スパッタ成膜における角度因子のイオンビーム法による研究

元 廣 友 美, 多 賀 康 訓, 中 島 耕 一

(株)豊田中央研究所 〒 480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長久手字横道 41-1

(1980年9月6日 受理)

Study of Angular Factors of Sputter-Deposition
Using Ion Beam Method

T. Motohiro, Y. Taga and K. Nakajima

Toyota Central Research & Development Laboratories Inc., Nagakute-cho, Aichi-gun,
Aichi-Ken, 480-11

(Received September 6, 1980)

Effects of angular factors on film formation in a sputter-deposition system were studied. Two kinds of angles relating to the geometry of the sputter system were taken as the angular factors. One is the radiation angle θ of particles sputtered from a target, and the other the incident angle, δ , at which the particles enter the surface. For this purpose, twenty Si (100) substrates were set in a vacuum system in the corresponding angular conditions. Ag or SiO₂ films were simultaneously deposited on their surfaces using the Xe⁺ (0.5 KeV or 1.5 KeV) ion beam sputter-deposition method. Morphology and thickness of the films were examined by SEM and EPMA. Strong dependence was found of θ and δ on the morphology and the deposition rate of the film. These results are discussed from two points of view: (1) the angular dependence of the energy distribution on the sputtered particles, and (2) the angular and energy dependence of the sticking probability of the particles onto the substrate. The latter is explained with the energy selective deposition mechanism of the substrates inclined by δ .

1. まえがき

スパッタリングは、ターゲット上への一次イオンの入射角、および、スパッタ粒子の射出角、さらには、一次イオンから、スパッタ粒子への運動量移行など、種々の因子によって支配される現象である。また、スパッタ粒子のエネルギーは、数 eV ~ 数 + eV に達し、これが、物質表面に衝突した場合の付着確率も、入射角度にかなり依存するものと思われる。⁽¹⁾

この様に、スパッタ蒸着法は加熱による真空蒸着法^{(2)~(7)}に比べ、成膜に関与する幾何学因子が、極めて複雑である。^{(8)~(14)} 基板ターゲットを両電極

とし、その間に発生するプラズマを利用する従来のスパッタ成膜法では、電極間距離に比べ、ターゲットの面積が大きいこと、また発生するプラズマ中での粒子の直進性は考えにくいこと、などの理由から、成膜に関与するものとして、角度因子は、あまり問題にされなかった。しかし、近年、マグネトロン型や、イオンビーム型など、「スパッタガン方式」による比較的高真空中での成膜法が対象となるにおよんで、上述の角度因子が、改めて、問題となるようになってきた。⁽¹⁵⁾

スパッタ成膜過程は、次の3つの段階に分けることができる。すなわち、(i) ターゲット面上で

のスパッタリング, (ii) スパッタ粒子の飛行過程および, (iii) スパッタ粒子の基板表面への堆積, である。このうち, 角度因子が直接関与すると考えられるのは, (i) および (iii) であり, (ii) はプラズマなどの作用によって, むしろ, 角度因子の効果を緩和する過程である。本実験においては, (ii) の過程を含まないイオンビームスパッタ法⁽⁹⁾~⁽¹⁰⁾により, 成膜に関与する角度因子を (i) および (iii) のそれぞれの過程について詳細に観察することを試みた。

2. 実験方法

本実験の目的を達するため, イオンビームスパッタ法を用いた成膜実験を行なった。成膜に関与する角度因子 θ , および δ は, それぞれターゲット面とスパッタ粒子飛行方向のなす角(θ)および, 基板に飛来するスパッタ粒子(成膜粒子)の入射角(δ)であり, Fig. 1 のように定義される。 θ については, 0° , 20° , 40° , 60° の4通り, δ については, 0° , 22.5° , 45° , 67.5° , 90° の5通り, 計(θ , δ)の組合せとして20条件を選んだ。

Fig. 1. The geometrical definitions of the angular factors θ and δ , and the angular values adopted for setting of angular conditions. (θ , δ)

Fig. 2 に実験配置の概念図として示す様に, (θ , δ) 設定条件のそれぞれに対応する20枝の基板を, $2\text{mm}\phi$ の円板状ターゲットを中心に, 半径 15mm の半球面上に同時に設置した。この配置によれば, 基板上の1点における δ の拡がりは, $\pm 5^\circ$ 以内となる。

Fig. 3 に, このような配置を実現するために製

Fig. 2. The geometrical relation of the ion beam, the target, and 20 substrates, and the ion beam intensity distribution across its diameter.

Fig. 3. Photographs of the substrate holder with the target and the 20 substrates on it.

作したステンレス試料台を示す。使用された Xe^+ ビームの強度分布は, 2mm 直径のステンレスプローブにより測定した。結果としてその形状はFig. 2.中に表示するようにガウス型(半価巾: $\sim 4\text{mm}$)であることが判った。そして Xe^+ ビームの中心と, ターゲット中心の軸合せを行なうことにより, ターゲットはビームの中に完全に浸されることを確

認した。ターゲットのまわりには、隙間を設け、ターゲットに当らなかった Xe^+ ビームは、後方へ通り抜けるようにした。基板は、試料台の各 (θ, δ) 条件に対応した支持板に Ag ペーストを用いて接着した。成膜基板としては、大きさ 2 mm 口の IC 用 Si (100) ウェハ (鏡面研磨面、表面凹凸数 $\text{\AA}$ 以下) を用いた。ターゲットには、結晶粒径 500 $\text{\AA}$ 程度が多結晶 Ag と、無定形 SiO_2 (溶融石英) を用いた。熱陰極型スパッタオンガンをイオン源とし、真空容器中で、一旦 $1.1 \sim 4.3 \times 10^{-6} \text{Pa}$ まで排気した後、 $1.2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ まで導入した純度 99.0% Xe をイオン化し、0.5 keV または、1.5 keV に加速してターゲットに当てた。試料台の温度上昇は、C-A 熱電対により監視した。成膜は、イオンガンの熱疲労回復のため、ほぼ 8 時間おきに、4 時間程度の休止時間を設けて継続された。試料台温度は休止時間毎に室温まで降下するが、再開後 1 時間程度で平衡温度 70°C に達した。

Table. 1. に成膜実験条件を、まとめて示す。

Table 1. The sample series and their deposition conditions

Sample Series No.	Primary ion energy	Deposition time
No. 1 (Ag)	1.5KeV	81.0hr
No. 2 (Ag)	0.5KeV	126.5hr
No. 3 (SiO_2)	1.5KeV	266.5hr

成膜された試料は、SEM により膜質観察を行なった。Ag の場合については、特に EPMA で膜厚測定が可能なので、これを行なった。

3. 実験結果

1) 角度因子 (θ, δ) と、成膜速度との関係

Fig. 4 は、試料 No. 1 における膜厚の角度依存性を示す。(a) は、 δ を固定因子として、膜厚の θ 依存性を、そして、(b) は逆に、 θ を固定因子として、膜厚の δ 依存性を示したものである。(a) では、 δ が大きくなるに依がって、膜厚の角度分布曲線が、under-cosine 型から、over-cosine 型に変化していくことが示されている。破線で示した cosine 分布に最もよく一致するのは、 $\delta = 45^\circ$ の場合であることがわかる。一方、(b) では、 θ が大きくなるにしたがって、膜厚の角度分布曲線は、

under-cosine 型から、over-cosine cosine 型に変化している。そして、分布曲線が cosine 型に最もよく一致するのは、 $\theta = 60^\circ$ の場合である。

Fig. 4. (a) (θ, δ) dependence of the film thickness. (a): θ dependence of the film thickness when δ value is fixed. The curves for each δ condition are normalized in such a manner that the film thickness at $\theta = 60^\circ$ is 0.1 μm .

Fig. 4. (b) (θ, δ) dependence of the film thickness when value is fixed. The broken line represent a cosine-type angular dependence of the film thickness.

2) 角度因子 δ と膜質の関係

Fig. 5 は、 θ 一定の下で、 δ を変えた場合、そ

Fig. 5. δ dependence of the film morphology of Ag and SiO₂. The upper row is the case of Ag film at $\theta=20^\circ$, (a): $\delta=22.5^\circ$, (b): $\delta=67.5^\circ$, (c): $\delta=90^\circ$. The lower row is the case of SiO₂ film at $\theta=40^\circ$, (d): $\delta=0^\circ$, (e): $\delta=22.5^\circ$, (f): $\delta=90^\circ$. The primary Xe⁺ beam energy is 1.5KeV in both cases.

れに伴う膜質変化の代表例を, No. 1 および No. 3 について示したものである。同図から明らかのように, Ag 膜の場合, $(\theta, \delta)=(20^\circ, 22.5^\circ)$ の条件では, 数千 Å の大きさの粒子によって膜が形成されている。しかし, δ の増大と共にその平均粒子径は単調に減少し, $\delta=90^\circ$ では, **Fig. 5 (c)** にて明らかのように数百 Å となる。一方, SiO₂ 膜では, $(\theta, \delta)=(40^\circ, 0^\circ)$ で, 柱状構造を持つ膜がみられる。しかし, δ の増大と共に, この種の構造は失なわれ, なめらかな膜となる。**Fig. 5 (f)** は, $\delta=90^\circ$ の場合の膜表面の構造を示す。このように, δ の増加とともに膜面凹凸が平滑化するという傾向はスパッタ成膜においても基本的現象として認めることができるようである。

なお, **Fig. 5** では, (e), (f) の膜面が非常になめらかであるので, 付着物による Shadowing が起きている部分や, 膜断面が表われている部分を観察視野に選び, 膜部分が識別しやすいよう配慮した。**Fig. 6, 7, 8** についても同様である。

3) 角度因子 θ と蒸質との関係

Fig. 6 は, 試料 No. 1 および No. 3 について,

δ 一定の下で, θ が変化した場合の膜質の変化を示す。

Ag 膜では, θ が小さいとき, 膜面に顕著な凹凸が見られ, θ が大きくなるにしたがって, これが徐々に消滅してゆく傾向が認められる。一方, SiO₂ 膜では, 顕著な変化はない。 δ 定の条件でみられるこのような変化は, ターゲットからたたき出されるスパッタ粒子流の何らかの特性に, θ 依存性があることの証拠と考えられる。

4) 成膜物質のもつ固有の性質と膜質との関係
既に述べた様に, 成膜条件が同じでも, Ag と SiO₂ では, 必ずしも同種の膜質を形成するとは限らない。その1例として, **Fig. 7** に No. 1, No. 2 および No. 3 の各試料について同一条件下で得た膜質の比較, 観察結果を示す。

Fig. 7 (a), (b) および (c) は, 角度条件が, $(60^\circ, 22.5^\circ)$ の場合である。(c) に示す SiO₂ 膜は, 斜入射による結果として現れる Self-Shadowing 効果によると思われる鋭い柱状構造を示している。これに対し (a) の Ag 膜は, 丸味を帯びた,

Fig. 6. θ dependence of the film morphology of Ag and SiO_2 . The upper row is the case of Ag film at $\delta=45^\circ$, (a): $\theta=20^\circ$, (b): $\theta=40^\circ$, (c): $\theta=60^\circ$. The lower row is the case of SiO_2 at $\delta=45^\circ$, (d): $\theta=0^\circ$, (e): $\theta=40^\circ$, (f): $\theta=60^\circ$. The primary Xe^+ beam energy is 1.5KeV in both cases.

Fig. 7. The relation between the film material character and the film morphology. The upper row $(\theta, \delta) = (60^\circ, 22.5^\circ)$, the lower row $(\theta, \delta) = (20^\circ, 67.5^\circ)$. (a) & (d): Ag films at the primary Xe^+ energy 1.5KeV. (b) & (e): Ag films at the primary Xe^+ energy 0.5KeV. (c) & (f): SiO_2 films at the primary Xe^+ energy 1.5KeV.

柱状というよりはむしろ粒状構造となっている。これは、Ag 粒子が、 SiO_2 粒子に比べ、堆積後の表面移動を起しやすく、Self-Shadowing 効果による形状特性を緩和してしまうためであろう。もしそうであるならば、Ag 粒子の場合でも、表面移動のエネルギーを抑制すれば、このような緩和を防ぐことができるものと思われる。これを確かめるために、一次イオンの加速電圧を、1.5kv から、0.5kv まで下げ、スパッタ粒子のエネルギー側にずらしてみた。その結果が、(b) である。(b) は、(c) に示される SiO_2 膜質と良く似ていることがわかる。これらの結果は Self-Shadowing 効果による本来の形状特性が柱状構造であることを明らかにするものであろう。Fig. 7 (d) (e) (f) は、角度条件が、(20° , 67.5°) の場合の結果である。斜め入射条件が厳しくないため、(d) の Ag 膜でも、膜の表面凹凸は、かなり細かいものになっている。しかし、(f) に示す SiO_2 膜は、ほぼなめらかな膜であり、(d) とは明確に区別される。興味ある結果として、加速電圧を 0.5kv まで下げると、Ag の場合でも、(f) に示す SiO_2 膜と非常によく似た膜質と化すことがわかった (e)。

このように、垂直入射に近い条件で、 SiO_2 膜が、なめらかな膜質を示すのに対し、Ag 膜が、依然、細かな粒状性を示していることは、 SiO_2 膜における膜面凹凸の原因が、ほぼ斜入射効果だけにあったのに対し、Ag 膜では、堆積粒子の表面移動による粒状化が、これに加わっていることを示すものと思われる。

5) 一次イオンのエネルギーと膜質の関係

一次イオンの加速電圧を 0.5kv としたときの種々の角度条件における Ag 膜質を、1.5kv の場合のそれと比較すると、1.5kv で表面凹凸が見られる角度条件でもなめらかな膜となる場合が多い。これらも、前項で述べたことと共に堆積粒子の表面移動のしやすさが、一次イオンの加速電圧によって、大きく変化すること、したがってスパッタ粒子のエネルギー分布と重要な関係にあるとの推測を可能とする。

6) 直進粒子およびまわり込み粒子による成膜

Fig. 8 は、No. 3 の (θ , δ) = (20° , 0°) 条件における膜面の観察結果である。発達した柱状の

Fig. 8. The morphological difference between the portion of the film where the deposition was performed with direct sputtered particles flux from the target, and the portion of the film where the direct flux was shadowed by a contamination which can be seen at the upper edge of the photograph.

膜組織の中に、比較的、なめらかな部分の局在することが認められる。これは、同図において、上端に見える付着物が、ターゲットから直接飛来する成膜粒子を遮蔽する結果と考えてよい。したがって、この部分の表面性状は飛来粒子のまわり込み現象によって形成されたものと考えるのが妥当であろう。まわり込みの原因は、種々考えられるが、少なくとも、エネルギーを失なった粒子しか影部分には到達しないと考えられる。したがって、ここでも、成膜粒子のエネルギーが低いことと、膜質が、なめらかになることが、対応している。

5. 考 察

成膜速度の θ 依存性が、 δ によって影響をうけるという事実は、ある角度 δ に設定された基板が、スパッタ粒子流の中から、特定の性質のものだけを撰択して堆積させる性質のあることを意味している。また、成膜速度の δ 依存性が、 θ によって、影響をうけるという事実は、スパッタ粒子流の性質が、 θ によって変化することを意味している。このことは、Fig. 6 の結果からも明らかである。スパッタ粒子流の性質として考えられるものとしては、スパッタ粒子の、エネルギー分布、および、クラスター分布があげられる。前者は、加熱による蒸発粒子の場合と、スパッタ粒子の場合とでは、大きく異なる。しかし、後者については、二次イオン質量分析などのデータ⁽⁹⁾ から推測する限り、単原子の出現頻度に比べて、複数原子からなるクラスターの出現頻度は、非常に小さい。

Stuart⁽¹⁾ らによれば、 θ が小さくなるに従って、スパッタ粒子のエネルギー分布の重心は、高エネルギー側にずれていく。これは、本実験において明らかにされたスパッタ粒子流の性質の θ に

よる変化とよく対応している。また、 θ が小さくなるにしたがって、 δ の小さい領域で、余弦則に基づく計算値よりも成膜速度が大となることは、 δ を小さくすることが、より高エネルギーのスパッタ粒子を基板に堆積させることを示す。この事実は、高エネルギー粒子が、基板に捕獲されるためには、それらが、基板面に対し、より斜めに入射されることが必要であることを意味している。

次に、膜質の面から、考察を進めてみる。角度因子 δ の膜質への効果は、加熱法の場合と同様、斜入射によるいわゆる **Self-Shadowing** 効果によって説明されるであろう。しかし、この効果は、成膜初期における粒状構造の生成が前提となる筈である。この粒状構造の安定生成条件は、成膜粒子の持つエネルギーの影響を強くうけるものと思われる。従って、角度因子 δ の膜質への影響についても、単純に、**Self-Shadowing** 効果のみでなく、成膜粒子のエネルギーが関与するであろう。一方、角度因子 θ の膜質への効果は、直接、スパッタ粒子の高エネルギー成分の堆積と関連することは、これまでの議論から明らかである。また、一次イオンの加速電圧の低下によって、あるいはまわり込み粒子による成膜によって、比較的なめらかな膜ができたことは、やはり、成膜粒子中に高エネルギー成分がなくなったことに対応させることができる。

本実験によって観察されたように、スパッタ膜面の凹凸は、**Self-Shadowing** 効果だけでなく、スパッタ蒸着に特有の高エネルギー成分粒子の堆積と関連づけることができた。また、スパッター成膜に関する角度因子 (θ , δ) も、この成膜粒子の高エネルギー成分の堆積と重要な関係にあることが明確にされた。すでに述べたように、**Ag** 粒子は、**SiO₂** のそれに比べ、基板に付着後における表面移動が容易な様である。このことが **Ag** の場合、**Fig. 7** にて明らかにされた様に **Self-Shadowing** による柱状構造の形成を緩和してしまうのであろう。しかし、上述のように、膜面凹凸は、成膜初期に生成される粒状構造と重要な関係にある。この構造の形成過程における付着粒子の表面拡散や、結合の程度には、当然、成膜物質の特性が反映するに違いない。事実、**Fig. 6** に示

される **Ag** 粒子と、**SiO₂** 粒子の挙動の違いは、このような理由によるものと思われる。

6. ま と め

スパッタ成膜におよぼす角度因子 (θ , δ) の効果について調べ、それらと膜質のあらさとの関係を明らかにした。結果として θ , δ ともに小さいほど、膜組織の粒状性は強くなることが判った。これらの原因として、**Self-Shadowing** 効果の他に、スパッタ成膜に特有の高エネルギー成分のスパッタ粒子が基板へ堆積することの効果指摘した。また、成膜物質による相違は、一般的には、成膜時における粒子の表面移動の違いとして理解されるが、成膜初期の核形成段階にも、強い影響を与えるらしいことがわかった。

最後に、問題提起に有益な示唆をいただいた日本電装株式会社、研究部原邦彦氏に感謝いたします。

文 献

- (1) R. V. Stuart and G. K. Wehner: J. Appl. Phys. **35** (1964) 1819.
- (2) D. O. Smith et al: J. Appl. Phys. **31** (1960) 1755.
- (3) T. A. Thornton: Thin Solid Films **40** (1977) 335.
- (4) T. Hashimoto: J. Phys. Soc. Japan **41** (2) (1976) 454.
- (5) N. G. Nakhodkin and A. I. Shalddervan: Thin Solid Films **10** (1972) 109.
- (6) N. G. Nakhodkin, A. I. Shaldervan, A. F. Bardamid and S. P. Chenakin: Thin Solid Films **34** (1976) 21.
- (7) B. A. Orlowski, W. E. Spicer and A. D. Baer: Thin Solid Films **34** (1976) 31.
- (8) M. W. Thompson: Phil. Mag. **18** (1968) 377.
- (9) P. Sigmund: Phys. Rev. **184** (1969) 383.
- (10) G. K. Wehner: Phys. Rev. **102** (1956) 690.
- (11) G. K. Wehner: Phys. Rev. **114** (1959) 1270.
- (12) G. S. Anderson and G. K. Wehner: J. Appl. Phys. **31** (1960) 2305.
- (13) A. L. Southern et al: J. Appl. Phys. **34** (1963) 153.
- (14) 原 邦彦, 鈴木康利, 元広友美: 応用物理 (投稿中)
- (15) K. Hara, Y. Suzuki and Y. Taga: Jpn. J. Appl.

Phys. 18 (1979) 2027.

(16) G. Gautherin and Chr. Weissmantel: Thin Solid Films 50 (1978) 135.

(17) H. J. Hinneberg, M. Weidner, G. Heicht and Chr. Weissmantel: Thin Solid Films 33 (1976)

29.

(18) P. Reinhardt, C. Reinhardt, G. Reisse and Chr. Weissmantel: Thin Solid Films 51 (1978) 99.

(19) A. Benninghoven, W. Sichtermann and S. Storp: Thin Solid Films 28 (1975) 59.