小型質量分析計を用いたスパタリングプロセス中の粒子計測*

伴野 達也**・道園 真一郎***・齊藤 芳男***

(受理1997年1月24日, 掲載決定1997年7月5日)

Particle Measurements during Sputtering Processes using a Small Mass Analyzer

Tatsuya BANNO**, Shinichiro MICHIZONO*** and Yoshio SAITOH***

**(Department of Applied Physics, University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku 113 Tokyo)

*** (High Energy Accelerator Research Organization, Ohbo 1-1, 305 Tsukuba)

(Received January 24, 1997, Accepted July 5, 1997)

A newly developed small mass analyzer (MPA: Micropole Analyzer) was installed to a TiN sputtering process chamber without differential pumping units. It is demonstrated that mass analysis is performed at a pressure as high as 0.5 Pa of Ar+N₂ and even in the presence of rf-discharge. Results of the measurements of ion species coming out of the plasma to the MPA and of the partial pressure of nitrogen are described and discussed.

1. 緒 言

プラズマプロセス中の監視モニターやラジカルの計測に質量分析計が利用される際には, 通常オリフィスと差動排気ポンプが用いられ, ガスサンプリングを行なう. 多くの場合プラズマ生成・放電維持に必要なガス圧が 10^{-2} Pa 以上であるため, (i)ガス分子の平均自由行程が質量選別部分(四重極の長さ)に比べて十分に長くなり, 質量選別部内で粒子同士の衝突が無視できなくなり, 正しい粒子選別ができなくなる^{1,2)}. また(ii)ガスをイオン化する電子の平均自由行程が短くなる. 更に(iii)電子を放出するフィラメントが雰囲気ガスと化学反応し, 寿命が短くなる. (i)(ii)(iii)の理由から質量分析計部分を 10^{-3} Pa 以下に差動排気しておかなければならない. しかし差動排気系を取り付けると装置が大がかりになり, 配管部分の内表面の適当なコンディショニングを行っていないと, どこから何によって発生した粒子なのか同定し難くなる. また, 付着性の高い分子(水やラジカル等)は検出部に到達する以前に内表面にトラップされやすく, 得

られる信号が必ずしも気相の分圧を反映しない.

最近, 質量分析部の長さを従来の1/10程度以下にした16重極(四重極が9つ並列になっている)質量分析器(マイクロポール, Micropole Analyzer: MPATM)が開発された²⁾. 主に(i)と(ii)の制約を克服することが狙いである. 文献2)には, イオンの軌跡をモンテカルロシミュレーションにより計算し, 1.5 Pa まで使用できると述べられている.

そこで本研究では, これまでに反応性スパタリングによりTiN薄膜を作成してきている超高真空容器³⁾に, 差動排気系を用いずに, この小型質量分析器を取り付けて, まずスパタリングプロセスの際の圧力まで動作することを確認し, プロセスの定性分析・定量計測を試みることを目的とした.

2. 実 験

実験は主排気にターボ分子ポンプを用い, 感度較正したB-Aゲージとシュルツゲージとを備えた超高真空容器(到達圧 10^{-7} Pa)で行なった. Fig. 1にこの容器内の, 実験に使用した主な部品の配置を模式的に示す. 平板型マグネトロン放電電極上にTiターゲットがあり, 裏側には永久磁石マルチポールが置かれ, 直流負電位約400 Vまで, あるいは高周波電力を50 W供給できる.

* 平成8年10月30日 第37回真空に関する連合講演会で講演 (30Bp-12)

** 東京大学工学系研究科物理工学専攻 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

*** 高エネルギー加速器研究機構 (〒305 つくば市大穂1-1)

Fig. 1 Schematic description of the apparatus.

上部電極は基板と基板ホルダーだが、両電極間に接地されたグリッド (Ti) があり、実際上の対向電極はこのグリッドである。グリッドと下部放電電極との間で、ターゲットのシールドの外径 (110 mm) で、ターゲットからの高さ20 mm の位置に小型質量分析計 MPA の先端がくるように設置した。MPA のセンサー部はインコネルで覆われ (先端部はメッシュ状)、シールドされ接地電位になっている。MPA から見ると、ターゲットの中心部は俯角約 10° で、中心部より MPA に近い側はターゲットシールドの上部開口の影に入る位置にある。

使用する小型質量分析計 MPA (型式 CF210, Ferran Scientific, Inc.) の動作範囲の確認のために、真空容器に高純度窒素を導入し、様々な圧力に設定し、質量スペクトル上の窒素に関するピークの強度を測定した。

Fig. 2 は質量/電荷比 $m/e=14, 28, 42$ に現われるピーク高を表示値のまま任意単位として縦軸にとり、較正された全圧計で測定した窒素ガスの全圧の関数としてプロットした。

この図から質量スペクトルの主ピークである $m/e=28$ のピーク高表示値は、ほぼ Torr 単位として表示されていることが判る。実線は理想的な特性 (1 Torr=1 任意単位を通る傾き 1 の直線) の場合である。圧力が約 0.5 Pa 以上になると、イオン電流が減少するので^{1,2)}、分圧測定は実用上約 0.5 Pa 以下で利用できる。低圧側の線形応答からずれる理由は明らかではないが、再現性は充分あった。

窒素分子による主ピークの約 $1/20$ が窒素原子 $m/e=14$ のピークになっている。この比がこの MPA の通常の使用条件下での窒素の解裂係数で、通常タイプのもの

Fig. 2 Dependence of height of the mass peaks ascribed to nitrogen species on the nitrogen pressure measured with calibrated ion gauges.

と同程度である。

10^{-2} Pa 以上では $m/e=42$ に有意な信号が得られ、これは窒素 3 原子分子イオン N_3^+ に対応する。これは MPA 内イオン化室で発生した窒素原子イオンまたは窒素分子イオンが、それぞれ窒素分子または解離した窒素原子に衝突して生じる。どちらの過程も反応速度論としては窒素分子の数密度の 2 乗に比例するので区別が付けられない。Fig. 2 中で傾き 2 の破線に高圧側でフィットできる部分があるので、圧力の 2 乗に比例していることが実験的に示された。

次に、窒素とアルゴンを流量比 1 : 1 で混合して導入して、全圧を 0.3 Pa としてみると、主ピークである窒素の $m/e=28$, Ar の $m/e=40$ 信号の他に、上記 $m/e=14, 42$ と Ar の同位元素 $m/e=36$ も検出できている。一方イオン化のための電子ビームのエネルギーが 45 eV と低い²⁾ため、 Ar^{2+} など多荷イオンは検出されなかった。

以上を基に、プラズマを発生させた場合の結果を次に示す。

3. 結果と考察

3.1 スパッタリング中のガス分析

装置組立後 1×10^{-6} Pa まで排気し、ベーキングをせずに窒素を 3×10^{-3} Pa $\cdot$ m 3 s $^{-1}$ 導入し、全圧 0.3 Pa に保ち、マグネトロン放電させてガス分析を行った。主バルブを閉じ気味にしているために窒素ガス導入時の不純物として水が多めに検出された。放電の継続によりチタターゲット表面が活性化し、水の分圧は低下し、メタンと考えられるピークが $m/e=15$ と $m/e=16$ に出現する。アルゴンのみで放電すると、水もメタンもほぼバックグラウンドに低下する。チタンは検出限界以下であった。この条件下での膜成長速度³⁾から考えられるスパッタ粒子束は、放出角度分布が余弦則に従うならば、充分検出可能のはずである (3.3 節で述べる放出される窒素分子の程度)。放出されるチタンの角度分布や放出後の軌道については今後の検討事項である。

3.2 プラズマからの粒子種の定性分析

MPA 内のイオン化室で発生した正イオンを加速し引き出し、質量選別部に送り込むための電極にはイオン化室に対し電圧 $-V_{\text{ext}}$ がかけられ、通常 $V_{\text{ext}}=6$ V である。稀ガスならば、イオンエネルギーの最大値が V_{ext} eV になる。MPA では V_{ext} が可変で、0 V に近づけていくと、コレクター電極に流れ込むイオン電流は減少する。しかしフランク・コンドン過程で分子から発生したイオンは発生時に初速度を持っているため、 $V_{\text{ext}}=0$ V でも、質量選別部の通過条件を満たせば、コレクターに到達できる。Fig. 3 中のスペクトルは、アルゴンと窒素を等流量導入し、全圧 0.5 Pa において放電し、 $V_{\text{ext}}=0$ V にして得られたものである。

スペクトル a) はターゲットに直流負電圧 (-300 V) のみをかけ、放電を起こしている場合のものである。混合ガス主成分の窒素分子 $m/e=28$ もアルゴン $m/e=40$ も検出限界以下である。唯一 $m/e=14$ に見られるピーク強度も、 $V_{\text{ext}}=6$ V の時の約 1/1000 である。このピークは導入した窒素分子が、MPA のイオン化室内で電子衝撃によりフランク・コンドン過程を経て生成した窒素原子イオン N^+ である。

この圧力のまま直流電圧を切り、放電を停止しても、このスペクトルの有意の変化は見られない。すなわち、プラズマ内でもフランク・コンドン過程で初速度をもった中性の窒素原子が生じているはずだが、平均自由行程が数 mm のため、MPA に到達するまでには運動エネルギーが衝突によって緩和され、コレクター電極に流れ込むイオン電流には寄与しない。

また直流放電プラズマ内部で窒素原子イオン N^+ が発

Fig. 3 Mass Spectra obtained with the ion extractor bias voltage, $V_{\text{ext}}=0$, during (a) dc-, b) rf- discharges in Ar and N_2 gas mixture at 0.5 Pa.

生しているはずだが、放電の有無にスペクトルがよらないので、ア) 中性の窒素原子と同様に熱化したため、またはイ) プラズマ電位がMPAのシールド (接地電位) に比べて負であるので、イオンがポテンシャル障壁を越えられないためと考えられる。このように直流放電ではプラズマ内部で発生した粒子はMPAでは検出できなかった。

スペクトル b) は同じ圧力で、ターゲットに高周波電力を与えた場合で、プラズマ発光部分が大きく広がり、発光が強く、グリッドを越えて基板側も発光し、スペクトルはノイズが多くなった。 $m/e=14$ 信号が増加したのは、プラズマ密度が増加し、初速度をもった窒素原子の増加が原因とも考えられる。しかし a) の場合と比べて、圧力が等しいので、衝突過程については条件が同じであり、初速度をもった窒素原子はMPAに到達するまでに減速されるであろう。むしろ、 $m/e=14$ のみならず、プラズマが存在しなければ現われなかった $m/e=28$ と $m/e=40$ の信号が現われているということから、プラズマ内部で初速度をあまり持たない N_2^+ と Ar^+ をも加速して、MPAに到達させる機構が発生していると考えべきである。これは高周波マグネトロン放電では、MPAに対して時間平均したプラズマ電位が正であることを意味している⁴⁾。このことから逆に直流放電中のスペクトル a) でプラズマの有無による変化が見られない理由として、イオンは上記イ) の理由が大きいことが示唆される。

プラズマから充分離れて、容器壁の位置にMPAを置くと、こういったイオンも検出できなかった。MPAがプラズマ端にセットされ得るサイズであり、電圧 V_{ext} が可変であることがこの測定を可能にしている。

Fig. 4 Variations of height of peaks during the rf-magnetron discharge and after its termination.

3.3 反応性スパッタリング中の原料ガス分析

Fig. 4 は、電圧 V_{ext} を通常の 6 V にして測定した際の、質量スペクトル中の各ピーク高の時間変化を示している。時刻 5 min. まではアルゴンと窒素を等流量導入して、0.4 Pa で高周波マグネトロン放電（投入電力 50 W）を行なっている。主な不純物である水 ($m/e=18$) は、理由は解らないが、放電中はばらついている。 $m/e=28$ と $m/e=14$ の信号強度の比は、20 : 1 であり、プラズマの存在しない時と同じである。Fig. 3b) で示したように、 N^+ イオン束がわずかに到達しているはずだが、このように MPA の通常の使用法では、その寄与を検出できない。

時刻 5 min. で窒素のみ導入量を 1/5 程度にすると、窒素分圧も比例して約 1/5 になり、ターゲット表面が充分に窒化して、ゲッター効果がほとんどないことが判る^{5,6)}。

次に時刻 10 min. で窒素の導入を完全に止めたところ、まず実効排気時定数（約 5 秒）に従って指数関数的に窒素は減少したが、その後 10^{-3} Pa 付近（図中縦軸約 10^{-5} ）で準定常的になり、ゆっくりと減少している。これは窒素分子を供給する源が容器内部にあり、その量が非常にゆっくりと（時定数 600 秒程度で）減少することを意味する。この間の全放出量を概算すると、Ti ターゲット面の 2 原子層分の窒素に相当する。

時刻 19.5 min. で高周波を止めると、この窒素分子の発生源もなくなり、排気時定数に従って減少する。 $m/e=14$ の信号はノイズレベルになる。よって高周波マグネトロン放電によって窒素分子の供給が誘起される機構が、Ti ターゲット表面層に存在する。これは Ar^+ がターゲットに入射して、チタン、窒化チタンのみならず、ターゲット表面層の窒素をも脱離させるからと考えられる。窒素が時刻 10 min. から 19.5 min. まで分子として多く検出されていることは、分子として脱離しているか、あるいは原子として放出されても少なくとも検出されるまでには、ほとんど再結合して分子になっていることになる。このような反応機構はまだこれまでに報告がなく、発光分光法⁶⁾を用いた測定でも類似のものが無い。

放電が終了した後は水が徐々に上昇しているのは、容器内壁などから水が一定量で放出されており、チタンのゲッター効果がターゲット、グリッド、基板ホルダー各表面で時間とともになくなっていくからである。

4. ま と め

小型質量分析計 MPA は反応性スパッタリング法のプロセス診断において、使用上限圧力付近ではあるが、不純物のみならず、原料ガスやターゲット表面からの解離生成物についても有用な情報をもたらすことが示された。プラズマからのイオン束の定性分析が可能であり、検出位置の依存性も示された。スパッタリング以外プラズマプロセスへの MPA の適用可能性を期待させる。窒素分子の放出が持続する機構は、これまでのモデルでは説明されないものなので、実験的に解明していくことを次の課題としている。

謝辞

本実験で用いた小型質量分析計を貸与していただいたエム・シー・エレクトロニクス社の好意に感謝する。

〔文 献〕

- 1) 堀越源一：真空技術（第 2 版）（東京大学出版会 1983）p. 88.
- 2) R. J. Ferran and S. Boumsellek: J. Vac. Sci. Technol. **A14** (1996) 1258.
- 3) 道園真一郎、斉藤芳男、松田七美男、金原 榮：真空 **35** (1992) 381.
- 4) B. N. Chapmann: "Glow Discharge Processes", (John Wiley, New York, 1980).
- 5) V. Valvoda, R. Kuzel and R. Cerny: Thin Solid Films, **156** (1988) 53.
- 6) 相原育貴、広畑優子、日野友明、山科俊郎：真空 **38** (1995) 339.