グロー放電スパッタによる薄膜生成量*

三岡 洸**・斉藤幸典**・小野寺 大**

(昭和43年7月20日受理)

Deposited Amount by Cathode Sputtering in Glow Discharge

Takeshi MITSUOKA, Yukinori SAITO and Yutaka ONODERA

(Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai, Japan.)

(Received July 20, 1968)

Thin films of Ta, Nb, Pt and Cu are prepared on glass substrates by the cathode sputtering method in an argon atmosphere. The sputtering is carried out at various discharge voltages V , discharge currents I , argon pressures p and electrode distances d for Ta, Nb and Pt, and various electrode constructions for Nb and Cu.

The glow discharge characteristics can be expressed as $V = kI^{1/2}/p$. The deposited amount by the glow discharge sputtering was found to be of the form $Q = A(p^2/k^2d^{0.7}) V^m$, and $m=2.5$ in high voltage region and $m=4$ in low voltage region. The values of Qk^2/p^2 are almost constant for various electrode constructions at the same voltage.

1. 緒 言

近年各種電子機器, および素子の薄膜化の研究が各所で盛んに行なわれている。薄膜の製法としては, 真空蒸着法, 電着法, 気相生長法, スパッタ法等いくつかの方法があげられる。これらの中, スパッタ法は高融点金属の薄膜を得るためには有用な方法である。このスパッタ法は他の方法に比し経済性, 大量生産性, 薄膜の基板への付着力大等いくつかの有利性がある。反面この方法は直流高圧電源, 不活性ガスの圧力制御が必要である上に, 高純度の薄膜が得られない等の欠点があった。しかるに高純度薄膜を得るための努力が重ねられ, 非対称交流スパッタ法, バイアス・スパッタ法, ゲッタ・スパッタ法等が提案されている。これらのスパッタ法は, 10^{-2} Torr 台の不活性ガス雰囲気でのグロー放電を利用しているが, 雰囲気ガス中の不純物の影響を除くために, より高真空中でスパッタを行なわせることを目的としたプラズマ・スパッタ法も開発されている。またスパッタ法により製作される薄膜は純金属の薄膜に限らず, その放電雰囲気中に N_2 , CH_4 , O_2 等を混入することにより, いわゆる反応性スパッタ法をもちいて金属の窒化物, 炭化物, 酸化物

等の薄膜を, あるいは電源として高周波をもちいて絶縁物の薄膜を製作することが可能である。

薄膜工学の立場から, グロー放電スパッタ法が注目されたのはここ数年来のことであり, 未解明の点が多々ある。これは, 薄膜製作を目的とするスパッタが利用するガス圧力が 10^{-2} Torr 台であるのに, 従来スパッタ現象の研究が行なわれたのは, 物理的にはより低気圧でイオン・ガン等をもちい陰極にイオンを衝撃させるプラズマ・スパッタであり, 工学的にはより高気圧での冷陰極放電管におけるスパッタであるためである。

グロー放電スパッタにおいては, 放電電圧 V , 放電電流 I , ガス圧力 p の間には一定の関係があり, これらを独立に変化させることはできない。放電条件の変化は, 付着量の変化につながる。このため電極間隔 d も含めて, V, I, p, d の付着量への影響を検討することが必要となる。

我々はグロー放電スパッタについて実用的な立場から放電特性, およびその薄膜生成量について検討した。なお以下に述べる結果は特にことわらないかぎり放電電圧として半波整流波を用いたものである。

2. グロー放電特性とスパッタ量

グロー放電は $1 \sim 10^{-2}$ Torr 程度のガス雰囲気中におか

* 昭和43年4月1日 第15回応用物理関係連合講演会において講演

** 東北大学電気通信研究所 (仙台市南六軒丁)

れた陰陽両極間に火花電圧以上の電圧を印加することによって得られる。

このグロー放電における放電電圧—放電電流の特性は直流印加の場合 Aston¹⁾によって与えられた実験式

$$V = k_1 I^{1/2} / p + k_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

が一般にその傾向を良く示している。ここで V : 印加電圧, I : 放電電流, p : ガス圧力, k_1, k_2 : 定数である。

我々の実験結果では V に比し $I^{1/2}$ が少であったので、以下の解析では(1)式の代りに

$$V = k_1 I^{1/2} / \quad \dots\dots\dots (2)$$

で放電特性を表わす。

半波整流波印加の場合の放電特性は、定電圧電源からの供給を仮定し、電圧 V , 電流 I の値として平均値 V_m , I_m を用いると(2)式が成立する。ただしこの場合係数は $2/\pi$ 倍になる。すなわち半波整流波印加時の放電特性は

$$V_m = (2 k_1 / \pi) I_m^{1/2} / p = k I_m^{1/2} / p \quad \dots\dots\dots (3)$$

で示されることになる。

グロー放電スパッタによって単位時間当り陰極表面から放出される陰極物質の原子の数 Q_0 は単位時間当り陰極に入射するイオンの数を n ケとすると、

$$Q_0 = nS \quad \dots\dots\dots (4)$$

である。ここで S はスパッタ率である。このスパッタ率は陰極表面に射突するイオン・エネルギー ϵ によって変化する。一般にその変化は

$$S \propto (\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 \longrightarrow (\epsilon_2 - \epsilon_0) \longrightarrow \epsilon_3^{1/2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

の関係で示されている^{2,3)}。ここで $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3$ で ϵ_0 は限界エネルギーである。そこでこの関係を

$$S = A \epsilon^{1/2} \{ 1 - \exp(-\epsilon/B)^{2/3} \} \quad \dots\dots\dots (6)$$

で近似的に表わすことにする。ただし、 A, B は定数である。

イオンの数 n はイオン電流 I_i をもちい

$$n = I_i t / q \quad \dots\dots\dots (7)$$

とあらわせ、イオン電流と実際に測定している放電電流 I との間には

$$I = I_i + I_e = I_i (1 + \gamma) \quad \dots\dots\dots (8)$$

なる関係がある。ここで t : スパッタ時間, q : 電子の電荷, I_e : イオン衝撃により陰極から放出される二次電子電流, γ : イオンによる二次電子放出比である。 γ は 0.1 程度の値であるので、簡単のために $I_i = I$ すなわち

$n = It/q$ とする。またイオン・エネルギーは

$$\epsilon = E_0 \lambda_e = (V/d_n) \lambda_e \quad \dots\dots\dots (9)$$

と考えられる。ここで E_0 : 陰極直前での電界の強さ, d_n : 陰極降下の厚さ, λ_e : ガス分子の平均自由行程である。

ここで Aston による d_n の実験式¹⁾

$$d_n = C/p + D/I^{1/2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

を代入し $C/p \gg D/I^{1/2}$ と仮定し、 $\lambda_e \propto 1/p$ の関係を考慮すると

$$\epsilon = V/F \quad \dots\dots\dots (11)$$

と近似することができる。ここで C, D, F , は定数である。以上をまとめると、グロー放電による陰極からの単位時間当りのスパッタ量は、例えば放電電圧で示すと

$$Q_0 = (A_1 p^2 / k_1^2) V^{5/2} \{ 1 - \exp(-V/B_1)^{3/2} \} \dots\dots (12)$$

となる。ここで A_1, B_1 は定数である。これは直流印加の場合であって、半波整流波を印加した場合については、上式の V 代りに $V_0 \sin \theta$ を用いて $(0, \pi)$ で積分すれば良い。以上の結果を $\epsilon \gg B$ の高エネルギー領域と $\epsilon \ll B$ の低エネルギー領域に分け電圧および電流について示すと次の如くなる。

a) 高エネルギー領域

$$\left. \begin{aligned} Q_{oH} &= (A_1 p^2 / k_1^2) V^{2.5} \quad \dots\dots\dots (13) \\ &= (A_1 k_1^{0.5} / p^{0.5}) I^{1.25} \quad \dots\dots\dots (14) \end{aligned} \right\} \text{(直流)}$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{aH} &= (1.6 A_1 t^2 / k^2) V^{2.5} \quad \dots\dots\dots (15) \\ &= (1.6 A_1 k^{0.5} / p^{0.5}) I^{1.25} \quad \dots\dots\dots (16) \end{aligned} \right\} \text{(半波整流波)}$$

b) 低エネルギー領域

$$\left. \begin{aligned} Q_{oL} &= (A_1 B_1^{-1.5} p^2 / k_1^2) V^4 \quad \dots\dots\dots (17) \\ &= (A_1 B_1^{-1.5} k_1^2 / p^2) I^2 \quad \dots\dots\dots (18) \end{aligned} \right\} \text{(直流)}$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{aL} &= (1.315 A_1 B_1^{-1.5} p^2 / k^2) V^4 \quad \dots\dots\dots (19) \\ &= (1.315 A_1 B_1^{-1.5} k^2 / p^2) I^2 \quad \dots\dots\dots (20) \end{aligned} \right\} \text{(半波整流波)}$$

となる。すなわちスパッタ量は高エネルギー領域では電圧の 2.5 乗に、低エネルギー領域では電圧の 4 乗に比例することになる。この傾向は高压電源を定電圧源とした場合印加電圧が直流でも半波整流波でも同じであり、ただ係数がかかるだけである。

3. 実験

3.1 試料の製作

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。電極は 30cm ϕ × 30cm のガラス製円筒スパッタ槽の中央部に透明石英の管およ

び円板によって支持されている。不活性ガスとしては市販の高純度アルゴンを用い、ニードル・バルブで圧力を調節した後、液体窒素トラップを通して、スパッタ槽に導入した。電源は商用 50Hz を昇圧した後、図に示した如く半波整流したもの、あるいはそれを平滑化したものをもちいた。真空度は低真空はピラニ真空計で、高真空は電離真空計で測り、放電電圧、電流は可動線輪型直流計により平均値を測定した。

電極はトロイダル型陽極を除き陰陽両極とも同一材料をもちいており、Ta, Nb, Cu では 7 cmφ Pt は 5 cmφ の平板である。またトロイダル型陽極は 1 cmφ の石英管を中心直径 11 cmφ に曲げたものに Ta 箔を巻いたものをもちいた。

基板は普通の顕微鏡用スライド・ガラスを 1 cm×2.6 cm に切断し、洗滌処理したものをもちいた。

試料の製作にあたっては、アルゴン・ポンプの高圧弁出口までを一旦本装置の到達真空度である 1×10^{-6} Torr 程度迄減圧し、その後アルゴン・ガスをスパッタ槽内にニードル・バルブを調節しながら導入した。なお放電初期には、電極温度等の影響で放電が安定しない上に、電極表面からの不純物などのために良好な薄膜が得られないので、1~2 時間基板を挿入せずにスパッタを行なわせた。製膜に際しては、基板を 1 枚宛陽極中心部に置き、所定の時間スパッタした。また付着量は直視天秤を使用して測定した。

3.2 実験結果

Fig. 2 に Ta 電極の場合の放電電圧—放電電流の特性を示す。この図には直流および半波整流波を用いた両者が示してあり、単位を放電電圧 V 、放電電流 mA、アルゴン圧力 Torr とすると $k \approx 12$ および $k_1 \approx 19$ であり。これらの間の関係は $2k_1/\pi \approx k$ となり(3)式の関係が満足されている。Nb, Pt に関しても同様の特性が示され k はそれぞれ 15 および 14 であった。

放電電圧、および放電電流と付着量の関係は一例として Ta 陰極の場合を Fig. 3 および Fig. 4 に示してあるが、付着量 Q は $Q \propto V^m p^a$ あるいは I^n/p^b で示される。ここで m, n, a および b は正の定数であり、実験結果では $m=2 \sim 4$, $n=1 \sim 2$ 程度の範囲であった。

ガス圧力を、3, 5, 8×10^{-2} Torr, 電極間隔を 2.3, 3, 4 cm と変化させた場合の Ta, Nb, Pt についての付着量を電圧に関して整理すると Fig. 5~7 に示す如くなる。これらの図では付着量が高電圧領域で、 $(p^2/k^2 d^{0.7}) V^{2.5}$ に、低電圧領域で $(p^2/k^2 d^{0.7}) V^4$ に比例する傾向のあることが示されている。ここで $d^{0.7}$ は電極間隔の付着量に対する影響として実験値より求めた値である。

Fig. 1 Schematic diagram of equipment for sputtering.

Fig. 2 Characteristics of glow discharge.

Fig. 3 Voltage dependence of deposited amount.

Fig. 5 の Ta については、比較のために平滑直流印加の場合も示してある。この場合半波整流波との直接の比較のため(3)(5)式の係数と印加電圧の時間的な補正として 6.4 倍してある。以上三図より同一の p, d, V に対し

Fig. 4 Current dependence of deposited amount.

Fig. 5 Characteristics of Ta deposited amount.

て、付着量は $Pt > Ta > Nb$ の順になっていることがわかる。

この高電圧で、 $Q \propto (p^2/k^2) V^{2.5}$ 低電圧で $Q \propto (p^2/k^2) V^4$ の傾向は平行平板電極の時のみでなく、電極構造を変えても同様であり、その時の放電特性による k をもちいば、付着量はほぼ同一直線上に示される。Fig. 8 には Nb 陰極で平行な円板陽極の場合と、トロイダル陽極をもちいた場合を示した。この場合共に陰極と基板の距離は 2.3 cm であり、トロイダル陽極による放電特性では $k = 13.2$ であった。

Fig. 6 Characteristics of Nb deposited amount

更に Fig. 9 に Cu 陰極についての実験結果を示す。この場合陰極は 7cmφ の円板か、曲率半径 7cm で断面 7 cmφ の楕形のものを持ち、また外縁部に L の印のあるものは石英のガード・リングで陰極外縁部を覆ったものであり、アルゴン圧力 4×10^{-2} Torr、陰極—基板間距離 3.5cm で実験を行なった。

4. 考 察

グロー放電スパッタによる付着量 Q と陰極からのスパッタ量 Q_0 との間には、ガス圧力 p と陰極—基板間の距離 D をもちいて

$$Q \propto Q_0 / p^2 D^\beta \quad \dots\dots\dots (2)$$

の関係があるといわれている。ここで α, β はスパッタ状態あるいはその装置の構造による定数である。我々の場合は基板を陽極上に置いているので陰極両極間の距離 d が D に等しいことになる。Fig. 3, Fig. 4 における $Q \propto V^m p^\alpha$ あるいは I^n / p^β のかたちは(13)~(20)式と(2)式より一応説明可能である。Fig. 5~7 では $Q \propto Q_0 / d^{0.7}$ すな

Fig. 7 Characteristics of Pt deposited amount

わち(20)式で $\alpha = 0$, $\beta = 0.7$ の関係があるとしたことになる。ガス圧力の効果についてはこれらの図からもわかるが一般に、 $\alpha \approx 0.06$, 最大で 0.2 程度である。1 Torr 程度の高気圧下におけるスパッタにおいては $\alpha = 1$ が与えられているが、ここでの $\alpha \approx 0$ の結果は、ガス圧力が 10^{-2} Torr 台であり、スパッタ分子に対する放電ガス分子の衝突の影響が小さいためと考えられる。

陰極よりのスパッタ量 Q_0 と基板への付着量 Q との関係において、ガス圧力の影響は上述の如く非常に小であるので無視し得るとし、陰極基板間の距離の影響について簡単のために陰極を真空蒸着源と考えて考察を進める。

平行平板形の電極構造では、放電時の陰極面上での電流密度は一様ではなくて、一般に外縁部の方が電流密度は大となっている。また長期間スパッタに使用した陰極は、外縁より少し内側に凹みが生じており、外縁付近からのスパッタが中心部より多いと考えられる。このために一様蒸発する半径 R_1 の円板形蒸発源と、半径 R_2 の細い面状の環形蒸発源を考え、この両者による効果を重畳することによって、スパッタ陰極として近似する。蒸発分子が余弦法則に従う角度分布をもつとし、蒸発源の

Fig. 8 Nb deposited amount by a disk shape anode and a troidal shape anode.

Fig. 9 Cu deposited amount by vaeious elec-trode constructions.

中心直下 d の距離に蒸発源と平行におかれた基板への単位面積当りの付着量を考えると、円板形蒸発源とした場合の付着量 Q_1 は

$$Q_1 = 3 Q_0 / \{ 2\pi (R_1^2 + d^2) \} \quad (22)$$

となり、環形蒸発源とした場合の付着量 Q_2 は

$$Q_2 = Q_0 d^2 / \{ \pi (R_2^2 + d^2)^2 \} \quad (23)$$

で与えられている⁴⁾。ここで Q_0 は蒸発源よりの全蒸発量である。 $Q_0 = 1$ とした計算結果を Fig. 10 に示してあるが Fig. 5~7 で取り扱った $d = 2.3 \sim 4 \text{ cm}$ の範囲を直線近似すると、 R_1 として Ta, Nb 電極の半径 3.5 cm および Pt 電極の 2.5 cm をとるとそれぞれ $d^{-0.8}$ および $d^{-1.2}$ となる。また R_2 として Ta 電極で観測された凹み

Fig. 10 Relative deposited amount vs. cathode-substrate distance.

の中心の半径 3 cm をとると粗い近似ではあるが d^0 となる。

広い範囲にわたってのスパッタによる付着量の分布を説明するためには、円板形および環形蒸発源の両者を仮定することが必要である。ここで問題としている陰極中心直下での付着量については、我々の実験条件の範囲では環形蒸発源からの影響は粗い近似ではあるが d^0 となり、また陰極上の電流分布から推測される環形蒸発源からの付着量は円板形蒸発源からの付着量に比し一般に少なく多くてもたかだか同程度でできることを考え合わせると、付着量に対する陰極基板間の距離の影響としては、円板形蒸発源からの影響が大ききういていることになる。

陰極を円板形蒸発源として考えた場合、その陰極—基板間距離の影響としては、Ta, Nb 電極における $R_1 = 3.5$ cm による $d^{-0.8}$ は実験値より求めた $d^{-0.7}$ に近い値となっているが、Pt 電極の $R_1 = 2.5$ cm による $d^{-1.2}$ は実験結果と一致しない。実験結果は Ta, Nb, Pt とともに $d^{-0.7}$ となっているが、このことは陰極自身の大きさというよりは、電極保持板上に付着し、陰極と導通した膜も陰極としての効果を示しているものと考えたことで一応説明できる。事実 Fig. 10 に示すごとく、陰極保持板の大きさをとり $R_1 = 4$ cm とした計算結果は $d = 2.3 \sim 4$ cm で直線近似 $Q \propto d^{-0.7}$ を与え、更に $d = 6$ cm における Ta の付着量の実験結果をも説明している。

以上の結果においては、付着量と放電電流の関係は、 $Q \propto I^n / p^b$ として $n = 1.25 \sim 2$, $b = 0.5 \sim 2$ で与えられて

Fig. 11 Deposited amount under high argon pressure.

いる。1~10 Torr 程度の高気圧下でのスパッタによって得られた結果として、同様に $n = 2.7 \sim 4.8$, $b = 2.2 \sim 4.2$ という報告がある⁵⁾。このことは次のように説明される。

すなわち(6)式におけるスパッタ率の近似においては限界エネルギーを無視した。低エネルギー領域では限界エネルギーを考慮に入れなければならない。また実際に陰極に射突するイオンのエネルギーは一樣ではなくて、分布をもっている筈であり、いままでの ϵ は平均エネルギーと考えねばならない。イオン・エネルギーが分布をもつとすると、平均イオン・エネルギーが限界エネルギー ϵ_0 より小でもスパッタはおこることになる。これらのことから、スパッタ率を $\epsilon = 0$ から、低エネルギー領域での $S \propto (\epsilon_1 - \epsilon_0)^2$ に連続するように接続する必要がある。そのため ϵ の小さい附近を、より高次の ϵ の函数 $S \propto \epsilon^r$ ($r \geq 2$) で $\epsilon = 0$ から近似することを考える。

1~10 Torr 程度の高気圧下での放電特性は $V \propto I^b$ とすると $g = 0.05 \sim 0.18$ 程度であり、イオン・エネルギーは Towns⁶⁾ により $\epsilon \propto (VI/p^2)^{2/5}$ で与えられている。これらを $Q_0 \propto I^n$ に代入すると $r = 4$, $g = 0.2$ としたとき $Q_0 \propto I^n / p^b$ において $n = 2.9$, $b = 3.2$ となる。Ta 電極により、 10^{-1} Torr 台における実験結果は Fig. 11 に示す如く 8×10^{-2} Torr での結果に連続して $Q \propto V^4$ から電圧が小になると更に $Q \propto V^7$ へとその付着量の傾向が変化している。すなわち、スパッタによる付着量は、 $Q \propto V^n$ あるいは I^n としてイオン・エネルギーが低くなるに従って m あるいは n が大きくなる傾向がある。

5. 結 言

薄膜製作を目的とするスパッタ法で利用しているグロー放電において、その放電電圧—放電電流の特性は Aston の実験式 $V = k_1 I^{1/2}/p + k_2$ が一般にその傾向を良く示している。薄膜の生成が行なわれるのは普通 $V \gg k_2$ の状態である。 $k_2 \approx 0$ とみなして $V = k_1 I^{1/2}/p$ で放電特性を示すことができる場合には、定電圧電源よりの半波整流波印加のときの放電特性は、その電圧、電流として平均値をとると k_1 を $2/\pi$ 倍することにより、直流印加の時の特性と一致する。

スパッタによる基板への付着量 Q と陰極からのスパッタ量 Q_0 との間には $Q \propto Q_0/p^\alpha d^\beta$ の関係があるといわれているが、我々の実験である 10^{-2} Torr 台では一般に $\alpha \approx 0.06$ 、最大で 0.2 程度で、ガス圧の影響はほとんど見られず。また $\beta = 0.7$ となった。

陰極と基板間の距離の影響は $\alpha \approx 0$ の結果により、陰極を真空蒸着源と考え、陰極面における電流分布の不均一性を考慮して平板状と環状の二つの仮想的な一様蒸着源にわけ、それらの効果を重畳することにより一応の説明は可能のようである。我々の結果である陰極中心直下に基板をおいた場合は、環状蒸着源よりの影響は小であり陰極を平板状蒸着源とした計算とほぼ一致した。しかし広い範囲にわたっての基板への付着分布を説明するためには平板状および環状の両蒸着源による効果を考慮に入れることが必要である。

付着量と放電電圧の関係は $Q \propto V^m$ として高電圧領域

で、 $m=2.5$ 、低電圧領域で $m=4$ となり、更に低電圧になるに従い m は大きくなる傾向がある。この結果は上述の Aston の実験式と高真空下でのスパッタで得られた物理的研究によるスパッタ率の結果を組み合わせ、イオン・エネルギー $\varepsilon \propto V$ とすることで定性的に説明できる。

電極の構造を変えてもこの関係は成立し、陰極基板間の距離があれば、同一電圧に対して Qk^2/p^2 の大きさは殆んど変らない。すなわち薄膜の生成速度を早くするためには、放電特性の係数が小さい電極構造を利用することが望ましいことになる。

平滑直流と半波整流波を高圧としてもちいたときの付着量の相異は、放電特性における係数の違いと、印加電圧等の時間的な補正をおこなうことで説明される。

終りに御討論、御助言をいただいた前本学電気通信研究所教授現岩崎通信機株式会社顧問喜安善市氏および本学工学部電子工学科八田吉典教授、電気工学科穴山武教授に厚く御礼申し上げる。

〔文 献〕

- (1) F.W. Aston : Proc. Roy. Soc. A79 (1912) 80.
- (2) G. K. Wehner : Phys. Rev. 102(1956) 690.
- (3) R. C. Bradley : Phys. Rev. 93(1954) 719.
- (4) 薄膜工学ハンド・ブック (オーム社, 1964)
- (5) 高津・戸田・電学誌 86 (1966) 1719.
- (6) G. H. Towns : Phys. Rev. 65 (1944) 319.
- (7) 三岡・斉藤・小野寺 : 応用物理 37 (1968) 431.
- (8) G. Altman : 9th Proc. Amer. Vacuum Soc. (1962) 174.