SiC スパッタ膜のマイクロ表面積に及ぼす 膜作成条件の影響*

根元 良弘**・広畑 優子**・日野 友明**・山科 俊郎**

(受付1989年11月30日, 掲載決定1990年3月3日)

The Effects of Deposition Conditions on the Micro-Surface Area of Sputtered SiC Films

Yoshihiro NEMOTO**, Yuko HIROHATA**,
Tomoaki HINO** and Toshiro YAMASHINA**

(Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8-West 13-North Kitaku, Sapporo)

(Received November 30, 1989, Accepted March 3, 1990)

1. はじめに

薄膜の形態は膜作成条件及び基板表面の形態等によって変化することが考えられる。特に、数 Pa 程度の気体の雰囲気下で析出するスパッタ膜は、真空蒸着に比べると多数のポイドを含む porous な膜となることが知られている¹⁾。Thornton 等はスパッタ膜の表面及び断面の形態を SEM により観察し、基板温度(膜の融点との比)と放電ガス圧との関係から4つの領域に分けられると報告している²⁾。また Nakahara はスパッタ膜の内部の pore を TEM により直接観察し、結晶化した Au の膜内に小さな grain が多数存在しその grain boundary に pore のほとんどが観察されたと報告している^{1,3)}。間接的にはあるが、膜の porosity を膜の密度から求めることも行われている⁴⁻⁶⁾。

本研究ではスパッタ膜の作成条件を変化させて析出した膜の表面積を測定し、その変化から膜内部の形態変化について考察を試みた。

2. 実験方法と評価法

薄膜の作成には、RF マグネトロンスパッタ装置を用いた。基板には304ステンレス鋼を鏡面研磨したもの

($5 \times 5 \times 0.05$ mm, 中心線平均粗さ: $Ra \approx 0.03 \mu\text{m}$) を、ターゲットには SiC 焼結体 ($\phi 200$ mm) を、スパッタ気体には Ar を用いた。成膜条件を Table 1 に示す。基板-ターゲット間距離及び基板位置はマグネトロンスパッタ法にみられる膜厚分布を考慮し、析出速度が最大になるように設定した⁷⁾。Fig. 1 は全圧 2.3 Pa で RF パワーを 500 W ~ 2300 W まで変化させた時の析出速度とスパッタリング中の基板温度を測定した結果を示したものである。析出速度は RF パワーに比例して増加した。また RF パワーを増加させるだけで基板温度が 150°C ~ 330°C まで上昇することが分かった。基板温度の制御は傍熱加熱により行い最大で 500°C まで増加させた。

作成した SiC 膜の表面形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により行い、結晶構造は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて

Table 1 Sputtering Conditions

Sputtering Parameters	
Ultimate Pressure	5×10^{-5} Pa
Target-Substrate Distance	40 mm
Sample Position (Radial)	40 mm
Ar Pressure	2.3 Pa
RF Power	500 ~ 2300 W
Deposition Rate	15 ~ 100 nm/min.
Substrate Temp.	150 ~ 300°C

* 平成元年10月24日 第30回真空に関する連合講演会で講演

** 北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

Fig. 1 Deposition rate and substrate temperature as a function of RF power.

X線回折法により調べた。膜のマイクロ表面積は、液体窒素温度 (77 K) 下における Xe の物理吸着を利用して BET 法により求めた⁸⁾。薄膜の porosity は表面粗さ係数 SRF (Surface Roughness Factor) から評価した⁹⁾。これは基板上に析出させた SiC 膜の表面積を求め、基板の寄与分を差し引き膜のみの表面積 (S) を求める。S を膜の幾何学的表面積 (S_g) で割った値を SRF と定義した。SiC 膜の膜厚を同一にして比較すれば SRF が大きいほど porous な膜ということになる。なお、膜厚は触針式粗さ測定器を用い基板と膜との段差を測定することにより求めた。

3. 結果と考察

Fig. 2 にいくつかの条件で作成した SiC 膜の膜厚と SRF の関係を示す。SRF の測定誤差はこれらの測定点内に含まれている。膜厚と SRF の間に 2 つの関係が認められた。実線のように膜厚の増加と共に SRF が増加するものと、波線のように飽和する傾向のものである。遅い析出速度 (RF パワー 500 W のもの) で作成した膜では、基板温度が 150°C のように低いと飽和する傾向にあるが 500°C では増加している。また析出速度の比較的高速な膜でも基板温度 280°C のものは僅かに増加傾向にあるが 250°C では飽和している。このことから膜厚に対する SRF の傾向は基板温度に依存しているものと考えられる。SiC の融点 T_m (ここでは昇華温度) が 2300~2500°C であることから、本研究の作成条件下では膜の形態は Thornton モデルの ZONE-1 に対応していると考えられる。この領域では膜成長過程における膜粒子の移動度が小さいためにボイドが形成される²⁾。しかしこれらのボイドの内、ある膜厚まではガス吸着で測定可能であったものが膜の成長によって塞がれ、組織内ボイド

Fig. 2 Relationship between SRF and thickness of SiC films.

●: 500 W, 160°C; ○: 500 W, 500°C; △: 1400 W, 250°C; □: 2300 W, 330°C

Fig. 3 Relationship between SRF and substrate temperature.

○: 500 W, △: 1400 W, □: 2300 W

Preparation conditions are shown in Table 2.

となるもの³⁾も存在し、この場合は膜の表面積を減少させる。逆に膜成長とともに新たに形成される open-pore は、表面積を大きくさせる方向に働く。これらの関係で SRF に飽和傾向あるいは増加傾向が表れるものと考えられる。

Fig. 3 に基板温度と SRF の関係を示す。Fig. 2 で示したように膜厚により SRF が変化するので、膜厚が 4 μm 一定の試料で比較した。この図から、どの析出速度で作成した膜も波線で示したように基板温度をあげていくと SRF が急激に増加していることが分かる。このことから、基板温度の上昇とともに膜内部の形態が大きく変化しているものと考えられる。

Fig. 3 の図中に示す a) から f) の膜についてその表面形態を SEM で観察した (Fig. 4 参照)。Table 2 に a) ~ f) の作成条件を示す。a), b), c) は同じ析出速度で基板温度が異なるもの、d), e), f) は同じ基板温度で析出

Fig. 4 SEM images of SiC films. All samples have the same thickness ($4\mu\text{m}$). Preparation conditions are shown in Table 2.

Table 2 Preparation conditions

Samples	Substrate Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	RF power (W)
a)	150	500
b)	250	500
c)	330	500
d)	500	500
e)	500	1400
f)	500	2300

速度を変化させた膜である。a), b)では膜表面に基板の研磨痕と見られる筋が残っているがc)には見られない。またb)とc)の表面を比べると、両方ともに膜表面に細かい凹凸が見られるほかには大きな違いが認められないにも関わらず、SRFの値ではc)の試料の方が3倍も大きい。d), e), f)の表面形態は、c)と同様に表面に細かい凹凸がみられた。この表面の凹凸の径はほぼ100~200 nm程度である。これらの膜のSRFも非常に大きな値を示しているが、表面形態をみただけではSRFの差を説明することは出来ない。

Fig. 5に膜のX線回折の結果を示す。作成したほとんどの膜は基板以外の回折パターンが出現せず amor-

Fig. 5 X-ray diffraction patterns for SiC films. Preparation condition are shown in Table 2.

phousであることが分かった。しかしc), d), e), f)の膜には $2\theta=35.6^{\circ}$ 付近に鋭い回折ピークが出現した。これは β -SiC(111)または α -SiC(004)のものであり、SiCが結晶化していることが分かった。Fig. 3に示したように基板温度を上昇させた時にSRFの値が急激に増加した膜は、すべてSiCの結晶化が生じたものである。amorphousの膜より結晶化した膜の方がSRFの値が大きくなるのは、Nakaharaが述べているようにamorphous膜のporeは膜組織内に内包しており⁹⁾基板から膜表面まで突き抜けているporeが少なく、逆に結晶化した膜では結晶粒界に多くのporeが形成されそれらが膜内部でつながっているためであると考えられる。また結晶化した膜でもSRFの値に違いがあるのは、結晶粒径が異なるためではないかと考えられる。

そこでX線の回折の結果から膜の結晶粒径を見積った。結晶粒径の大きさはX線の回折ピークの半値幅から求められる¹⁰⁾。その結果をTable 3に示す。析出速度が大きい場合、膜は縦方向よりも横方向に成長すると言われており¹¹⁾本研究の結果と一致している。粒径が同じ結晶粒が均一に存在していると仮定してSRFを計算すると粒径に逆比例してSRFが大きくなる。実測した

Table 3 Crystal grain size calculated from FWHM of X-ray diffraction pattern

RF Power (W)	B (rad)	SRF	L (nm)
500	5.2×10^{-3}	142	25
1400	4.0×10^{-3}	64	37
2300	3.5×10^{-3}	63	42

SRF も結晶粒径と逆比例の関係となっている。

また、基板温度330℃で作成した膜の内析出速度の小さい15 nm/min. のものだけが結晶化しており、これらの結果は、結晶化には基板温度だけでなく析出速度も関係していることを示している。

4. ま と め

SiC スパッタ膜を析出速度及び基板温度を変化させて作成し、その膜の SRF と作成条件の関係について検討した結果以下のことが分かった。

(1) 膜厚と SRF の関係として、2つの傾向が認められた。1つは膜厚とともに SRF が増加するもの、もう1つは飽和する傾向のものである。これらの傾向は基板温度の違いにより生じるものと考えられる。

(2) 析出速度に関係なく基板温度の上昇によって

SRF の値が急激に増加した。これは SiC の結晶化によって結晶粒界に pore が形成されたために amorphous 膜に比べて極端に大きくなったと考えられる。結晶粒径と SRF は逆比例の関係にあった。

(3) 膜の結晶化には基板温度だけでなく析出速度も関係している。

〔文 献〕

- 1) S. Nakahara: Thin Solid Films, **64** (1979) 149-161
- 2) J. A. Thornton: Ann. Rev. Mater. Sci. **7** (1977) 239S.
- 3) S. Nakahara: Thin Solid Films, **45** (1977) 421-432
- 4) A. H. Clark: Phys. Rev., **154** (1967) 750
- 5) M. Ya. Fuks and P. G. Cheremskoy: Fiz. Met. Metalloved., **37** (1974) 808
- 6) M. H. Brodsky, D. Kaplan and J. F. Ziegler: Appl. Phys. Lett., **21** (1972) 305
- 7) 藤原英則, 広畑優子, 毛利衛, 山科俊郎: 真空, **29** (1986) 152
- 8) D. H. Young and A. D. Crowell: "The Physical Adsorption of Gases" Butter Worth (1962)
- 9) 前田滋, 広畑優子, 渡辺国昭, 山科俊郎: 真空, **23** (1980) 168
- 10) カリティ: 『X線回析』アグネ (1968) 263
- 11) 三宅清司: 『薄膜の基礎技術』朝倉書店 (1968)