イオン線吸収法による誘導結合プラズマ支援 DC スパッタ中の Ti イオン密度測定とイオン化機構の検討

沖村 邦雄, 中村 忠, 森 恒
(東海大学電子情報学部エレクトロニクス学科)

Optical Absorption Measurements of Sputtered Ti Ion Density and Discussion of Ionization Mechanisms in Inductively Coupled Plasma-Assisted DC Sputtering

OKIMURA Kunio, NAKAMURA Tadashi and MORI Hisashi

Department of Electronics, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

(Received 7 April 2004 / Accepted 31 May 2004)

This study discusses the ionization mechanisms of sputtered titanium (Ti) in inductively coupled plasma (ICP)-assisted dc magnetron sputtering based on measurements and model analyses. Ionic and atomic densities of sputtered titanium were measured using an optical absorption method under an Ar pressure of 3.5 Pa against rf (13.56 MHz) power applied to the inserted coil. A Langmuir probe provided measurements of electron densities against coil rf power, giving input parameters for model analyses. We adopted a model analysis method presented by J. Hopwood and F. Qian [J. Appl. Phys. 78, 758 (1995)]. Variations of ionic and atomic densities and ionization fractions against electron density from model calculation agreed with those obtained by measurements. The results showed clearly that electron impact ionization dominates ionization of sputtered titanium in higher electron density regions compared to Penning ionization through Ar metastable atoms. Penning ionization played an important role at the lower electron density region because of the longer time for radiative decay of Ar metastable atoms.

Keywords:

inductively coupled plasma assisted sputtering, sputtered Ti ion, optical absorption measurement, ionization mechanism

1. はじめに

スパッタ成膜装置に内部コイルによる誘導結合プラズマを導入した誘導結合プラズマ支援スパッタ法 (Inductively Coupled Plasma-assisted Sputtering: 以下 ICP 支援スパッタ法) は, スパッタされたターゲット原子のイオン化を高めることができ, 半導体プロセスにおける高アスペクト比トレンチへの金属薄膜の埋め込み等への応用へ向けた基礎的研究が進められている[1-3]. 筆者らは, ICP 支援スパッタ法を磁気記録用強磁性体薄膜の堆積やその下地膜等への幅広い用途を有する Ti 薄膜の堆積に応用し, 良好な結晶配向成長を示した[4-5]. ICP 支援スパッタ法において基板へ入射する高いイオン束や高密度プラズマによる活性粒子束の生成が優れた結晶薄膜堆積をもたらすものと考えられた. したがって, ICP 支援スパッタにおけるスパッタ原子のイオン化率やイオン化機構を明確にすることがより高度な応用を推進するために必要であり, 実験および理論的な研究が行われてきた[6-10]. 筆者らは, Ti をターゲットとする ICP 支援 rf スパッタにおいて, Ti イオン線吸収法を用いてスパッタされた Ti のイオン密度測定を行い, ICP 生成のコイル印加電力や Ar 圧力に対する Ti イオン密度やイオン化率を示した[11-13]. しかしながら, 測定した Ti

author's e-mail: okifn@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

イオン密度と ICP 支援スパッタのプラズマパラメータとの関係の議論やスパッタ Ti のイオン化機構の検討は不十分であった. 本論文では, ICP 支援 DC スパッタにおいてスパッタ Ti の原子密度およびイオン密度を測定し, プローブ測定によって得たプラズマパラメータを基にして, モデル計算との比較によって Ti のイオン化機構を検討した. モデル計算は J. Hopwood, F. Qian によって提案された計算法[14]を用いた. ICP 支援 DC スパッタ法は, スパッタされる Ti 原子密度をターゲット DC バイアス電圧によってほぼ一定値に維持できるために, 実験条件に沿ったモデル計算が可能となった.

2. 実験方法およびモデル計算

2.1 イオン線吸収法による Ti イオン密度測定

Fig. 1 に ICP 支援 DC スパッタ装置図を示す. Ti ターゲットは直径 100 mm, 純度 99.99% であり, ターゲットと下部アース電極間距離は 55 mm である. ICP 生成用コイルは巻き直径 85 mm の SUS 製 2 ターンであり, シリコン系材料 (厚さ 1 mm) で絶縁被覆されている. 本コイルを絶縁被覆することによって, 絶縁被覆しない場合に比べてより高密度, 低空間電位のプラズマを生成することができ[5], 成膜

Fig. 1 Schematic diagram of the ICP-assisted dc sputtering apparatus using an internal coil with insulated surface. Radio frequency of 13.56 MHz was supplied to the coil through a matching circuit. The coil end was terminated to ground directly. The figure shows the light path for optical absorption measurements.

等への応用に優れると考えられる．本研究ではスパッタ条件として，Ar 圧力 3.5 Pa，ターゲット DC バイアス - 600 V を主とした．Ar 圧力はスパッタされる Ti 原子密度が 3 ~ 10 Pa 程度において高いこと [12] および良質な結晶薄膜が得られる条件を考慮して 3.5 Pa とした．ICP 生成用コイルには 13.56 MHz の高周波電力を整合器を介して印加した．装置の排気には 1,200 l/s の排気速度を有する油拡散ポンプおよび 70 l/s のターボ分子ポンプ (TMP) を併用した．TMP は Ar 封入時の排気速度の低下が小さく，Ar 圧力 3.5 Pa の実験条件において排気を支える役割を担っている．実験開始前の初期真空度は 2.0×10^{-4} Pa 以下とした．

スパッタされた Ti のイオン密度は，市販の Ti 陰極ホロカソードランプ (L233-22NB; Hamamatsu Photonics K. K.) を光源として，Fig. 1 のような光路でイオン線吸収測定を行い，得られた光吸収率から算出した．また Ti 原子密度も同様に Ti 原子の発光線を用いて光吸収法によって測定した．Ti イオンおよび Ti 原子発光に対する吸収測定は同一の光学系で行うことができ，同一視線におけるイオン密度及び原子密度を取得することができる．線スペクトル光源を用いた光吸収法 [15, 16] では，周波数 ν に対して強度 $I(\nu)$ をもつ単色光が厚さ L ，吸収係数 $k(\nu)$ を有する媒質中で吸収を受けるとき $I(\nu) \exp[-k(\nu)L]$ に減衰する．また，吸収を受けるスペクトル線の下準位にある粒子密度 N は周波数 ν における吸収係数 $k(\nu)$ と次式の関係にある．

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

ここで λ は吸収線の波長， g_1, g_2 は吸収線の下準位および上準位の統計重率， τ は上準位における寿命であり，遷移確率 A と $\tau = A^{-1}$ の関係にある．今，光源ランプからの入射光強度を I_0 ，スパッタ中を通過後の出射光強度を I_t とするとき，光吸収率 A_L は吸収係数 $k(\nu)$ と次式の関係で結ばれる．

$$A_L = 1 - \frac{I_t}{I_0} = 1 - \frac{\int I(\nu) e^{-k(\nu)L} d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \quad (2)$$

したがって，吸収率 A_L から原子密度を算出するためには光源からの発光線強度プロファイル $I(\nu)$ および測定対象プラズマでの吸収プロファイル $k(\nu)$ が必要となる．本研究ではこれらのプロファイルとして，Ti 原子に対する吸収測定では 350 K を，Ti イオンに対する吸収測定では高い運動エネルギーを考慮して 500 K の温度のドップラープロファイルを仮定した [17, 18]．今回の放電条件である Ar 圧力 3.5 Pa では，後述のように電子密度が 10^{12} cm^{-3} 以下であり，ドップラープロファイルを仮定することは適当と考えられる．

Fig. 2 に Ti イオン (Ti⁺) の基底準位を含むエネルギーダイアグラムを示す [11, 19, 20]．図中に示されているように Ti イオン基底準位は 4 重項 ($a^4F_{3/2,5/2,7/2,9/2}$) を取り， $z^4G_{5/2,7/2,9/2}$ 準位から遷移する発光が 336 ~ 339 nm にある．そこで，スパッタ中およびランプ双方の発光スペクトルを調べた．その結果，Fig. 3 に示すように ICP 支援のない通常のスパッタにおいて，336.12 nm ($z^4G_{9/2} \rightarrow a^4F_{7/2}$)，337.28 nm ($z^4G_{7/2} \rightarrow a^4F_{5/2}$)，338.38 nm ($z^4G_{5/2} \rightarrow a^4F_{3/2}$) のイオン線発光が明瞭に同定された [11]．またホロカソードランプの発光スペクトルもランプに流す電流値を 15 mA 程度とやや大きくすれば同様に Ti イオン線発光が明瞭に得られた．したがって，Fig. 3 の中で近接線がなく強度が最も強い 336.12 nm を吸収線として測定を行った．Fig. 2 に示されるように，336.12 nm を吸収線とする測定では $a^4F_{7/2}$ 準位密度が得られる．そこで，Ti イオン基底準位密度の算出は，4 重項の各準位密度がボルツマン方程式で互いに記述できると仮定して， $a^4F_{7/2}$ 準位密度を基に Fig. 2 に示されている各準位の統計重率およびエネルギー差から他の準位の密度を算出して，それらの和を基底準位全体の密度とした [11]．

一方，Ti 原子基底準位は 3 重項 ($a^3F_{2,3,4}$) を取り， $y^3G_{3,4,5}$ 準位から遷移する発光が 363 ~ 366 nm にある．そこで 363.55 nm ($y^3G_3 \rightarrow a^3F_2$) を吸収線として測定を行った．こ

Fig. 2 Level diagram of Ti⁺ for transitions concerning this study. In this diagram, values in () denote degeneracy, g_k, g_i , and those in [] show transition probability, $A_{ki} (\times 10^8 \text{ s}^{-1})$. Transition of $z^4G_{9/2} \rightarrow a^4F_{7/2}$ with wavelength of 336.12 nm was used as absorption line [11].

Fig. 3 Typical emission spectrum from 334 nm to 339 nm containing a series of transition of Ti ; $z^4G^{\circ} \rightarrow a^4F$ in Ar sputtering at pressure of 3.5 Pa with rf power of 200 W[11].

の場合も Ti イオンと同様に, a^3F_2 準位密度を基に統計重率およびエネルギー差から他の準位の密度を算出して基底準位全体の密度を算出した。

Ti スパッタ中のプラズマパラメータを測定するために長さ 2 mm, 直径 0.3 mm のタングステン製ラングミュアプローブを用いた。プローブ測定ではプローブ探針表面へのスパッタ Ti の付着が問題となるため, 測定時のみプローブを挿入できるプローブ可動システムとして, さらに -300 V 程度の深い負バイアスでイオン衝撃ポンパードを継続しながら 1 s 程度の短時間にプローブ電圧 - 電流特性を取得することによって, Ti スパッタ中においても経時変化のないプローブ測定を行うことができた。

2.2 モデル計算

スパッタされた Ti のイオン化を含む挙動を検討するために, J. Hopwood, F. Qian によって提案されたモデル計算 [14] を適用した。このモデルは, プラズマ中で Ar 中性原子との衝突によって熱化されたスパッタ原子に対して適用されるものであり, ターゲットから放出されたスパッタ原子の対流項は考慮されていない。実験条件である Ar 圧力 3.5 Pa では中性原子の平均自由行程は数 mm 程度であり, 測定を行った位置がターゲットから 30 mm と離れていることから, スパッタ Ti 原子は十分に熱化されているとみなしてよい。このモデル計算では, スパッタプロセスが定常状態にあるときの Ti イオン, Ar イオンおよび Ar 準安定原子に対する生成と消滅のバランスを考え, 消滅項は拡散および放射の寿命によって与えるものである。計算に用いた式は以下の (3) ~ (7) である。

$$k_{Ti} n_e n_{Ti} + k_p n_{Ar}^m n_{Ti} = \tau_{Ti}^{-1} n_{Ti} + \quad (3)$$

$$k_{Ar} n_e n_{Ar} + k_{Ar}^m n_{Ar}^m n_e = \tau_{Ar}^{-1} n_{Ar} + \quad (4)$$

$$k_e n_e n_{Ar} = n_{Ar}^m (k_{Ar}^m n_e + k_p n_{Ti} + \tau_m^{-1} + \tau_r^{-1}) \quad (5)$$

$$n_{Tis} = n_{Ti} + n_{Ti} + \quad (6)$$

$$n_e = n_{Ar} + n_{Ti} + \quad (7)$$

Table 1 Definitions of symbols involved in equations (3) ~ (7) and their units.

Symbol	Parameter	Units
Inputs:		
n_{Ar}	argon neutral density	cm^{-3}
n_{Tis}	total titanium density	cm^{-3}
n_e	electron density	cm^{-3}
Outputs:		
T_e	electron temperature	eV
n_{Ar}^+	argon-ion density	cm^{-3}
n_{Ti}	titanium atom density	cm^{-3}
n_{Ti}^+	titanium ion density	cm^{-3}
n_{Ar}^m	metastable argon density	cm^{-3}
n_{Ti}^+/n_{Tis}	ion fraction	
Rate constants:		
K_p	Penning ionization for Ti	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
k_{Ti}	electron impact ionization for Ti	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
k_{Ar}	electron impact ionization for Ar	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
K_e	electron impact excitation for Ar	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
k_{Ar}^m	electron impact ionization for Ar^m	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Lifetimes:		
τ_r	Ar^m radiative decay	s
τ_m	Ar^m diffusive decay	s
τ_{Ar}^+	argon ion	s
τ_{Ti}^+	titanium ion	s

ここで, 式 (3), (4), (5) はそれぞれ Ti イオン, Ar イオンおよび Ar 準安定原子に対する生成と消滅のバランス式であり, 式 (6), (7) はスパッタされた Ti の粒子数保存とプラズマの準中性条件式である。ここで, Table 1 に各諸量の定義をまとめて示した。

また, 電子衝突過程の反応速度定数は, 電子の速度分布を Maxwellian 分布として, 各過程の反応断面積の文献値を用いて次式のように数値積分を行って得る。

$$k_j = \langle \sigma_j \nu \rangle = \int_{E_t}^{\infty} \nu \sigma_j(E) f(E) dE \quad (8)$$

ここで ν は電子速度, E_t は反応のしきい値エネルギーである。

Ar 準安定原子による Ti に対するペニング電離の反応速度定数は, Ar 中性原子の熱速度 ν_0 を用いて $k_p = \sigma_p \nu_0$ から計算した。Ti に対するペニング電離の断面積に関する報告は見当たらず, ここでは J. Hopwood, F. Qian が Al に対して適用しているように, Ti の原子半径から推定される値として $\sigma_p = 1.30 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ を用いた。したがって, Ar 中性原子の温度を 350 K とするとき, $k_p = 6.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ となる。

一方, 式 (3) ~ (5) における消滅項は各過程に対する寿命 τ によって記述される。各過程に対する寿命は J. Hopwood, F. Qian にしたがって Ti に対する寿命を計算および文献から決定した。ここで, Ar 準安定原子の消滅は (5) 式

の右辺に示されるように、電子衝突電離、ペニング電離による他、拡散および放射による損失を考慮する必要がある。この中で、放射による損失は後述のように電子密度に強く依存するため、ICP 支援スパッタによって電子密度が大きく変化する場合には極めて重要である。そこで、放射の寿命について述べる。準安定原子は下準位への発光は禁制であるが、その準位が 11.55 eV および 11.72 eV と高いためにプラズマ中の低エネルギー電子の衝突によって基底準位への遷移が可能な共鳴準位へと励起される。したがって、プラズマ中のほとんどの電子がこの励起に寄与することになり、Ar 準安定原子と電子との衝突周波数 ν_{m-e} が Ar 準安定原子の放射を律速することになる。同時に、共鳴準位からの発光はプラズマ中の Ar 基底準位原子によって吸収され強くトラップされるために、このトラップの寿命 τ_t も Ar 準安定原子の寿命に効くことになる。以上の結果、Ar 準安定原子の有効寿命は $\tau_r \sim \nu_{m-e}^{-1} + \tau_t$ と近似できる。Ar 準安定原子と電子との衝突周波数 ν_{m-e} および共鳴準位からの発光のトラップの寿命 τ_t については J. Hopwood, F. Qian らの計算にしたがった [14]。

本モデル計算において、収束解を得るための計算の流れを述べる。まず、Table 1 に示した入力パラメータ n_{Ar} , n_{Ti} , n_e の値を与える。ここで n_{Ti} , n_e には測定値を与え、 n_{Ar} には温度 350 K として状態方程式から算出した値を与えた。これらに加えて、諸量に対して適当な値を初期値として (3)~(6) 式の繰り返し計算を行う。ここで、 k_p 以外の反応速度定数は初期値として与えた電子温度 T_e の値を用いて (8) 式によって計算される。同様に、寿命 τ_{Ar^+} , τ_{Ti^+} は両極性拡散係数に依存し、 τ_r は ν_{m-e} に依存するため、 T_e の値を用いて算出される。(3)~(6) 式の繰り返し計算の結果として収束値が得られれば、準中性条件式 (7) が成立するかどうかを調べる。成立しなければ、 T_e の値をわずかに変えて反応速度定数および寿命を計算し直し、再度繰り返し計算を行い、最終的に (7) 式を含めて収束解を得る。以上の計算の結果、収束解として T_e , n_{Ar^+} , n_{Ti} , n_{Ti^+} , n_{Ar}^m が出力され、Ti のイオン化率の値 n_{Ti^+}/n_{Ti} が得られることになる。 T_e の値が収束値として得られることから、各過程の反応速度定数及び寿命も収束値として得られることになる。

3. 実験結果および考察

Ar 圧力 3.5 Pa, ターゲット DC バイアス - 600 V における、ICP 生成用コイル印加電力に対する Ti 原子密度、Ti イオン密度および電子密度の変化を Fig. 4(a) に示す。Ti 原子密度、イオン密度はターゲット面から 30 mm の位置で測定され、プラズマ長すなわち吸収長 L を 10 cm として算出した平均密度である。ラングミュアプローブ測定は、同じ高さにおいて電極の中心軸上で行った。電子密度はコイル印加電力 80 W における $1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ から、120 W における $6.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ へと増加した。すなわちコイル印加電力 120 W をしきい値として、低密度の電界結合放電より高密度の誘導結合放電へ移行することがわかる。なお、コイル印加電力が 80 W 以下においても電子密度が 10^{10} cm^{-3} 程度

Fig. 4 (a) Variations of Ti ion and Ti atom densities and electron density against coil rf power at Ar pressure of 3.5 Pa for a fixed target dc bias voltage of -600 V. Densities of Ti ion and atom were measured at the fixed axial position of 30 mm apart from the target surface. (b) Replot of values of Ti ion and Ti atom densities together with derived value of ionization fraction against measured electron densities.

と比較的高いのは、ターゲットに印加された DC バイアスによって放電が生成されているためである。コイル印加電力が 160 W 以上において電子密度は $8.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度で飽和している。このように表面を絶縁被覆したコイルによって $6 \sim 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度のプラズマを生成できた。電子温度は、コイル印加電力が 80 W 以下では 2.5 eV 程度であり、160 W 以上でもそれ程変化しなかった。一方、絶縁被覆しない金属表面を持つ SUS 製コイルを挿入した場合は、コイル印加電力が 160 W 以上においても電子密度は $2 \sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、Fig. 4(a) のような電子密度の増加は得られなかった。また、Fig. 4 における空間電位が 160 W 以上で 30 V 程度と低い値であるのに対して、絶縁被覆しないコイル使用時は 100 V 程度の高い空間電位および 4~5 eV 程度の高い電子温度を示した。これは 13.56 MHz のコイル印加高周波の正振幅時にコイル金属面に電子が流入して損失となることから、電子密度が低く高空間電位および高電子温度のプラズマが生成されと考えられる。絶縁被覆されたコイル使用による高密度、低空間電位プラズマは基板バイアス印加などの方法によって高配向、高堆積速度の成膜を実現できることなど、プロセス用プラズマとして優れたポテンシャルを有している。

Fig. 4(a) に示されているように、コイル印加電力が変化してもスパッタされる Ti 原子密度は $2.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度でほぼ一定の値であった。なお、コイル印加電力が 0 W すなわち ICP 支援のない場合、Ti 原子密度は $2.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度、Ti イオン密度は $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、いずれ

の値もコイル印加電力 40 W における値よりも大きかった。ICP 支援のない場合、いわゆるマグネトロン放電が生成されており、ターゲットのエロージョントラック近傍においてプラズマ密度が局所的に高く、その部位においてスパッタが効率よく生じている状態にある。本論文で示している電子密度はターゲット中心軸上での測定値であり、中心軸上から径方向へ 30 mm の位置にあるエロージョントラック近傍での電子密度はかなり高いものと考えられる。したがって、ICP 支援のない場合に、視線方向の平均値として得られる Ti 原子密度および Ti イオン密度ともに高い値となっているものと考えられる。コイル印加電力が 80 W 程度まではコイル内のプラズマ密度はまだ低いものの、放電構造が徐々に変化するためにマグネトロン放電によるスパッタの低下をもたらし、Ti 原子密度および Ti イオン密度共にやや減少する結果になったと考えられる。なお、ターゲット消費電力は ICP 支援のない場合 70 W 程度であり、コイル印加電力 80 W では 80 W とわずかに増加したのみであった。コイル印加電力が 80 W 以上ではプラズマ密度の増加に伴って増加し、コイル印加電力 160 W ではターゲット電力は 125 W へ増加した。したがって、コイル印加電力が 80 ~ 160 W にかけてスパッタの増加による Ti 原子密度の増加が予想されるが、Ti イオン密度の増分を考慮してもその増加はわずかであった。この原因として、前述のように放電構造の変化に伴って主にスパッタされる部位が変わることに起因するスパッタ率の変化が考えられるが、現在のところ明確ではない。今後、Ti 原子密度および Ti イオン密度とターゲット電力およびプラズマ状態との関係を詳細に調べた上で検討を行いたいと考えている。

Ti イオン密度はコイル印加電力 40 W における $6.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ から 160 W における $2.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ へと増加した。なお、イオン線吸収測定においてコイル印加電力 40 W 時の $336.12 \text{ nm} (z^4\text{G}_{9/2} - a^4\text{F}_{7/2})$ の吸収率は 4.6% であった。そして 160 W 以上の電力では Ti イオン密度は $2.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度で飽和傾向を示した。ここで、電子密度はコイル電力 120 W において顕著に増加するのに対して、Ti イオン密度の増加は比較的緩やかである。Ti のイオン化エネルギーは 6.82 eV と Ar の 15.76 eV に比べて格段に低い。そのため、コイル印加電力が小さい領域において、マグネトロン効果によって生成された比較的高い密度のプラズマによって Ti のイオン化がある程度促進されていると考えられる。つまり、誘導結合プラズマの生成に伴って Ti のイオン化は促進されるが、40 W における Ti イオン密度 $6.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ は電子密度 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ に対して 60% であり、160 W における Ti イオン密度 $2.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ は電子密度 $8.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ に対して 26% であるのと比較して、低いコイル電力から Ti がプラズマ維持に寄与していることがわかる。

Fig. 4(b)は、後述のモデル計算の結果と比較するために Fig. 4(a)の結果を電子密度を横軸として再プロットしたものである。また、Ti 原子密度と Ti イオン密度から算出した Ti のイオン化率の値を示した。Ti イオン化率の値は 40 W における 0.025 から 240 W における 0.105 へと増加した。

次に、Ar 圧力 3.5 Pa に対するモデル計算の結果を Fig. 5

(a) - (c)に示す。本計算において、ターゲットから供給される全 Ti 原子密度は Fig. 4(a)に示した測定値に基づき、 $2.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 一定とした。Fig. 5(a) - (c)は、モデル計算の入力パラメータである電子密度に対して得られた諸量を示している。尚、電子密度の値として Fig. 4(a)に示した測定値と同一を選んでモデル計算を行い結果をプロットしている。

Fig. 5(a)は Ar イオンおよび Ar 準安定原子の密度、Fig. 5(b)は Ti 原子密度、Ti イオン密度および Ti のイオン化率である。Fig. 5(c)には、電子衝突電離およびペニング電離のレートに加えて電子温度の値を示した。まず Ar イオン密度は電子密度の増加にほぼ比例して増加し、準中性条件に基づいて両者の差異が Fig. 5(b)に示した Ti イオン密度となっている。Fig. 5(a)において、Ar 準安定原子密度は電子密度が $1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ よりも高い領域ではわずかな増加を

Fig. 5 Results of model analyses against electron densities which had been given as input parameters in the model calculation. (a) Densities of Ar ion and Ar metastable atom. (b) Densities of Ti ion and Ti atom, and derived values of ionization fractions of Ti. (c) Ionization rate of Ti by electron impact and Penning process in addition to electron temperature.

示すのみで飽和傾向にある。Fig. 5(b)において、Ti イオン密度の値は電子密度の値が $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以下では 10^9 cm^{-3} 台であり、 $6.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高電子密度域では 10^{10} cm^{-3} 台である。例えば電子密度が $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ のとき、Ti イオン密度は $4.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ であり、電子密度が $8.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ のとき Ti イオン密度は $1.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。Ti のイオン化率の値は、電子密度が $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ のとき 0.020、電子密度が $8.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ のとき 0.09 であり、Ti イオン密度、イオン化率ともに、Fig. 4(b)に示した測定値とよい一致を示している。一般に ICP 支援スパッタにおいてスパッタ金属が高度にイオン化すると考えられているが、筆者らは Ti のイオン化率が Ar ガス圧に強く依存することを報告した[12]。つまり本研究で対象とした 3.5 Pa よりも圧力が高くなると Ti のイオン化は顕著に促進され、10~20 Pa 程度では数十%以上に達すると考えられる。Fig. 5(c)において、電子密度 $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以下ではペニング電離レートが電子衝突電離レートを上回っているのに対して、 $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ を越える電子密度ではペニング電離レートはほぼ一定値のままであり、電子衝突電離レートが支配的になることがわかる。モデル計算の収束解として得られる電子温度は、電子密度の増加に対して 1.60 eV 程度の値で一定である。したがって、電子衝突電離レートを決定する因子の中で、電子温度変化による衝突励起係数の増加は小さく、電子衝突電離レートは電子密度にほぼ比例して増加している。また、ほぼ一定のペニング電離レートは、Fig. 5(a)に示されるように Ar 準安定原子密度がほぼ一定であることに起因する。ここで、Ar 準安定原子密度の電子密度に対する依存性を考察する。Fig. 6 に Ar 準安定原子の放射を介しての寿命の値を示す。モデル計算の方法で述べたように、Ar 準安定原子の有効寿命は $\tau_r \sim \nu_{m-e}^{-1} + \tau_t$ と近似できる。そこで Fig. 6 には τ_r と ν_{m-e}^{-1} の双方の値を示した。図より電子密度が $1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度までは Ar 準安定原子の有効寿命は ν_{m-e}^{-1} で決まる値であり、 10^{-3} s 台の比較的長い寿命を有している。電子密度が増加すると、衝突周波数が増加して ν_{m-e}^{-1} は小さくなり、相対的に共鳴単位からの発光のプラズマ中でのトラップ寿命 τ_t が Ar 準安定原子の寿命を律速するようになる。すなわち、 $1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度までの低電子密度域では Ar 準安定原子は比較的長い寿命を有することから、Fig. 5(a)に示されるように 10^{10} cm^{-3} 程度以上の密度を維持しており、ペニング電離レートが電子衝突電離レートを上回るのに対して、高電子密度域では Ar 準安定原子の寿命が短くなり密度の増加がほとんど生じないために、単調に増加する電子衝突電離が主に Ti イオン生成に寄与すると考えられる。

4. まとめ

内部コイル型誘導結合プラズマ支援 DC スパッタに対してイオン線吸収法を適用して、スパッタされた Ti イオン密度を測定した。また同時に Ti 原子密度を原子吸光法によって測定し、コイル印加電力に対する Ti のイオン化率の変化を示した。Ti イオン密度は ICP 支援のない時 10^9 cm^{-3} 台の値であり、イオン化率は 0.025 程度以下であった。ICP 支援

Fig. 6 Estimated values of the lifetime of Ar metastable atom via radiative decay. Variations of ν_{m-e}^{-1} and $\nu_{m-e}^{-1} + \tau_t$ against electron density were plotted.

によって Ti イオン密度は増加し、電子密度が $9.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の高密度において $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ となり、イオン化率は 0.10 であった。熱化された Ti を含む定常状態の電離バランス式を用いたモデル計算を行った。計算の入力パラメータであるターゲットから供給される Ti 総原子密度および電子密度は測定値を用いた。モデル計算の結果は、 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の低電子密度における Ti イオン密度 $4.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ およびイオン化率 0.02、 $8.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の高電子密度における Ti イオン密度 $1.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ およびイオン化率 0.09 であり、いずれも測定値とほぼ一致しており、全体の挙動をよく示すものであった。また、低電子密度域では比較的高い Ar 準安定原子密度に起因してペニング電離が効いているが、 $6.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度以上の高電子密度域では電子衝突電離が支配的となることが示された。この結果は、本モデル計算を AI に適用した J. Hopwood, F. Qianらの考察とほぼ一致するものであり、測定された Ti イオン密度およびイオン化率によって、スパッタ Ti のイオン化機構をより明確なものにすることができた。

参考文献

- [1] S.M. Rossnagel and J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 449 (1994).
- [2] Monica M.C. Allain, D.B. Hayden, D.R. Juliano and D.N. Ruzic, J. Vac. Sci. Technol. A 18, 797 (2000).
- [3] W. Jacobs, A. Kersch, A. Ruf and N. Urbansky, J. Vac. Sci. Technol. A 21, 922 (2003).
- [4] K. Okimura and K. Yamauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 3641 (2003).
- [5] K. Okimura and J. Oyanagi, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 39 (2004).
- [6] Y. Setsuhara, M. Kamai, S. Miyake and J. Musil, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 4568 (1997).
- [7] C. Christou and Z.H. Barber, J. Vac. Sci. Technol. A 18, 2897 (2000).
- [8] C. Nouvellon, S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, M. Wautelet, P.Y. Jouan, A. Ricard, and M. Hecq, J. Appl. Phys. 92, 32 (2002).
- [9] S.M. Rossnagel and J. Hopwood, Appl. Phys. Lett. 63, 3285 (1993).

- [10] O. Leroy, L. de Poucques, C. Boisse-Laporte, M. Gauciu, L. Teule-Gay and M. Touzeau, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 192 (2004).
- [11] K. Okimura and T. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 1564 (2002).
- [12] K. Okimura and T. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A21, 988 (2003).
- [13] T. Nakamura and K. Okimura, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 5776 (2003).
- [14] J. Hopwood and F. Qian, J. Appl. Phys. 78, 758 (1995).
- [15] A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge University Press, London, 1971).
- [16] A. Kohno, S. Takashima, M. Hori and T. Goto, J. Plasma Fusion Res. 76, 460 (2000).
- [17] L.T. Ball, I.S. Falconer, D.R. McKenzie and J.M. Smelt, J. Appl. Phys. 59, 720 (1986).
- [18] H. Seki, T. Ohi, N. Nishimiya, M. Suzuki and Y. Hoshi, *Extended Abstracts of 47th Spring Meeting*, The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 2000, p.607 (unpublished).
- [19] G.A. Martin, J.R. Fuhr and W.L. Wiese, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 84 (1988).
- [20] K. Danzmann and M. Kock, J. Phys. B13, 2051 (1980).