RF スパッタリング中に起る 板の衝撃効果*

I. Brodie**, L. T. Lamont Jr. ** and D. O. Myers**

(昭和44年5月24日受理)

Substrate Bombardment During RF Sputtering

I. Brodie, L. T. Lamont, Jr., and D. O. Myers

(Varian Associates, Vacuum Research Department, 611 Hansen Way, Palo Alto, California 94303.)

(Received 24 May 1969)

It is shown, that for the conditions relevant to the "peak" type of rf sputtering arrangement, and in fact most rf sputtering devices, that ions are essentially unaware of the existence of the rf fields and respond only to the dc fields generated. This enables the sputtering parameters to be viewed in a simple, physical way and calculations based on this approach are shown to be fairly exact. A deduction from the theory is that the majority of the secondary electrons released by ion bombardment of the target plates strike the substrate table with considerable energy. A special gridded probe in the substrate table enabled the simple theory to be verified quantitatively and also verified the existence of the high-energy electrons. By controlling substrate bombardment during sputtering with another grid arrangement, the effects of this high-energy electron bombardment on film adherence and appearance was demonstrated.

1. はしがき

最近 Lothrop と Herte¹⁾ は 漸新な電極構造をもったスパッタ装置を発表した^{***}. この装置ではRF電圧は二つの浮遊出力端をもったRF電源から Fig. 1 に示すような逆V字形, すなわち屋根形に組合せた二枚のターゲット電極に印加される. するとターゲット表面に負の直流自己バイアスが誘起されるので, ターゲットはイオン衝撃を受けてスパッタされ, 逆V字形の底に置いた基板に薄膜が堆積する. この装置の最適動作アルゴン圧力は 2×10^{-3} Torr で, 13.6 MHz, 1.2 KW の RF 電力を与えたときの自己バイアスは, 接地基板台に対して約 -2KV である. この装置の特徴は膜厚の均一性がよいこと, 基板表面の細孔や割れ目に対する投入力 (スパッタ原子を孔の奥まで叩き込む能力) が極めて強いこと, 作業容積が広いこと, および高周波遮蔽が完全なことである. 一方短所としては基板台で大量の発熱が起ること, この研究は, このエネルギー源が何に由来するかをつき止める目的で行ったものである. なおこの研究成果は逆V字

形 RF スパッタ装置のみならず, 電子の自由行程が電極間隔に比して同等, もしくはより長いような低圧で動作するあらゆるRFスパッタ装置に適用できるであろう.

2. 一般的考察

屋根形スパッタ装置で, 銅ターゲットを用いてふつうの条件 (アルゴン圧力 2×10^{-3} Torr, ターゲット面の自己バイアス -2KV 入力電力 1.2KW) で動作しているとき, 生成したプラズマとターゲット電極間には明瞭に区切られた厚さ約 1.8cm の暗黒イオン鞘が観察され, またプラズマと底の基板台との間にも厚さ約 2mm の暗黒イオン鞘が発生する. RF 放電中のプラズマ鞘形成の理論はすでに Butler と Kino²⁾ により詳しく研究され, その RF スパッタリングへの応用は Tsui³⁾ により詳細に議論されている. しかしここでは屋根形電極の場合について, この基本的考え方を簡単に説明しよう.

もし一つの電極に印加された RF 電圧の瞬間値がプラズマとターゲット間に形成される暗黒鞘でのみ降下するものと考えると, この RF 電界内を動く一価イオンの振動の振幅 a は,

$$a = \frac{V_0 e}{d M 4 \pi^2 f^2} \dots\dots\dots (1)$$

* 昭和43年11月14日第9回真空に関する連合講演会にて講演

** Varian Associates, Vacuum Division, Palo Alto,

*** RF-Plasma PeakTM Sputtering Systemと呼ばれている
(訳者註)

で与えられ、またイオンが RF 電界から得る最大エネルギーは

$$U_{\max} = \frac{1}{2} M (a^2 \pi f)^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。ここで

f = 周波数(Hz)

M = イオンの質量(kg)

d = 鞘の厚さ(meter)

V_0 = 印加 RF 電圧の振幅 (Volt)

e = 電子の電荷(coulomb)

である。それゆえ、 $V_0=2000$ volt, $d=1.8 \times 10^{-2}$ meter $f=13.56$ MHz, M = アルゴンイオンの質量 $=40 \times$ (陽子の質量)を採用すると、

$$a \cong 4 \times 10^{-3} \text{cm}, \quad U_{\max} \cong 3.0 \text{ eV} \quad \dots\dots\dots (3)$$

したがって、アルゴンイオンの運動は RF 電界の存在にはほとんど影響されず、直流電界の影響によってのみプラズマからターゲット電極に向かって加速されることがわかる。一方電子は同じ RF 電界中で、アルゴンイオンの $M/\text{Me} \cong 8 \times 10^4$ 倍も大きな振幅を持つから、電界の周期的変化に即応して敏感に動く。この電界は、一周期中にターゲットに衝突する電荷が正負丁度打消し合って零になるのに十分な数の電子を引出すのに必要な期間だけ、ターゲットが正になるような周期的変化を示す筈である。実際電子は大きな移動度を持っているから、この正になる時間は極めて短かく、したがってターゲット面に現われる直流バイアス電圧はほとんど信号の振幅に等しいと見なされる。

3. 簡単な理論に基づいた計算

この理論の結論の第一は、ターゲットに入るイオン電流は空間電荷で制限されるということである。気体運動論と Langmuir-Child の法則によれば、平板電極に入るイオン電流は次式で与えられる。

$$J_i = \frac{1}{4} n_i \bar{c}_i e = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{(V_0 - V_p)^{3/2}}{d^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで $\bar{c}_i$ はプラズマイオンの平均速度、 n_i はその密度である。 d は暗黒鞘 (この中ではイオン化やイオン-電子再結合はほとんど起らないので暗い) の厚さ、 V_0 はバイアス電圧の実測値、 V_p はプラズマ電位 (差当り接地電位に近いと仮定する) として通常の動作条件における実測値を(4)式に代入すると、

$$J_i = 2.20 \times 10^{-4} \text{ amps/cm}^2$$

この値の妥当性をチェックするため、この値を使ってタ

ーゲット材料のスパッター速度を次式により、計算して見よう。

$$R = \frac{\eta_i(V) J_i M_s}{e} \text{ gm/cm}^2 \cdot \text{sec} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで $\eta_i(V)$ = スパッター収率 (原子 / イオン), M_s = スパッター原子の質量である。基板上単位面積当りの付着速度はターゲット面の単位面積当りのスパッター速度に近い⁽⁴⁾と推定される。銅に対するアルゴンイオン衝撃の場合、2000V で $\eta_i = 4.35$ ⁽⁵⁾。銅原子の質量 $= 63.5 \times 1.67 \times 10^{-24} \text{gm}$ 、であるから、 $R = 7.0 \times 10^{-7} \text{ gm/cm}^2 \cdot \text{sec}$ となる。この値は同じ条件での実測値 $3.1 \times 10^{-7} \text{ gm/cm}^2 \cdot \text{sec}$ に比較的近い。

この理論の第二の結論は、ターゲット電極がプラズマに対し負電位にある間、イオン衝撃や光照射で放出される電子が電界で加速されて暗黒鞘を通過し、プラズマ中に注入されるということである。もし電子の平均自由行程が長ければ、これらの電子は直接基板台に衝突することが考えられる。この単純なモデルに基づいて、これらの電子が基板を衝撃する際の電子のエネルギー分布を概算しよう。電子が暗黒鞘を横切る通過時間は印加 RF 電圧の 1 周期よりもはるかに短いと仮定すると (大抵の電子では事実その通り)、計算は極めて簡単になる。エネルギーが V と $V + dV$ の間にある電子の数を $f(v) dV = N dt$ とおく。接地電位に対するターゲット電極の電圧は次の形で表わされる。

$$V = V_0 \sin \omega t - (V_0 + V_p - v)$$

ここで V_0 は直流バイアス電圧、 V_p はプラズマ電位、 v は電子中和時ターゲット電極がプラズマに対してとりうる最高の正電位を示す。したがって

$$\frac{dV}{dt} = V_0 \cos \omega t = \{V_0^2 - [V + (V_0 + V_p - v)]^2\}^{1/2}$$

$$f(V) = N \{V_0^2 - [V + (V_0 + V_p - v)]^2\}^{-1/2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

この関数は $(V_0 + V_p - v)$ に関して対称性をもち、かつ $v \ll V_0$ であるから、衝撃電子の平均エネルギー $\langle V \rangle$ は自己バイアス電圧に近いと思われる。基板台面での電流密度は

$$J_e = 2 \delta_i (V_0) J_i \cos \beta \quad \dots\dots\dots (7)$$

で表わされる。ここで β は基板台とターゲット電極のなす角 (この装置では $\beta = 45^\circ$)、 $\delta_i(U_0)$ はエネルギー V_0 のイオンがターゲットを衝撃した場合の二次電子放射比を表わす。したがってこれらの二次電子により基板台の単位面積当り消散されるエネルギーは

$$W_e = (2)^{1/2} \delta_i(V_0) J_i \langle V \rangle \quad \dots\dots\dots (8)$$

となり、通常の動作条件では

$$W_e \cong (2)^{1/2} \times 2.2 \times 10^{-4} \times 2000 \times \delta_i (2KV)$$

すなわち

$$W_e \cong 0.62 \delta_i (2KV) \text{ watts/cm}^2 \dots\dots\dots (9)$$

銅に対するアルゴンイオンの $\delta_i (2KV)$ は、清浄表面のとき 0.15⁵⁾ という実測値がある。しかし清浄でない表面では 1 以上の値も観測されている。今考えているようなアルゴンが埋込まれた表面だと、 $\delta_i (2KV)$ はおそらくもっと大きい値をとるであろうから、この段階では一応高エネルギー電子の衝撃により、基板には 1 cm² 当り 1 watt 程度のエネルギーが注入されると結論できる。

(4)式から推測されるもう一つの結論は、プラズマと基板の間には暗黒鞘があるから、基板台に入るイオン電流密度はターゲットに入るそれと同一であるということである。しかしながら、イオンが基板台を衝撃するエネルギーは V_p すなわちプラズマと接地基板間の電位差で与えられる。この暗黒鞘の厚さを正確に測定することはむづかしいが、約 2mm と推測され、プラズマは接地電位に対し約 100V だけ正電位に保たれていることを示している。この電位差は次章で述べる実測値 $V_p=130$ volts によく一致する。

この原因に基づく基板台上のエネルギー消散量は

$$\begin{aligned} W_i &= J_i V_p \\ &\cong 2.2 \times 10^{-4} \times 130 = 29 \text{ mW/cm}^2 \end{aligned}$$

勿論これらのイオンは堆積した薄膜を逆スパッターするだけの十分な運動エネルギーをもっている。これが堆積速度や原子投入力を若干低下させる原因になっているかも知れない。しかしながらこれらのイオンの運動エネルギーが低いために、衝撃イオンの大部分が膜の中に埋込まれてしまうということは起り得ないであろう⁶⁾。

最後に注意したいことはターゲット電極は電氣的に浮いているから、電荷の発生源にはなり得ないということである。したがって、連続方程式からターゲット電極あるいは基板台に対して、直流電流は流れ込まない筈である。すなわち種々の放電々流成分はお互に調整し合い、例えば基板台に対しては、イオン電流その二次電子収率—高エネルギー電子電流その二次電子収率—プラズマ電子電流+その二次電子収率の総和は零でなければならない。すなわち式で表わすと、

$$\begin{aligned} J_i [1 + \delta_i (V_p)] - \sqrt{2} J_i \delta_i (V_0) [1 - \langle \delta_e (V_0) \rangle_{\text{eff}}] \\ - J_{oe} [1 - \delta_e (V_p)] \exp(-V_p/kT_e) = 0 \dots (10) \end{aligned}$$

ここで $\delta_i(V)$ はエネルギー V のイオンの二次電子放射比 $\delta_e(V)$ はエネルギー V の電子の二次電子放射比、 J_i はイオン電流密度、 J_{oe} はプラズマ電子電流密度、 T_e はプ

ラズマ電子温度である。 $\langle \delta_e (V_0) \rangle_{\text{eff}}$ はターゲット電極をイオンが衝撃した時に発生する二次電子に対する実効二次電子放射比を表わす。この放射比は原理的には $\delta_e(V)$ を(6)式で与えられる分布関数に沿って積分すれば求められるが、この論文では試みなかった。プラズマ電子電流密度は、イオン電流密度を用いると次式の如く表わされう。

$$J_{oe} = \frac{1}{4} n_e \bar{c}_e = J_i \frac{n_e \bar{c}_e}{n_i \bar{c}_i}$$

$n_e \approx n_i$ と仮定すると、

$$J_{oe} = J_i [m_i T_e / m_e T_i]^{1/2}$$

ここで m_i と T_i はそれぞれイオンの質量と温度を表わす。

大抵の導体ターゲット電極では $V_p \sim 100 \text{ volts} \ll V_0$ であるから、 $\delta_i(V_p) \approx 0$ と近似すると、(10)式は簡略化されて、

$$\begin{aligned} 1 - \sqrt{2} \delta_i (V_0) [1 - \langle \delta_e (V_0) \rangle_{\text{eff}}] \\ - m_i T_e / m_e T_i]^{1/2} [1 - \delta_e (V_p)] \exp(-V_p/kT_e) = 0 \end{aligned} \dots\dots\dots (11)$$

通常(10)式および(11)式に含まれているプラズマ電子に関係した項は無視してよい。勿論、もし $\langle \delta_e (V_0) \rangle_{\text{eff}} > 0$ なる時には、(11)式が要求するような電流の収支を調節するために、最も動かし易いパラメータ V_p を減少すべきであり、またプラズマ電子の項も重要になる。この状態は実際 Al_2O_3 のスパッタリング中に観察されたことがあり、プラズマ電位は零に接近していた。

Fig. 1 Inverted V rf sputtering apparatus.

4. 実験的証明

上述の簡単な理論を実証し、かつその中に含まれる物理量の実測値を求めるために、Fig. 2 に示すごとく、特殊なグリッドプローブを基板台の上に設けた。基板台の中心に1平方吋の穴を1個設け、透過率81%の100メッシュグリッドを張った。このグリッドの下側に、同じ透過率をもった二枚のグリッド (G_1 と G_2)とコレクタ(C)を並べ、これら三枚の電極の電位をそれぞれ独立に制御できるようにした。 J_i と V_p を測定するには、 G_2 とCをそれぞれ-5KV、-4.9KVとして、放電空間からの電子が全く届かなくようにして、コレクタCに流入する電流を V_{G1} の関数として測定した(Fig. 3)。

この実験は、ずっと標準動作条件で行なった。 V_{G1} が130 voltsに近づくと、コレクタ電流 I_c は1.30mAから0.10mAへと低下する。荷電中和とかターゲット電極での反射で発生した高エネルギーの中性アルゴン原子によって発生する二次電子放射により、僅かの残留電流が見られる。これらの結果から、プラズマ電位 $V_p=130$ volts イオン電流

$$J_i = \frac{I_t - I_r}{T^3 A} \dots\dots\dots (12)$$

で与えられる。ここで

I_t = 飽和電流の実測値

I_r = 残留電流 = 0.1mA

A = プローブの面積 = 6.45cm²

T = グリッドの透過率 = 0.81

したがって、

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{1.20 \times 10^{-3}}{(0.81)^3 \times 6.45} \\ &= 3.5 \times 10^{-4} \text{ amps/cm}^2 \end{aligned}$$

この値は理論的に示した値 $2.2 \times 10^{-4} \text{ amps/cm}^2$ と同程度である。この値を(8)式に代入すると、 $W_i = 46 \text{ mW/cm}^2$ 。

つぎに高エネルギー電子を観測するために、 G_1 を+500 voltsに保ってすべてのイオンを反駁した。 C を G_2 に対して、+1000Vに保ち(C で放射される二次電子を跳ね返すため)、 C に流れ込む電流 V_{G2} の関数として測定した。残念ながらこの実験では、有限の平面グリッド構造は電子のエネルギースペクトルを測定するには適当でなかった。というのは、基板台に対して45°の入射角で入射する電子は大きな横方向の運動エネルギーを持っているため、グリッドの端から周囲(接地電位)へ逃げるからである。しかしながら、これらの電子の全電流密度は $2.75 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ であることを示すことは

出来た。さらに、これらの電子ははっきりエネルギー領域の異なる二群から構成されていることが判った。すなわち(2000 Voltsのバイアス電位に対して)約200eVのエネルギーを持った群と、4200 eVのエネルギーを持った群である。これは(6)式で示される分布と極めてよく一致している。もしこれらの電子の平均エネルギー $\langle V \rangle$ が理論通り2000eVと仮定すると、最大のターゲット板から放射される高エネルギー二次電子により、基板の単位面積当り消費される全エネルギーは 0.55 watts/cm^2 となる。これだけの電力が入るのだから、基板が相当加熱されるのは当然である。それゆえこの高エネルギー電子がこの論文のはしがきで述べた主たるエネルギー源であると結論しても差支えないであろう。Holland等⁷⁾も誘電体のRFスパッタリングの研究において同様の結論に到達している。

Fig. 2 Planar grid Probe.

Fig. 3 Retarding Potential analysis of plasma ions.

Fig.4 Copper thin film of low reflectivity with a highly reflective surface shown for comparison.

5. 議 論

放電をしらべる目的で用いた Fig. 2 の電極 C において、一番上のグリッ G₁ を拡げて基板台全体を蔽い上に置いたガラス基板を正イオンと高エネルギー電子が叩かないよう保護して、実際に表面コーティング実験を行なった。すると高エネルギー衝撃効果としてつぎの2つの重要な効果が現われた。

A. 下地との付着性 膜生長の初期段階での衝撃は付着性を著しく改善する。これは表面汚染の除去もしくは

は表面欠損の生成により基板上に結晶核の発生をうながすためと思われる。

B. 膜の加熱 膜の生長が数 100Å を越えるまで衝撃すると、膜自身の温度が基板のそれよりかなり高温まで上昇する。この場合には、表面の膜に著しい歪が生じて付着性を弱めたり、もしくは剝離を起す。銅の例でいえば、表面の反射率を低下させる。Fig. 4 にその1例を示し、上側は良質、下側は電子衝撃により曇った膜である。

6. 結 論

ここに提案した簡単な理論は RFスパッタリング中に観察される種々の現象を定量的に説明するのに利用できる。ターゲットをイオン衝撃した際に放出される高エネルギー電子は膜の品質に著しい影響を与える。

(訳：織田善次郎)

〔文 献〕

- (1) C.F. Lothrop and L.F. Herte, Trans. 14th AVS Vac. Symp. (Herbick and Held Printing Co., Pittsburgh, Pa., 1967) P.141.
- (2) H.S. Butler and G.S. Kino, Phys. Fluids 6, No. 9, 1346 (1963).
- (3) R. T. C. Tsui, Phys. Rev. 168, No. 1, 107 (1968)
- (4) I. Brodie, (私信による) .
- (5) C. E. Carlston, G. O. Magnuson, P. Mahadevan, D. E. Harrison, Jr., Phys. Rev. 137, 729 (1965)
- (6) H. F. Winters and E. Kay, J. Appl. Phys. 38, No. 10, 3928 (1967).
- (7) L. Holland, T. Putner, and G. N. Jackson, J. Sci. Instr., Ser. 2, Vol. 1, 32 (1968).