

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760508
 研究課題名（和文） スパッタプロセスにおける多元素同時モニタリング技術
 研究課題名（英文） simultaneous monitoring of multi-metallic atoms on sputtering process
 研究代表者
 太田 貴之（OHTA TAKAYUKI）
 和歌山大学・システム工学部・助教
 研究者番号：10379612

研究成果の概要：

スパッタプロセスは、非常に幅広い薄膜プロセスに用いられている。本研究では、高機能薄膜を高品質に形成するために、スパッタプラズマ中の数種類の金属原子密度を同時にモニタリングする技術の開発を目的とした。具体的には、金属原子密度測定用の吸収分光光源の開発し、透明導電膜製膜スパッタプラズマ中のInとZn原子密度の同時モニタリングを行い、金属原子の絶対密度計測に成功した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,700,000 | 0 | 1,700,000 |
| 2008年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 総計 | 2,900,000 | 360,000 | 3,260,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：プラズマ診断，スパッタリング，吸収分光法

1. 研究開始当初の背景

PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), MBE(Molecular Beam Epitaxy), スパッタリング等のプロセスにおいて、機能性薄膜の膜質やデバイスの再現性などを向上させるためには、その組成を制御することが重要となる。組成は、投入電力、圧力、ガス種などの各種パラメータによって制御されるが、気相や表面における活性種の振る舞いを理解し制御するためには、気相中の粒子密度を測定することが非常に重要である。これらのプロセスでは、気相中に複数の金属原子が同時に存在しており、複数の金属原子の絶対密度を同時に診断する必要がある。

吸収分光法は、気相中の粒子の絶対密度が測定できる分光手法として古くから用いられてきた。金属原子の密度測定用の吸収分光

光源として、一般的にホローカソードランプ(Hollow Cathode Lamp：HCL)が用いられる。HCLはカソード構成金属の原子発光を放射する光源であるが、カソード構成金属しか発光できないために、基本的に単一元素の密度計測しか行うことができない。カソード構成金属に合金を用いて複数の金属を発光させ、複数の金属原子密度の同時計測を行うことは可能であるが、各金属の吸光度を計測するためには、金属によっては隣り合う発光ラインが近くなり高分解能の大型分光器が必要になるなど、同時計測には制約が大きい。また、複数同時計測を行うために、HCLを複数個並列に並べて行うことは可能であるが、光源の大きさが数cmであるために、全体の測定装置も大きくなってしまふ。

そこで、マイクロホローカソードプラズマ

に注目した。マイクロホローカソードプラズマはホロー径が数百 μm と小さく大気圧程度で放電される。そのため、光源をアレイ化すると、比較的小さな形状で金属の固有スペクトルを発光することができる。これまで、マイクロホローカソードプラズマは高圧で安定に生成されるグロー放電として基礎研究がなされてきた。また、高い電流密度が得られ、ホロー効果により高エネルギー電子が存在することもわかっている。マイクロホローカソードプラズマを応用した光源として、エキシマランプや水素・窒素・酸素の原子状ラジカル測定用の真空紫外吸収分光光源の研究がなされてきた。また、マイクロホローカソードプラズマを用いたアレイ光源の報告もなされている。しかしながら、これらの光源で放射される光は、雰囲気ガスの単一スペクトルやエキシマ発光等のブロードなスペクトルであり、複数のカソード構成金属の発光は得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロホローカソードプラズマを用いて複数の金属を同時に絶対密度測定できる吸収分光光源の開発と、その光源による吸収分光法を用いて透明導電膜製膜スパッタプロセス中の複数の金属原子密度を同時に測定することを目的とした。

透明導電膜はディスプレイやタッチパネルの透明電極として、主にITO(Indium Tin Oxide)膜が使われてきた。より高機能である次世代透明導電膜として、AZO(Aluminium-doped oxide), GZO(Gallium-doped oxide), IZO(Indium Zinc-Oxide)などの薄膜が盛んに研究されている。特にIZO薄膜は、アモルファスであることから表面平坦性に優れており、エッチング加工が容易であることから、有機ELディスプレイ用の透明電極として期待されている。このスパッタプロセスにおいては、In及びZnの金属が混合したターゲットを用いた製膜方法が主に使われており、複数の原子の密度を同時に測定することがプロセスを高精度に制御するために必要となる。

3. 研究の方法

(1) マルチマイクロホローカソードランプ

開発した複数の金属元素を同時に絶対密度測定するための吸収分光光源(multi-MHCL: multi-Micro Hollow Cathode Lamp)の概略図を図1に示す。光源の大きさは直径34mm、長さ110mmで、4つのホロー部分を有する小型な光源である。この光源の典型的な電極構造と放電条件を以下に示す。内径0.7mmのCuのパイプ型電極をカソード電

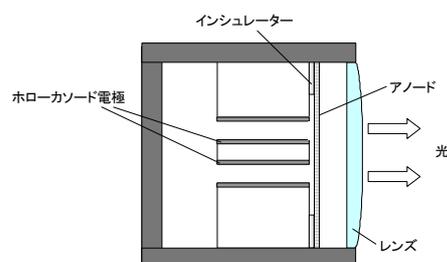


図1 マルチマイクロホローカソードランプの概略図

極として用い、Cuのメッシュあるいはホロー電極をアノード電極とした。様々な金属元素を発光させるために、Cuカソード電極に金属ワイヤを巻いた。直流電源を、安定化抵抗を介して電極に接続した。ガスはHeを用い、典型的な放電条件は電圧400V、電流40mA、ガス圧力0.01MPaとした。

multi-MHCLは、Cuをベースとなるホローカソード電極として用いた。これは、複数の金属をパイプ電極として用いると、各金属のスパッタ率や励起断面積が異なるために最適なホロー径が異なり、結果として各ホロー電極に対して個別の安定化抵抗が必要になるためである。また、Cuは他の金属に比べて比較的2次電子放出係数が高く、熱伝導性も良い。

ガスはHeを用いて、圧力は約0.01MPaとした。HeはArに比べて2次電子放出係数が高いことと、高エネルギーを持つ2次電子の数が多きことによる。また、通常は百 μm 径のホローカソード電極では、大気圧程度で最も放電開始電圧が低いが、大気圧程度ではカソード電極のスパッタ作用が望めない。そこで、ガス圧力を大気圧の1/10程度にすることでスパッタリング効果を大きくし、通常はマイクロホローカソードプラズマでは発光が難しいカソード電極を構成する金属の発光が可能となる。

multi-MHCLは以下のような特徴を持ち、コンパクトで複数の金属を同時に計測可能な光源として期待できる。

- カソード径が数百 μm であるため、点光源に近いので、適切な光学系を組み合わせることにより、効率良く受光系に集光することができる。その結果、吸収分光法においてS/N比が向上する。
- 放電ボリュームが小さいために、高輝度の発光が得られ、消費電力が抑えられる。
- 光源の大きさがコンパクトであるので、装置に取り付けが容易である。
- ベースカソードにCuを用いたことにより、金属ごとに安定化抵抗を用意する必要がない。

(2) マルチマイクロホローカソードランプを用いたスパッタリングプロセス中のモニタリング

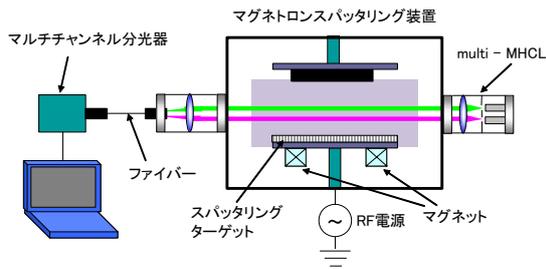


図2 マルチマイクロホローカソードランプを用いた吸収分光測定用光学系

開発した multi-MHCL を用いて吸収分光法によりマグネトロンスパッタリング中の金属原子密度の計測を行った。図2に実験で用いた吸収分光光学系を示す。multi-MHCL から出射された光はマグネトロンスパッタプラズマを透過し、光ファイバーを介しマルチチャンネル分光器で受光される。マグネトロンスパッタ装置のターゲットには RF13.56MHz の電力が印加された。ガスは Ar を用いて、総流量 300sccm、ガス圧力 5Pa でスパッタリングを行った。スパッタリングターゲットの大きさは直径 50mm で、吸収長は 70mm と仮定した。

4. 研究成果

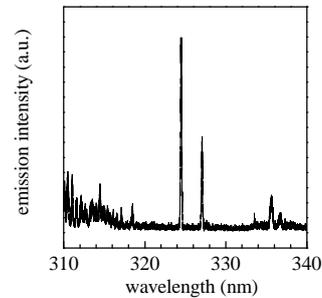
(1) マルチマイクロホローカソードプラズマの特性

図3に multi-MHCL の発光の様子を示す。放電はバッファガスに He を用い、ランプ内圧力 0.01MPa、総電流 40mA で行った。設置したカソード電極は、Cu カソードのみと Fe, Brass (Cu:65%, Zn:35%), Mo の3種類の金属をそれぞれ Cu カソードに設置したものの4種類である。図3のように、各ホローにおいて安定したグロー放電が得られることに成功した。それぞれのカソード電極からの Cu, Fe, Zn, Mo の発光スペクトルを図4に示す。Cu の分析線である $324.75\text{nm}({}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}^0)$ と $327.40\text{nm}({}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}^0)$ の発光、Fe の分析線である $371.99\text{nm}({}^5D_4 - {}^5F_5^0)$ の発光、Zn の分析線である $213.86\text{nm}({}^1S_0 - {}^1P_1^0)$ の発光、Mo の共鳴線である $379.83\text{nm}({}^7S_3 - {}^7P_4^0)$ の発光がそれぞれ得られていることがわかる。これらのことから4本のカソード電極を同時に発光させ、Cu, Fe, Zn, Mo の固有スペクトルを一度の放電で得ることに成功した。その結果、複数の金属原子密度を同時に測定できる可能性を示した。また、その他の原子として、In, Cr, Ga, Pb, Ti, Al の発光も確認している。

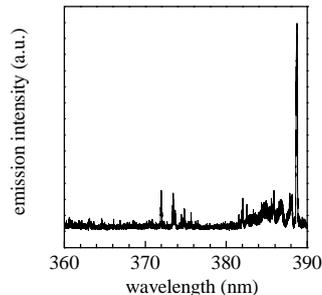
図5に金属原子の発光強度のランプ内圧力依存性を示す。放電は電流 50mA で行った。発光強度は圧力の減少とともに増加した。特に、0.04MPa より低圧で発光強度が顕著に増



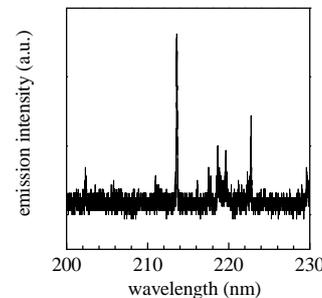
図3 マルチマイクロホローカソードランプの放電の様子



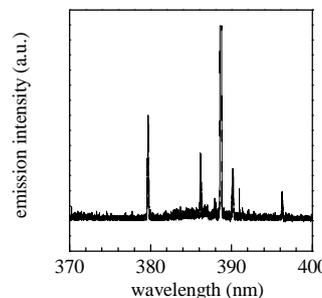
(a) Cu



(b) Fe



(c) Zn



(d) Mo

図4 multi-MHCL の発光スペクトル(Cu, Fe, Zn, Mo).

加しているのがわかる。これは、圧力の減少に伴い、スパッタリング効果が促進されたためである。また、0.01MPaにおいて、Cu原子の発光強度が最も大きかった。Arイオンエネルギー100eVにおけるCu, Cr, Fe, Moのスパッタリング率は、それぞれ0.48, 0.30, 0.20, 0.13であり、Znに関する報告はなされていない。Cu原子のスパッタリング率が最も大きいこととベースのカソード電極として用いたために表面積が最も大きく、マイクロホローカソードプラズマ中に存在するCu原子の密度が大きかったため発光強度が大きくなったと考えられる。Cr原子のスパッタリング率がFe及びMo原子より大きいものに関わらず、発光強度が小さかった。これは、Cr原子の発光を得るためにステンレスを部材として用いたために、マイクロホローカソードプラズマ中に存在するCr原子の密度が小さかったためであると考えられる。しかしながら、各金属の発光強度は概ねスパッタリング率と一致すると考えられる。

multi-MHCLのガス温度を、N₂分子の回転温度から算出した。回転温度は、N₂分子のsecond positive system (C³Π_g-B³Π_g)の(0-2)バンドの回転スペクトル(波長380.5nm)から算出した。回転温度は、実験で測定されたスペクトルと理論的に計算されたスペクトルをフィッティングすることによって求められる。カソード電極長を10mmから20mmまで変化させたところ、ガス温度は510±160から750±350Kの値をとり、multi-MHCLは低温プラズマであることが確認された。

(2) マルチマイクロホローカソードランプを用いたスパッタリングプロセス中のモニタリング

インコヒーレント光源を用いた吸収分光法による密度導出について説明する。スパッタリングプラズマを通過したmulti-MHCLの透過光の強度は次式のようになる。

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-k(\nu)L] \quad (1)$$

ここで ν は周波数、 $I(\nu)$ 及び $I_0(\nu)$ は透過光と入射光の強度、 L は吸収長、 $k(\nu)$ は周波数 ν における吸収係数を示す。一般的に吸収係数は、原子の移動によるドップラー広がりや衝突によるローレンツ広がりなど様々な要因で広がりを持つ。この $k(\nu)$ を吸収スペクトル線のプロファイルにわたって積分して、吸収遷移の下準位にある原子の密度 N を求めることができる。

$$N = \frac{8\pi\nu_0^2}{c^2} \frac{g_1}{g_2} \frac{1}{A} \int k(\nu) d\nu \quad (2)$$

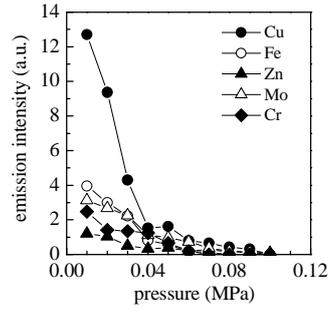


図5 発光強度のランプ内圧力依存性

ここで c は光速、 g_1 、 g_2 はそれぞれ遷移線の下準位及び上準位の統計重率、 A はインシュタインのA係数である。multi-MHCLのようなプラズマ等の放電から発生する発光スペクトル線を光源として用いる場合、発光スペクトルは周波数に対して広がりを持ち、測定される吸収率 α は入射光強度を I_{in} 、透過光強度を I_{out} とすると次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 - \frac{I_{out}}{I_{in}} \\ &= 1 - \frac{\int f_1(\nu) \exp[-k_0 f_2(\nu)L] d\nu}{\int f_1(\nu) d\nu} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで $f_1(\nu)$ はmulti-MHCLの発光ラインプロファイル関数、 $f_2(\nu)$ はスパッタリングプラズマ中の測定対象原子の吸収ラインプロファイル関数である。本研究では、計測対象が低圧のスパッタリングプラズマであるので、吸収プロファイル $f_2(\nu)$ はドップラー広がりによるガウスプロファイルとして仮定した。また、光源であるmulti-MHCLは高圧放電であるため、発光プロファイル $f_1(\nu)$ はガウス型とローレンツ型の線広がりとの畳み込み積分であるフォークト関数で与えられる。ローレンツ・ドップラー比はこのフォークト関数の広がり決定し、この値から光源のプロファイルを決めることができる。これらの式を用いて、光源の発光プロファイルおよび吸収プロファイルを得ることができるため、吸収率との関係から吸収係数を求めることができる。本研究では、スパッタリングプラズマ中の金属原子の吸収プロファイルを350Kのドップラー広がりとし、multi-MHCLの発光プロファイルは、ガス温度がカソード長が10mmのとき、約500Kであったことによる原子温度500Kとするフォークトプロファイルを仮定した。

図6にCu, Mo, In, Zn原子の絶対密度のRF電力依存性を示す。RF電力の増加とともに、金属原子密度は増加し、0から100Wの範囲では、10⁸から10¹⁰cm⁻³オーダーで測定された。この結果より、multi-MHCLを用いて、複

数の金属元素を同時測定することが可能であることが示された。

次に、透明電極IZO膜薄膜スパッタプロセスにおいて、In及びZn原子の絶対密度同時測定を試みた。はじめに、In及びZn原子同時密度測定用にmulti-MHCLを開発した。これまでの光源では、1つのホローカソード電極に対して1元素が発光していたが、色収差や発光領域が広いために吸収分光法における受光光学系が複雑となり、測定精度が落ちるという問題が発生していた。そこで、電極構造を変更することで、1つのカソード電極より2つ以上の金属の発光を得ることができた。図6にIn及びZn原子の同時発光スペクトルを示す。Zn (213.9 nm)及びIn (303.9 nm)の発光スペクトルが得られていることがわかる。この結果、発光領域が小さくなり、より点光源に近づいたために、受光光学系の簡素化が可能となった。また、光源自体も小さくすることが可能となった。

この光源を用いて図2の実験系でIZO膜薄膜スパッタプロセス中のIn及びZn原子の絶対密度同時測定を行った。図7にIn及びZn原子密度のRF電力依存性を示す。本実験条件では、RF電力を大きくするにつれてそれぞれの原子密度は増加し 10^9 - 10^{10} cm⁻³であることがわかった。また、In及びZn原子密度の比率は、ほぼスパッタターゲットの含有量に等しいことが明らかにされた。

実際にIZO薄膜を製膜したところ、可視光領域である波長400-800nmの領域で光透過率85%以上、比抵抗 10^{-4} - 10^{-5} cm $\cdot\Omega$ の特性を得た。また、低RF電力の条件、すなわちIn及びZn原子密度が低い条件で高品質の薄膜が製膜できることが示唆された。この条件下では、堆積速度は、15-25nm/minであった。一方で、図7の測定した金属原子密度から基板に照射される粒子のフラックスを計算し堆積速度を見積もったところ、In原子は0.5-2.8nm/min、Zn原子は0.1-0.5nm/minほどであった。このことより、IZO堆積にはIn及びZn原子以外のラジカルが大きな寄与を及ぼしていることが示唆された。

本研究では、マイクロホローカソードプラズマを用いて複数の金属を同時に絶対密度測定できる吸収分光光源の開発と、その光源による吸収分光法を用いて透明導電膜IZO膜製膜スパッタプロセス中のIn及びZn金属原子密度を同時に測定することを目的とした。

4本のカソード電極を同時に発光させ、Cu, Fe, Zn, Moの固有スペクトルを一度の放電で得ることに成功した。このことより、複数の金属原子密度を同時に測定できる可能性を

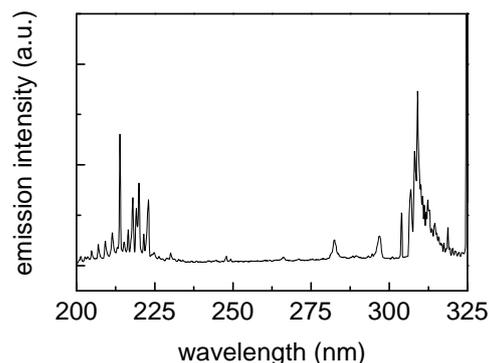


図6 In及びZn原子の同時発光スペクトル

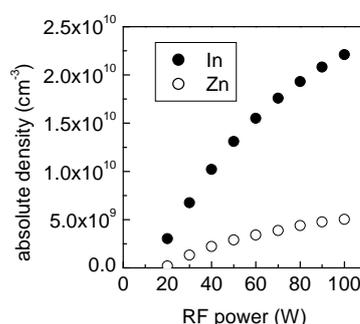


図7 In及びZn原子密度のRF電力依存性

示した。

また、この光源を用いた吸収分光法によるスパッタリングプラズマでのCu, Mo, In, Zn原子の絶対密度測定実験を行った。本研究の実験条件下で、密度は 10^8 から 10^{10} cm⁻³オーダーで測定された。この結果より、multi-MHCLを用いて、複数の金属元素を同時測定することが可能であることが示された。

透明導電IZO薄膜スパッタプロセスにおいて、In及びZn原子の絶対密度同時測定を行った結果、 10^9 - 10^{10} cm⁻³であることがわかった。この結果から、スパッタプロセス中における複数の金属原子密度をモニタリングすることが

本光源のような複数の元素を簡便に測定できる光源は他になく、半導体製造装置の量産機に搭載されれば歩留まりが向上し工業的・産業的に大きく貢献できる。また、スパッタプロセスの気相と表面反応プロセスの解明につながり、学術的にも大きな意義がある。国内・国際会議において招待講演を行っており、評価されている。またスパッタリングだけでなく、半導体製造メーカーから半導体エッチングプロセスで生成される金属原子モニタリングに関する問い合わせがあり、産業的にも貢献できると考えられる。

今後の展望として、multi-MHCLの発光プロ

ファイルなどをレーザー吸収分光法などの計測法を用いて同定し、より精度の高い密度計測法の確立を行うことが課題となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計1件)

- ① T. Ohta, M. Ito, Y. Tachibana, S. Taneda, S. Takashima, M. Hori, H. Kano, S. Den, Simultaneous monitoring of metallic atom densities in sputtering process using multi-micro hollow cathode lamp, Appl. Phys. Lett., , 90, 251502-1 - 25102-3, (2007) 査読有

〔学会発表〕 (計19件)

- ① 太田貴之, マイクロホローカソードプラズマを用いた複数金属同時測定用吸収分光光源の開発, 電気学会研究フォーラム先端プラズマ技術を利用したナノテクノロジーおよびバイオ分野への応用に関する研究, 第3回: 大気圧および液体中におけるプラズマ生成と応用, 2009年1月14日、静岡大学 (招待講演) .
- ② T. Ohta, N. Takota, Y. Tachibana, M. Ito, Y. Higashijima, H. Kano, S. Den, M. Hori, Simultaneous monitoring of absolute densities of In and Zn atoms in indium zinc oxide sputtering process, The International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 9-13, December 2008, Nagoya, Japan (招待講演) .
- ③ T. Ohta, Y. Tachibana, N. Takota, M. Ito, S. Takashima, Y. Higashijima, H. Kano, S. Den, M. Hori, Simultaneous monitoring of absolute densities of multi metallic atoms in magnetron sputtering employing micro hollow cathode lamp, 11th international conference on plasma surface engineering, September 15-19, 2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- ④ T. Ohta, Y. Tachibana, N. Takota, M. Ito, S. Takashima, Y. Higashijima, H. Kano, S. Den, M. Hori, Effects of cathode dimension on plasma characteristics of multi-micro hollow cathode lamp, 19th European Conference on Atomic & Molecular Physics of Ionized Gases, July 15-19, 2008, Granada, Spain.
- ⑤ T. Ohta, Y. Tachibana, M. Ito, S. Takashima, Y. Higashijima, H. Kano, S.

Den, M. Hori, plasma diagnostics on multi-micro hollow light source, 18th international symposium on plasma chemistry, August 26-31, 2007, Kyoto, Japan.

- ⑥ T. Ohta, Y. Tachibana, M. Ito, S. Takashima, Y. Higashijima, H. Kano, S. Den, M. Hori, Development of multi metallic emission array using micro hollow cathode plasma, XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sys.wakayama-u.ac.jp/om/photonics/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 貴之 (OHTA TAKAYUKI)
和歌山大学・システム工学部・助教
研究者番号: 10379612

