反応性スパッタリング法による窒化物薄膜 合成時における粒子種*

畑 野 東 一**

(受付1989年12月1日, 掲載決定1990年1月6日)

Particle Species Arrived in Target and Substrate During Nitrogen Reactive Sputtering

Touichi HATANO**

(National Institute for Research in Inorganic Materials, Tukuba Ibaraki)

(Received December 1, 1989, Accepted January 6, 1990)

1. はじめに

反応性スパッタリング法によって化合物薄膜を合成する際、ターゲットおよび基板に入射する粒子の種類やエネルギーが合成した薄膜の組成、構造、結晶性および不純物等に重大な影響を及ぼす事は自明である。特に基板に入射する活性な中性粒子は高い反応性を有するため化合物薄膜の合成に重要な役割を担っている¹⁾。放電中に発生している活性な中性粒子を分光学的な方法で測定したという報告はあるが^{2,3)}、これらの粒子全てが基板に入射するか否か、また活性な粒子が基板の近傍においてのみ発生する場合に分光学的な方法で観測可能か否か不明である。さらに窒素の直流グロー放電中には窒素原子によるスペクトルが確認されていない⁴⁾。そこで窒素の直流グロー放電中にターゲットおよび基板に入射する粒子を質量分析法によって測定した。その結果、基板に入射する粒子中に中性で活性な粒子が存在する事を確認したので報告する。

2. 実験方法

実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。図示した装置全体は到達圧力 8×10^{-10} Torr の超高真空排気系内

に設置されている。図中の B 電極の中央には直径 $20 \mu\text{m}$ 、長さ $10 \mu\text{m}$ の小孔が設けられている。従って B 電極に入射する粒子の一部はこの小孔を通して超高真空排気系内に入り質量分析計によって分析される。小孔のコンダクタンスが極めて小さいため放電室の圧力を 0.2 Torr とした場合でも超高真空排気系の圧力は $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 以下である。

放電気体は高純度の窒素ガスであり、主な不純物である水蒸気は 1 ppm 以下、酸素は 0.1 ppm 以下である。図には示していないが高純度窒素は可変リーク弁を通して放電室に流入する。真空計で放電室の圧力を測定し、その値が一定になる様に可変リーク弁を自動制御した。本実験では放電室の圧力を 0.2 Torr とした。

放電電極の直径は 4 cm であり、電極間距離は 3 cm

Fig. 1 Schematic sketch of discharge cell and electron source.

* 平成元年10月25日第30回真空に関する連合講演会において講演 (25Ba-2)

** 無機材質研究所 (茨城県つくば市並木 1-1)

Fig. 2 Mass spectra of ions arrived in target.

である。放電電流を 2 mA として実験を行ったが、その際の電極間電圧 E_d は約 550 V であった。ターゲットに入射する粒子を観測する場合は B 電極を負極とし、基板に入射する粒子を観測する際は B 電極を正極とした。また B 電極と引き出し電極との間に印加する電圧 E_r は観測するイオンの電荷によって変えた。

電子線源は放電室と質量分析計の間の空間の直上に配置した。電子線源のグリッドの電位は質量分析計の外筒の電位と同じであり放電室の引き出し電極とも同電位である。従ってフィラメントから引き出された電子は放電室と質量分析計の間の空間を粒子線に垂直な方向に進行し、中性粒子をイオン化する。本実験では電子エネルギー E_e を 10~110 V まで変えて行ったが、電子電流 I_e は常に一定値 0.4 mA となる様に自動制御した。

3. 実験結果

a) ターゲットに入射するイオン

B 電極を負極とした場合にはターゲットに入射する粒子について観測できる。実験方法で述べた条件で放電を行った場合、負イオンは観測できなかった。観測し得たイオンは質量数 1, 2, 14 および 28 の正イオンのみであった。 E_r を負にしてイオンエネルギーが E_r eV 以上のイオンのみを通過させる事によってイオンのエネルギー分布を測定した結果を Fig. 2 に示す。実験に用いた質量分析計はイオン入射部にエネルギー幅約 20 eV のエネルギーフィルターが設置されているため、Fig. 2 の結果はそれぞれのイオンのエネルギー分布を示している。またこの測定では質量数 14 のイオンが最も通過し易い様にエネルギーフィルターを調整したため、質量数 28 のイオンに対する感度は、質量数 14 の感度の約 1/13 となっている。Fig. 3 に Fig. 2 から得られた質量数 14 と 28 のイオンのエネルギー分布を示した (曲線 A, B)。

Fig. 3 Energy distribution of ions arrived in target.

b) 基板に入射するイオン

B 電極を正極とし基板に入射するイオンの観測を行った。A) の場合と同様に負イオンは観測されず、質量数 14 の正イオンのみが検出された (Fig. 5 の B)。このイオンのエネルギー分布を A) と同様の方法で測定した。結果を Fig. 4 の A に示す。図から明らかな様に E_r の範囲が 0~20 V であるため $-E_r$ eV 以上のエネルギーを有するイオンはエネルギーフィルターを通過してしまう。従って Fig. 4 の曲線 A は積分曲線であり、この曲線を微分した曲線 B が質量数 14 の正イオンのエネルギー分布を示している。

c) 基板に入射する活性中性粒子

中性粒子の存在を確認するためには電子線照射が必要であるが、B 電極から放出される中性粒子の大部分は基底状態の窒素ガスであるため、この窒素ガスをイオン化しない様な低エネルギーの電子線が必要である。放電室

Fig. 4 Energy distribution of ions arrived in substrate.

Fig. 5 Mass spectra of active neutral species arrived in substrate.

の圧力を0.2 Torrに保ったまま、放電を停止した状態で $E_e = 12$ V, $I_e = 0.4$ mA における質量スペクトルを Fig. 5 の C に示した。電子線による反応 $N_2 \rightarrow N_2^+$ および $N_2 \rightarrow N^+$ はそれぞれ 15.7 eV, 24.5 eV を必要とするが E_e はこのいずれの値よりも低いため、質量数 14 および 28 にはピークが見られない。上述の電子線源の条件で放電を開始した場合の質量スペクトルを Fig. 5 の A に示した。Fig. 5 の A には Fig. 5 の B の成分が含まれるから、A-B が中性粒子による増分である。電子線による反応 $N \rightarrow N^+$ には 14.5 eV を必要とするため、この中性粒子は基底状態の窒素原子よりも 2.5 eV ほどエネルギーの高い状態にある事が解った。

4. 考 察

Fig. 3 の曲線 A および B が 0~Ed までの広いエネルギー範囲に渡って指数関数的に減少する分布をしている事からこれらのイオンは陰極降下部内で生成している事が解る。質量数 14 は高エネルギー部分において指数関数的減少からずれている。陰極降下部で生成されたイオンは指数関数的に減少するエネルギー分布を有すると仮定し質量数 14 のエネルギー分布から指数関数部を差し引いた残部を Fig. 3 の C に示した。この部分は陽光柱のプラズマから引き出され、陰極降下部で加速されたイオンによる分布と考えられる。

Fig. 4 の結果から陽光柱のプラズマは B 電極よりも正の電位にあり、その値は約 20 V である事が解る。この

値からプラズマの電子温度を推定すると、約 5×10^4 K となる。Fig. 3 および 4 の結果からプラズマ部分に存在するイオンの主成分は質量数 14 のイオンである。

12 eV とする低エネルギーの電子線によってイオン化し得る中性粒子が基板に入射する粒子中に存在し、プラズマから引き出されたイオンとほぼ等しい量が検出されており、さらに質量数 28 は検出されていない事から、プラズマ内の主成分イオンは窒素原子イオンであると言える。

5. ま と め

窒素の直流グロー放電のプラズマ部分に存在するイオンの主成分が窒素原子イオンであり、イオンシースにより加速され基板に入射する事、および原子状窒素よりエネルギーの高い活性な窒素原子が基板に入射している事が判明した。

〔文 献〕

- 1) K. Suzuki, S. Okudaira and I. Kanomata, J. Electrochem. Soc., 126-6 (1979) 1024
- 2) G. Gousset, P. Panafieu, M. Touzeau and M. Vialle, Plasma Chem. Plasma Proc. 7 (1987) 293
- 3) A. N. Wright and C. A. Winkler: Active Nitrogen, (Academic Press, New York, 1968)
- 4) 菅野卓雄: 反導体プラズマプロセス技術, (産業図書, 東京, 1980)