反応性スパッタによる TiO_2 ルチル膜の低温成長

柴田 明*・沖村 邦雄*・松原 覚衛**

(受付1993年12月4日, 掲載決定1994年8月6日)

Growth of TiO_2 Rutile Films at Low Temperature by Reactive Sputtering

Akira SHIBATA*, Kunio OKIMURA* and Kakuei MATSUBARA**

(*Fukui National College of Technology, Geshi, Sabae, Fukui 916)

(**Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755)

(Received December 4, 1993, Accepted August 6, 1994)

Rutile (110) rich TiO_2 films were prepared at a low temperature by introducing He gas in reactive sputtering. The optimum gas pressure ratio providing the richest rutile composition to deposited film was $\text{He} : \text{O}_2 : \text{Ar} = 1 : 0.42 : 2.39$ for a total gas pressure of 0.27 Pa. The rutile (110) phase was grown by the reaction between sputtered Ti and active oxygen species O_2^+ , O^* . The former is generated by the penning ionization of oxygen molecules by He^* . The latter is produced from the decomposition process of O_2^+ . This film indicated the greatest crystalline size and the highest refractive index. Furthermore, the film consists of the uniform crystalline sizes of 20~30 nm.

1. はじめに

酸化チタン (TiO_2) は高い比誘電率をもつため, 光学的, 電氣的応用に魅力あるセラミックスである. TiO_2 膜の作成には, 真空蒸着法, イオンプレーティング法, スパッタリング法, 化学蒸着 (CVD) 法およびイオン支援蒸着 (IAD) 法等多くの方法がある. しかしこれらの方法で作成された TiO_2 膜は, 高温熱処理など施されない限りほとんど非晶質かアナターゼ型になり¹⁾, わずかに DC バイアス反応性スパッタリングにおいて, 基板に特定の負電圧を印加することにより, 低温でルチル型 TiO_2 膜が成長されることが示されている²⁾. またクラスターイオンビーム (ICB) 法においてもある条件でルチル型が観測されているのみである³⁾. これらの方法の内, 通常反応性スパッタリング法で作成した TiO_2 膜は基板温度が 350°C 以下では非晶質かアナターゼ型であり, 800°C 以上でルチル型の膜が作成される⁴⁾. そこで, 筆者らは反応性スパッタリング法により,

200°C の低い基板温度でルチル膜の作成を試みている. それには 800°C 以上の基板加熱に必要な熱エネルギーにかわって, ルチル膜の作成に要するエネルギーを Ti 原子または酸素をイオンなどの活性な状態にして得ることができるのではと考えた⁵⁾. He ガスを混合し, He の準安定粒子によるペニング電離によりプラズマ中の酸素を活性化して, TiO_2 膜を作成することを試みた. He ガスの分圧を変えて, ルチル豊富な膜が得られる最適な He ガス分圧を求めるとともに, He ガスが膜形成に及ぼす効果について調べた.

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す. 平板マグネトロンの上に純度 99.99%, 径 125 mm の Ti ターゲットが設置されている. 基板とターゲットの間隔は 170 mm であり, 基板温度は 200°C に一定になるよう制御した. ターゲットに RF 1 kW (13.56 MHz) を加え, スパッタ時間は膜厚が $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ になるよう 2 時間に設定した. 使用した基板は鏡面仕上げされた $2 \sim 5 \Omega\text{cm}$ の p 形 Si ウエハーおよび石英ガラスとした. Ar, O_2 および He ガスの流量はマスフローコントローラーで制御した. 基板に

* 福井工業高等専門学校 (〒916 福井県鯖江下町町)

** 山口大学 (〒755 山口県宇部市常磐台)

Fig. 1 Schematic diagram of sputtering system.
F.C.=Flow controller, Ar=Argon gas, O₂=Oxygen gas, He=Helium gas.

TiO₂を成膜する前に、あらかじめ真空層内を 1.3×10^{-4} Paに排気し、その後基板表面の自然酸化膜または表面汚染を除去するため、ArでRF 500 W、10分間エッチングした。Heガスが反応ガスの酸素およびスパッタされたTiにどのような影響を与えるかを調べるため、プラズマ発光分光分析（OES）を行った。TiO₂膜の結晶構造はX線回折（XRD）法により調べた。膜の組成はX線光電子分光分析（XPS）で調べ、Arエッチングにより深さ方向のスペクトルを得た。

Si基板上に作成したTiO₂膜の膜厚および屈折率をエリブソメータで測定した。また、膜の表面構造を見るため、走査型プローブ顕微鏡（SPM: Scanning Probe Microscope）により、ルチル成分の最も豊富な膜に対し、結晶粒の大きさおよび配列状態を観測した。

3. 実験結果および考察

(1) プラズマ発光分光分析

酸素分圧 3.0×10^{-2} Paは一定にして、Ar分圧 1.7×10^{-1} Paの場合およびArを同一分圧のHeで置き換えた場合の発光スペクトルをそれぞれFig. 2(a)およびFig. 2(b)に示す。Fig. 2(b)から分かるように、Heを混合した場合、プラズマ中にイオン化された酸素分子O₂⁺による発光が520 nm, 557 nm, 593 nmおよび635 nmの波長の位置で観測される。また、Tiおよび酸素原子Oの

Fig. 2 Optical emission spectra from (a) Ar= 1.7×10^{-1} Pa, O₂= 3.0×10^{-2} Pa and (b) He= 1.7×10^{-1} Pa, O₂= 3.0×10^{-2} Pa plasma.

励起種、Ti*およびO*による発光がそれぞれ295 nmおよび777 nmの位置でみられる。それらの発光強度はFig. 2(a)のArでスパッタした場合よりも強いことが分かる。Heを混合することにより、多くのO₂⁺およびO*が発生してTiとの反応を促進させるとみられる。O₂⁺の増加は、高エネルギー状態をもつ準安定準位に励起されたHe*によるペニング電離によるものと考えられる。

一般的に、準安定準位に励起された原子、A*はプラズマ中で次式のようなペニング電離を引き起こすことが知られている^{6,7)}。

ここで、Bは任意の分子あるいは原子、B⁺はそのイオンおよびeは電子を表す。(1)式は励起状態にあるA粒子がB粒子との衝突により、A粒子のエネルギーがB粒子に転移し、B粒子がイオン化されていることを示している。このときB粒子が電離するためには、A*の励起エネルギーがB粒子のイオン化エネルギーよりも高くなければならない。

Heの準安定状態²S₁および²S₀ (He*)に対する励起エネルギーはそれぞれ19.82および20.61 eVであり、かつその寿命はそれぞれ~20 msおよび150 minと長い⁷⁾。一方Arの準安定状態⁴P₂および⁴P₀ (Ar*)に対する励起エネルギーはそれぞれ11.55および11.72 eVであり⁸⁾、He*のそれよりも低い。O₂→O₂⁺へのイオン化エネルギーは12.06 eVであり⁸⁾、Ar*との衝突ではO₂⁺へのイオン化エネルギーの方が高いのでO₂はイオン化されない。しかし、He*との衝突ではO₂⁺へのイオン化エネルギーの方が低いので、O₂はイオン化されることになる。

一方、活性種である酸素原子は次式に従い、ペニング電離により生成したO₂⁺が電子やO₂の負イオン、O₂⁻

Fig. 3 He pressure dependence of emission intensities from O_2^+ , O^* , Ti^* and Ar^* .

と衝突して解離し生成したと考えられる⁹⁾.

ここで、 O_2^- はプラズマ中の 5 eV 以下の比較的遅い電子が O_2 に付着して形成される。

次に、 O_2 分圧は 3.0×10^{-2} Pa に一定にし、 $Ar+He$ 分圧を 4.0×10^{-1} Pa 一定で He 分圧を 2.0×10^{-2} Pa から 2.0×10^{-1} Pa まで変えて測定した。Fig. 3 はプラズマ中における O_2^+ (522 nm), O^* (777 nm), Ti^* (295 nm) および Ar^* (750 nm) からの発光強度の He 分圧に対する依存性を示す。 O_2^+ および Ar^* は他に多くの発光波長を持つが、その内最も強い発光強度を示す波長を選んだ。 O_2^+ および O^* は He の分圧とともに単調に増加するが、 $He=9.0 \times 10^{-2}$ Pa を境に急激に増加する。両者の発光強度の大きさを比較し、 O^* の方が O_2^+ よりも He 分圧の増加とともに 4 から 10 倍まで大きくなることを確かめた。 Ti^* は $He=9.0 \times 10^{-2}$ Pa までは He 分圧とともに増加するが、その分圧を越えると減少すること、また Ar^* は $He=9.0 \times 10^{-2}$ Pa のときやや減少するが、 He 分圧により大きく変化しないことが分かる。

酸素分子イオンおよび酸素原子の急激な増加にともない Ti ターゲットの酸化が促進され、ターゲットの Ti 部分が減少し、実効的スパッタ率が減少し Ti 原子も減少したと考えられる。この時、ターゲット表面の色を見ると、 $He=9.0 \times 10^{-2}$ Pa までは Ti 特有の金属光沢を示

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for TiO_2 films deposited in He gas mixture with pressure of (a) 2.0×10^{-2} Pa, (b) 7.0×10^{-2} Pa, (c) 9.0×10^{-2} Pa, (d) 1.3×10^{-1} Pa, and (e) 2.0×10^{-1} Pa, respectively. O_2 and $He+Ar$ gas pressure are fixed to 3.0×10^{-2} Pa and 4.0×10^{-1} Pa, respectively.

すが、その分圧を越えるとターゲットの色は黄色味を帯び酸化されていることが判明した。従って、 He 分圧が 9.0×10^{-2} Pa を越えると、 TiO_2 膜は Ti 原子の減少により膜成長速度が低くなる。

(2) X 線回折

Fig. 3 と同じ条件で、 He と Ar の分圧比を変えて作成した膜に対する XRD の測定結果を Fig. 4 に示す。 He の分圧が低いと (101) 面に強いピークをもつアナターゼ型 (A(101) と記す) の成長が主になり、ルチル (110) 面 (R(110) と記す) の成長は弱い。 He 分圧の増加とともに R(110) が成長し、A(101) のピークは減少する。更に He 分圧が増加すると R(110), A(101) とも成長しなくなることが分かる。

Fig. 5 に He ガス圧に対する A(101) と R(110) の含有量の相対値の変化および結晶粒の大きさとの関係を示す。含有量の相対値は X 線ピークを示す曲線図形の面積 (積分強度) から求め、また結晶粒の大きさ d は次の Sherrer の関係式から求めた¹⁰⁾。

$$d = 0.94\lambda / (X \text{ rad} \cdot \cos \theta) \quad (4)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 $X \text{ rad}$ は半値幅および θ はブラッグ角を表す。図から A(101) の含有量の相対値および結晶粒の大きさは He 分圧の増加とともに減少する。一方、R(110) の含有量の相対値および結晶粒の大きさは He 分圧に対する変化をみると、特定の He 分圧でいずれも最大になることが分かる。

R(110) の XRD ピークは He の分圧が 7.0×10^{-2} Pa 前後で最大になる。そこで、 He 分圧を 6.8×10^{-2} Pa から

Fig. 5 He pressure dependence of the concentrations and crystalline sizes of A(101) and R(110).

2.0×10^{-3} Pa ずつ増加し、かつ O_2^+ および O^* の平均自由行程を増加するため、Ar の分圧を 1.7×10^{-1} Pa に低下して TiO_2 膜の作成を試みた。XRD の結果を Fig. 6 に示す。R(110) のピーク値は He 分圧が 7.1×10^{-2} Pa のとき最大になり、それよりも圧力を増加および減少してもピーク値は下がる。Fig. 7 に A(101) および R(110) の He 分圧に対する含有量の相対値および結晶粒の大きさの分布を示す。特長なことは、R(110) の含有量の相対値が特定の He 分圧で最大になり、その値は Fig. 5 にみられる R(110) の含有量の相対値の最大値 (He = 7.0×10^{-2} Pa, Ar = 3.3×10^{-1} Pa および $O_2 = 3.0 \times 10^{-2}$ Pa のとき) よりも約 2.2 倍大きくなっている。He および O_2 の分圧は殆ど変わらず、Ar 分圧のみ 3.3×10^{-1} Pa から 1.7×10^{-1} Pa と 2 分の 1 にした結果である。従って、 O_2^+ および O^* の平均自由行程が長くなり、基板上により多く到着したこれらの粒子と Ti とが反応して含有量の相対値が増加したものと考えられる。

(3) TiO_2 膜の組成

代表的な 2 つの TiO_2 膜、He を混合しないで Ar = 1.7×10^{-1} Pa および $O_2 = 3.0 \times 10^{-2}$ Pa のもとで作成した膜 (アナターゼ型)、および He を導入して最もルチルリッチな膜を得る条件 (He = 7.1×10^{-2} Pa, Ar = 1.7×10^{-1} Pa, $O_2 = 3.0 \times 10^{-2}$ Pa) のもとで作成した膜に対して、膜厚方向の組成変化を調べた。その結果を Fig. 8(a) および Fig. 8(b) に示す。両試料とも 458.5 eV に最大ピークがみられるが、これは Ti の多くが TiO_2 の状態で存在することを示している。前者のアナ

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for TiO_2 films deposited in He gas mixture with pressure of (a) 0 Pa, (b) 6.9×10^{-2} Pa, (c) 7.1×10^{-2} Pa, (d) 7.3×10^{-2} Pa and (e) 7.5×10^{-2} Pa, respectively. Ar and O_2 gas pressure are fixed at 1.7×10^{-1} Pa and 3.0×10^{-2} Pa, respectively.

Fig. 7 He pressure dependence of the concentrations and crystalline sizes of A(101) and R(110).

ターゼ型の場合、膜中の Ti と O の原子組成比は 1 : 2 であり、後者のルチルリッチな膜ではその比は 1 : 2.2 であった。

(4) 膜厚および屈折率の He ガス分圧依存性

Si 基板上に作成した TiO_2 膜の膜厚および屈折率をエリブソメーターで測定した。その結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 の結果は成膜時間を一定 (2 時間) のもとで得ら

Fig. 8 Depth distribution of the atomic concentrations from XPS spectra for the TiO₂ films deposited with the pressure of (a) Ar=1.7×10⁻¹ Pa and O₂=3.0×10⁻² Pa, and (b) Ar=1.7×10⁻¹ Pa, He=7.1×10⁻² Pa and O₂=3.0×10⁻² Pa.

れた。この場合、Si 基板の屈折率および吸収係数はそれぞれ3.84および-0.02であった。膜厚はHe 分圧が9.0×10⁻² Paまでは270 nmから260 nmへとわずかに減少するが、9.0×10⁻² Paを越えると210 nm以下へと急激に減少する。また屈折率もHe 分圧が7.0×10⁻² Paで2.64と最高値をとるものの、9.0×10⁻² Paを越えると2.6から2.33以下に減少する。He 分圧が9.0×10⁻² Pa以上になると、酸素分子イオンおよび酸素原子が増加し、ターゲットの酸化部分の増加によりTiのスputタ量が減少し膜厚が薄くなる。

(5) 膜の表面観測

代表的な2つの試料、即ちAr=1.7×10⁻¹ PaとO₂=3×10⁻² Paは同一で、He=0 Pa（アナターゼ型）とHe=7.1×10⁻² Pa（最高ルチルピーク）の試料を対象に、SPMにより試料表面の凹凸を測定し3次元表示とした。その結果をFig. 10(a)およびFig. 10(b)に示す。Fig. 10(a)から、アナターゼTiO₂膜は結晶粒が均一に配列されてなく、10数個の結晶粒の塊が凹凸に林立している。一方、Fig. 10(b)から、ルチルリッチなTiO₂膜は結晶粒の塊もなく、20~30 nmの均一な粒径から成ることが分かる。

4. ま と め

スパッタガスArおよび反応ガスO₂の他にHeガスを混合して、基板温度200°CでTiO₂膜を作成し、成膜に与えるHeガスの効果について調べた。励起されたHeの準安定粒子によるペニング電離によりプラズマ中の酸素分子がイオン化され、更に活性化した酸素原子が発生

Fig. 9 He pressure dependence of the film thickness and refractive index.

し、通常のAr+O₂ガスによる反応性スパタリングで200°Cの基板温度では形成できなかったルチルリッチな膜が作成可能になった。その膜を得るのに最適なHeガス分圧が存在することが判明した。この最適条件で得られた膜は結晶粒の大きさおよび含有量の相対値は最大になり、屈折率も最高の値を示し、かつその表面は均一な粒径をもつ膜であることが分かった。

〔文 献〕

- 1) U. J. Gibson: Phys. Thin Films, 13 (1987) 87.
- 2) D. Wicaksana, T. Tsujikawa, A. Kobayashi, K. Ono and A. Kinbara: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 311

Fig. 10(a) SPM three-dimensional photograph of the TiO_2 film deposited with the gas pressure of $\text{He}=0$ pa, $\text{Ar}=1.7 \times 10^{-1}$ Pa and $\text{O}_2=3.0 \times 10^{-2}$ Pa.

Fig. 10(b) SPM three-dimensional photograph of the TiO_2 film deposited with the gas pressure of $\text{He}=7.1 \times 10^{-2}$ Pa, $\text{Ar}=1.7 \times 10^{-1}$ Pa and $\text{O}_2=3.0 \times 10^{-2}$ Pa.

- (1993)
- 3) K. Fukusima and I. Yamada: J. Appl. Phys. 65 (1989) 619.
  - 4) K. G. Geraghty and L. F. Donaghey: J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1201.
  - 5) T. Fujii, K. Momofuji, T. Koyanagi, R. Oi and K. Matsubara: Proc. 9th Symp. on Plasma Processing (1992) 71.
  - 6) H. Fujii, H. Nakamura and M. Mori: J. Phys. Soc. Japan. 29 (1970) 1030.
  - 7) D. V. Tsu, G. N. Parsons and G. Lucovsky: J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1849.
  - 8) 小沼光晴: プラズマ成膜の基礎, 日刊工業新聞社, 東京, (1986) 2 章.
  - 9) 藤井隆満: 薄膜成長過程におけるプラズマ活性粒子の効果に関する研究, 山口大学博士論文, (1994) 2 章.
  - 10) B. D. Cullity: Element of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, 2nd edn., 1978.
  - 11) Li-jian Meng, M. Andritshky and M. P. dos Santos: Thin Solid Films, 223 (1993) 242.