・化合物モード遷移、堆積した薄膜の酸化状態を、実験及びシミュレーションの両面から解析する。

(2) 窒化物のスパッタリングにおいて、薄膜に含まれる酸素不純物と、背景圧力、反応性ガス流量、堆積速度といった製膜パラメータ間の関係を明らかにする。

(3) 反応性スパッタ製膜への応用を念頭に、研究(1)のプロセス解析に用いている製膜装置に適用できるパルス電源を開発する。パルス放電の duty 比を  $5 \sim 10\%$  まで圧縮して瞬間的に大電力を投入する、いわゆる高電力パルススパッタ (HiPIMS) の基礎放電特性を調べるとともに、薄膜の構造に与える影響について調べる。

## 3. 研究の方法

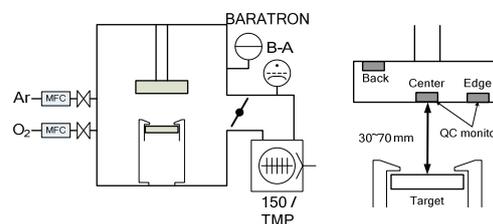


図1：製膜装置

(1) 図1のような製膜装置によって実験を行った。プロセス解析が行いやすいよう、装置は円形の陰極ターゲットの中心を通る軸に円筒対称となっている。反応性ガスの導入も同じく円筒対称となるように、ガスの流入口をターゲット近傍に設けたスパッタガンを新規に設計・製作し、スパッタ装置に取り付けた。同時にコンパクトで装置各所に設置可能な膜厚モニタを作製し、これを駆動するために、6chの入力を備えた膜厚モニタコントローラを購入した。PCとの通信プログラムを作成し、同時に複数の測定点における成膜速度を計測できるシステムを確立した。

この実験では、DC電源によって放電を行った。基本的に電力一定の放電とすることにより、放電電圧の変化によってターゲットの表面状態、すなわちモードの遷移を評価した。放電条件と堆積速度との相関を調べたの

ち、膜厚モニタの位置にSi基板を設置し、堆積した膜の組成をX線光電子分光法 (XPS) によって調べた。

(2) 図1とは独立の、既存の超高真空スパッタ装置を用いて実験を行った。本装置の到達圧力は  $5 \times 10^{-7}$  Pa である。ターゲットにはTi、プロセスガスには高純度 (~99.9999%) のアルゴンおよび窒素を用いて、TiN 薄膜を作製した。

製膜前の背景圧力としては、超高真空環境に加えて、バリアブルリークバルブを用いて酸素の疑似リークを作り、 $10^{-5} \sim 10^{-3}$  Pa 台の圧力とした環境も用いた。このような条件下で、放電電力を変化させて堆積速度を変え、種々の条件で薄膜を堆積させた。

作製された膜の組成は、(1)と同じくXPSによって分析した。試料を大気中に取り出した際に生じた表面近傍の酸化層を避け、薄膜内部の組成を見るために、表面を高エネルギー (3keV) のアルゴンイオンでスパッタエッチングすることによって、Depth Profile 測定を行った。

(3) 図1の装置に接続可能なパルス電源を新たに開発した。2つの直流電源にそれぞれIGBTスイッチを接続し、各々に逆相の制御信号を与えることで、パルス印加時・間欠期の電圧を独立に制御できる構成とした。

まずArのみにて1~5 Pa程度の圧力条件にし、電力を加えて放電を発生させ、スパッタリング製膜を行った。ターゲットはTiおよびCuを用いた。パルスの繰り返し周波数は200~300 Hz、duty比は5~10%とし、時間平均の放電電力が100 Wとなるように調節した。

まずパルス電源からの電流・電圧出力をオシロスコープで記録し、基礎放電特性を評価した。また放電プラズマの様子は発光分光装置で観察した。基板に低抵抗のSi(111)ウエハを用い、堆積した膜の表面形態を走査型電子顕微鏡で観察し、放電パラメータとの相関を調べた。

#### 4. 研究成果

(1) 酸素ガスの導入位置を容器外壁にした場合と、ターゲット近傍にした場合とで、酸素流量に対するモード遷移の様子をTiターゲットにおいて計測した。わずかではあったが、ターゲット近傍から酸素を導入した方が、少ない酸素流量で氧化物モードへの遷移が起こることが確認できた。また対称性の良い系で実験データを得られることが確認でき、開発中のシミュレーションを円筒対称の系についてのみ考えれば良くなった。

酸素を導入せずに行った金属のスパッタ製膜において、成膜速度がターゲットー基板

(T-S) 間距離と圧力にどのように依存するかを図2に示す。圧力が0.4 Paから16 Paに上がると、(1)成膜速度が落ちる(2)T-S間距離の増加による成膜速度の減少率が大きくなる(3)基板ホルダの中心と端での成膜速度の比率が大きくなり、膜厚の均一性が劣化する、などの特徴がわかる。これは高圧になると、スパッタ粒子がガスとの衝突によって減速され、輸送のモードが変わることによって説明できる。

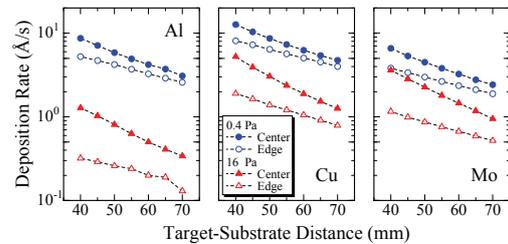


図2：製膜速度の圧力・距離依存性

次に一定圧力のArで放電を発生させ、酸素を追加導入してDC電圧によるモードの変化と、膜の組成とを調べた。図3の上部は重い元素であるNb、下側は軽い元素であるSiに対して、それぞれ酸素流量を変えて実験を行なった結果である。電圧の増減は逆だが、流量の低い側が金属モード、高い側は氧化物モードに対応する。

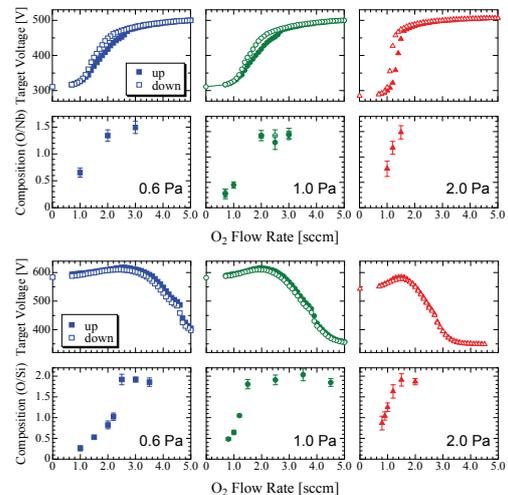


図3：Nb(上)とSi(下)のモード遷移のAr圧力依存性

金属モードの終わる酸素流量に着目すると、NbではAr圧力を変えてもそれほど変化しないのに対し、SiではAr圧力の増加とともに減少していることがわかる。これはSi金属による壁面でのゲッタ能力が低下していることを示しており、輸送過程の変化によって壁面へのSiの到達率が減少したためと考えられる。また組成を見ると、Siの場合はターゲットが金属状態のうちに膜の酸化が飽和し

ていることがわかる。これはゲッタ機能の飽和によって酸素分圧が高まり、ターゲットの酸化が進行するという Berg の反応性スパッタのモデルと矛盾する。これは図2で見られた、金属原子の付着分布の変化（高圧になると、ターゲットから遠い基板位置での堆積速度が減少する）によって説明できる。

シミュレーションコードとしては、これまで原子間の衝突を単純なBorn-Mayer型の指数関数の斥力ポテンシャルのみで扱っていたところを、非経験的分子軌道法計算プログラムであるGAMESSの出力結果を用いて散乱過程を扱えるようにプログラムを改訂した。これによって多様な原子・分子の組み合わせに対して散乱過程を扱えるようになった。

このシミュレーションプログラムを用い、スパッタ粒子が気相中に突入した場合に、ガスとの衝突によってエネルギーを失い、熱化するまでの圧力・距離積の値を各種元素について計算した。これにより、弾道的・拡散的な輸送がそれぞれ支配する2領域の境界となる圧力が、元素の重さによって遷移するという実験結果を定量的に説明することに成功した。

シミュレーションコードは従来 GNU Fortran77 に対応して開発していたが、より高速な Intel Fortran (非商用利用は無料) に対応してコード全体の再構成を行った。結果は5に記した web サイトにて公開しており、一般にダウンロード可能となっている。

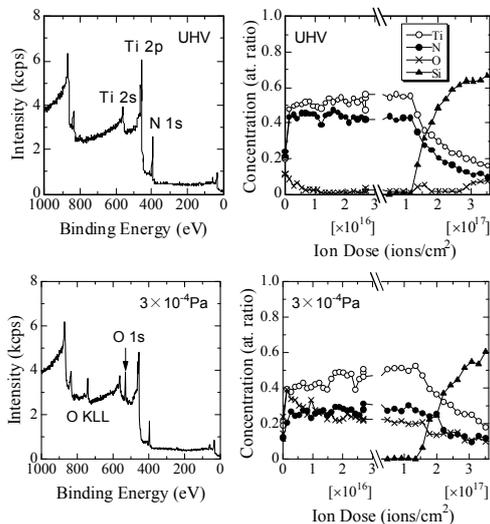


図4：TiNに含まれる酸素不純物

(2) 図4に、Ar 1Pa、N<sub>2</sub> 0.4 Paの環境下で、RF放電電力50WにてスパッタしたTiN膜の膜内部における XPS スペクトルと、得られた原子組成のdepth profileを示す。UHV 環境では純粋な TiN が得られたのに対して、 $3 \times 10^{-4}$  Pa の酸素を導入した環境では、明らかな酸素不純物の混入が確認された。後者では製膜時の雰囲気における O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 圧力比が

1/1000 程度であるにもかかわらず、薄膜にはほぼ窒素と同程度の酸素が含まれていることがわかる。

この理由は、チタン金属表面における、酸素・窒素の付着確率を考えることによって理解できる。過去に報告された、Ti 表面における各種ガスの付着確率の測定データによると、酸素では飽和吸着に至るまで付着確率ほぼ 100% であるのに対し、窒素の付着確率は飽和吸着近傍では 1/1000 以下に低下する。この付着率の低下が、圧力の違いをキャンセルし、窒素と同程度の酸素が膜に取り込まれたと考えられる。

製膜前の酸素圧力に加え、放電電力を変えて堆積速度を変化させて製膜を行ったところ、TiN 膜への酸素不純物の混入は、酸素と窒素との比率ではなく、ターゲットから時間あたりに放出される金属原子数と、導入されている酸素ガスの流量との比率によって良く記述できることがわかった。このとき堆積中の酸素分圧は、Ti 金属によるゲッタリング効果によって、放電開始前の分圧よりも顕著に低下していることが示唆された。このように、複数種類のガスが混在する反応性スパッタプロセスにおいては、ガスによる付着確率の違いが大きく影響することを明らかにできた。

(3) 図1に示した装置においてターゲットを Cu とし、圧力 5 Pa、時間平均電力 100W でのパルス電源を用いた放電の様子を、DC 放電と比較した結果を図5に示す。左が DC 放電、右がパルス放電で、写真・スペクトルとも露光時間を長く取り、時間平均としている。左右の発光スペクトルのグラフはスケールが 10 倍異なっており、パルス放電プラズマの発光が圧倒的に強いことがわかる。また DC 放電では Ar 由来の発光線が見られるのに対し、パルス放電では Cu の発光線が支配的となり、いわゆるメタルプラズマとなっていることがわかった。

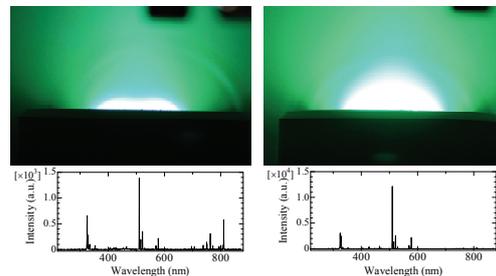


図5：DC 放電とパルス放電の比較

パルス放電において、高電力パルスが off の期間にターゲットに容器アースとは異なる電圧を加えると、パルス電圧印加後の電流波形の立ち上がりに遅延が発生し、プラズマが生じにくくなることがわかった。これはパ

ルス時に形成されたプラズマの散逸が速やかになっていること、すなわちプラズマ中の荷電粒子（イオン・電子）がターゲット電位によって移動することを示唆している。

研究(1)で開発した膜厚モニタによって、パルススパッタ時における製膜速度の電力依存性を測定した。パルス電源での製膜速度はDC放電の場合とは異なる電力依存性を示し、時間平均電力100W以下においては、むしろDCよりも高速であった。100Wではほぼ同等の成膜速度となったので、放電様式が薄膜の構造・形態に与える影響について調べた。なおパルス off 期間の電圧による堆積速度への影響はほとんど見られなかった。

実際にCu膜を堆積させてみると、表面形態は雰囲気圧力と放電様式の影響を強く受けることがわかった。図6は2万倍のSEM写真で、右下のスケールが1 $\mu$ mである。上段が圧力1Pa、下段は5Paで作製した膜で、左からDC放電、間欠期電圧が0V、+100Vのパルス放電での結果である。5PaのDC製膜では、堆積粒子のエネルギーが低い場合に顕著に見られる、隙間のある柱状構造がみられるのに対し、低圧力、パルス化、off期電圧印加、のように、粒子エネルギーが増大する条件を加えると、膜は緻密になり、さらに結晶化して再び表面凹凸が見られるようになった。

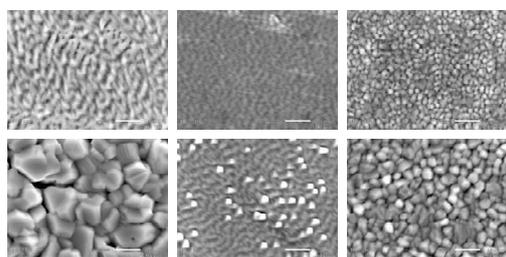


図6 : DC放電・パルス放電で作製したCu薄膜の表面形態

パルス電源を用いる本手法は、堆積粒子をイオン化し、輸送過程を制御する手法として、反応性スパッタ製膜においても膜物性を制御するための有用な技術になりうるものと期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- (1) T. Nakano, C. Murata, S. Baba, Effect of the target bias voltage during off-pulse period on the impulse magnetron sputtering, Vacuum, 査読有, vol.84, 2010, pp. 1368-1371.
- (2) T. Nakano, K. Hoshi, S. Baba, Effect of background gas environment on oxy-

gen incorporation in TiN films deposited using UHV reactive magnetron sputtering, Vacuum, 査読有, vol. 83, 2008, pp. 467-469.

[学会発表] (計5件)

- (1) H. Hirukawa, T. Nakamura, A. Suzuki, T. Nakano, S. Baba, Effects of vacuum environment on oxygen impurity during the reactive sputtering deposition of metal nitrides, ISSP2009, Kanazawa (Japan), 2009-07-09
- (2) 中野武雄, 馬場 茂, スパッタリングにおける粒子輸送とプロセス圧力の効果 (招待講演), 日本真空協会 SP 部会 第111回定例研究会 (機械振興会館) 2008-11-20
- (3) T. Nakano, T. Nakamura, A. Suzuki, N. Hirukawa, S. Baba, Contaminating Oxygen Incorporation during Reactive Sputter Deposition of Metal Nitride Films, VASSCAA-4, Matsue (Japan), 2008-10-28
- (4) T. Nakano and S. Baba, Thickness and compositional uniformity of reactively sputter-deposited films: A consideration from particle transport processes (Invited lecture), ICCG-7, Eindhoven (The Netherlands), 2008-06-17
- (5) T. Nakano, Y. Iimura and S. Baba, Effects of sputtered atom weight and ambient gas pressure on the target mode transition during reactive sputtering of metal oxides, IVC-17/ICS S-13 and ICN+T2007, Stockholm (Sweden), 2007-07-06

[図書] (計2件)

- (1) 中野武雄, 他(編集・分担執筆)、技術情報協会「スパッタ実務 [Q&A集]」2009、315
- (2) 中野武雄, 他(分担執筆)、オーム社「薄膜ハンドブック(第2版)」2008、47-51

[その他]

<http://surf.st.seikei.ac.jp/HISPUT/>  
本研究で開発したシミュレーションプログラムの公開 web ページ

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
中野 武雄 (NAKANO TAKEO)  
成蹊大学・理工学部・助教  
研究者番号 : 40237342