高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ法による TiN_x/Si 系の電気的特性*

吉沢 猛司*¹・田中 武*¹・川畑 敬志*¹

(受付1997年12月1日, 掲載決定1998年2月7日)

Electrical Properties of TiN_x/Si System by RF-DC Coupled Magnetron Sputtering

Takeshi YOSHIKAWA*¹, Takeshi TANAKA*¹ and Keishi KAWABATA*¹

(Department of Electronics, Hiroshima Institute of Technology,
2-1-1, Miyake, Saekiku, Hiroshima 731-5193)

(Received December 1, 1997, Accepted February 7, 1998)

The Schottky barrier diodes of sputtered TiN_x on n-type silicon have been prepared by an RF-DC coupled magnetron sputtering system which employs a low RF power and DC bias. The electrical properties of TiN_x/Si system prepared by this method have been investigated. It was found that the TiN_x/Si system prepared at the target DC bias voltage of -100 V have the Schottky barrier with low sputtering damage where the Schottky barrier height is 0.56 eV. It was suggested that the RF-DC coupled magnetron sputtering is useful for preparation of the Schottky barrier diode.

1. はじめに

近年, 大規模集積回路において TiN 薄膜は, 拡散バリアメタルとして使用されている¹⁾. また, 耐摩耗性に優れ高融点材料であることから, ハードコーティング材料として注目されている²⁾. TiN_x 薄膜の作製には Ar-N₂ 混合ガスプラズマ中の反応スパッタ法により形成することができる. 通常の直流または高周波マグネトロンスパッタ法では, ターゲットに印加する電力によって, プラズマを間接的に制御している. 筆者等は通常産業用として使用されている 13.56 MHz の高周波と直流電圧をターゲットに同時に印加した高周波 (13.56 MHz)-直流結合形マグネトロンスパッタ法を用いた TiN_x 薄膜の形成を報告した³⁾. また, 低いターゲット直流バイアス電圧 (V_T) でスパッタした Ta 薄膜中の反跳 Ar の混入が著しく軽減されることを確認している⁴⁾. このことから, 反応スパッタによる TiN_x 薄膜を作製する際, V_T

を低電圧に制御することにより, Si 基板上に反跳 Ar によるダメージの少ない薄膜の形成が期待される. 従って, TiN_x 薄膜はショットキー障壁ダイオードの電極材料の一つとして有望であると考えられる. 本研究では, 低電圧スパッタ法で薄膜形成可能な高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ法を用いて作製した TiN_x/Si の電気的特性を検討した結果, V_T を低電圧化 ($V_T = -100$ V) することによりショットキー障壁高さの良好な特性が得られた.

2. 実験方法

高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ装置図を Fig. 1 に示す. 通常の磁石内蔵式平板マグネトロンスパッタ装置のターゲットに RF (13.56 MHz) 電力を印加し, 同時にローパスフィルタを介して直流電源を接続することによりターゲット直流バイアス電圧を任意に設定できるようになっている⁵⁾. 排気系は液体窒素トラップ, ターボ分子ポンプ及びロータリーポンプから構成されている. 基板として過酸化水素水添加フッ酸溶液を用い水素終端処理⁶⁾した n 型 Si(100) ($\rho = 1-10 \Omega\text{cm}$) を用

* 平成 9 年 11 月 6 日 第 38 回真空に関する連合講演会において講演

*¹ 広島工業大学工学部電子工学科 (〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1)

Fig. 1 Schematic diagram of an RF-DC coupled magnetron sputtering system.

Fig. 2 Target current as a function of target DC bias voltage at different RF powers.

いた。高周波電力=40 W, 基板温度300°C一定とし, $V_T = -100 \sim -500$ Vを印加し, 高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ法により基板上に TiN_x を堆積させた。Ar (99.9999%) + N_2 (99.9999%) 混合ガスの流量は10 sccmとし, N_2 流量比 $\text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{N}_2)$ を0.5と一定にした。

$V_T = -100 \sim -500$ Vで作製した TiN_x/Si においてショットキー障壁の形成を試みた。 TiN_x/Si の電気的特性を検討するため, as-deposited 試料及び, アニール後の試料において電流-電圧 (I-V) 及び, 容量-電圧 (C-V) 特性を測定した。

3. 結果及び考察

高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ法を用いた反応スパッタの基本特性である Ar- N_2 プラズマ中にお

Fig. 3 I-V characteristics of TiN_x/Si system at different target DC bias voltages.

けるターゲット電流のターゲット直流バイアス電圧 (V_T) 依存性を Fig. 2 に示す。従来の直流マグネトロンスパッタ法に相当する高周波電力を 0 W 一定の場合, ターゲット電流は, V_T の増加に伴い低く狭い領域で急激に増加する。高周波電力を 40 W 印加した場合のターゲット電流は, V_T の増加に伴い徐々に増加する。このことにより, 高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ法では, 従来の直流スパッタ法に比べてターゲット電流を広範囲の V_T で制御することができる。低い V_T でスパッタした Ta 薄膜中の反跳 Ar の混入が著しく軽減されることを確認している⁴⁾ことから, 反応スパッタによる TiN_x 薄膜についてもターゲットからの反跳 Ar の混入が少ない薄膜形成が期待される。また, 高電圧スパッタではスパッタ率の増加に伴う高速スパッタが期待される。

本研究では Ar イオンエネルギーによるスパッタリングダメージの V_T 依存性を検討するため, 直流放電開始電圧 -250 V より低い $V_T = -100, -200$ V, 及び高い $V_T = -300, -500$ V で成膜を試みた。ここで, TiN_x 膜の膜厚及び電極面積はそれぞれ約 100 nm, $3 \times 4 \text{ mm}^2$ とした。また, X 線光電子分光法を用いて, N_{1s} と Ti_{2p} の面積強度より求めた TiN_x 膜の組成比 (N/Ti) は約 0.9 であった。

TiN_x/Si の各 V_T における I-V 特性を Fig. 3 に示す。 V_T の増加において $V_T = -200$ V まで整流性を示し, $V_T = -300$ V 以上ではオーミック特性が得られた。以上の結果より, 高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ法により形成した TiN_x/Si において, $V_T = -200$ V 以下ではショットキー障壁が形成されていると考えられる。Fig. 3 の I-V 特性でショットキー障壁の形成を示す $V_T = -100, -200$ V で作製した TiN_x/Si 試料の空乏層容量の変化を調べた (Fig. 4)。ここで, スパッタ

Fig. 4 C-V characteristics of TiN_x/Si system at target DC bias voltages of -100 and -200 V.

Fig. 6 C-V characteristics of as-deposited, after sequential thermal treatments.

Fig. 5 Reverse I-V characteristics of as-deposited, after sequential thermal treatments.

Fig. 7 Schottky barrier heights as a function of target DC bias voltage.

リングダメージによるトラップのない場合の理論曲線を Fig. 4 の図中に点線で示す。 $V_T = -100$ V と $V_T = -200$ V で作製した TiN_x/Si を比較した場合、 $V_T = -200$ V の方が著しく容量が増加している。容量増加の原因としては、スパッタリングダメージに起因するトラップが形成され、その結果、空乏層幅が減少したためと考えられる。

DC スパッタ法により作製された TiN/Si において 400°C の真空アニールによるダメージの回復が報告されている⁷⁾ことを参照にして、 $V_T = -200$ V で作製した試料を 400°C 及び $400^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$ で真空アニールを行った。真空アニール処理前後の逆方向 I-V 特性を Fig. 5 に示す。 400°C 、15 分間アニール処理した結果は、 $V_T = -200$ V の as-deposited 試料と同程度の逆方向電流を示し、逆方向電流の抑制は観測されなかった。引き続き 500°C で 15 分間アニール処理を行うことにより逆方向電流が著しく減少し、逆方向飽和電流は約 1/6 に抑制され、 $V_T = -100$ V の as-deposited 試料と同程度になっ

た。同試料のアニール処理前後の C-V 特性を Fig. 6 に示す。ここでトラップがない場合の理論曲線を点線で示す。C-V 特性においても 400°C アニール処理による容量減少は観測されなかったが、 $400^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$ アニール処理の場合、トラップのない理論曲線(点線)とほぼ一致している。I-V、C-V の両特性の結果から、 $400^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$ アニール処理によるダメージの回復が示唆された。

次に、逆方向 I-V 特性から求めた各 V_T に対するショットキー障壁高さを Fig. 7 に示す。 $V_T = -200$ V で作製した TiN_x/Si 試料では、 $400^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$ でアニール行くと、障壁高さとしては $V_T = -100$ V の as-deposited 試料と同じ値 (0.56 eV) を得た。堆積速度においては、 $V_T = -100$ V の場合と比較して約 4 倍の速度で堆積できる。 V_T を低電圧化 ($V_T = -100$ V) することで、堆積速度は減少するが良好なショットキー特性が得られた。

低電圧スパッタ法で薄膜形成可能な高周波-直流結合

形マグネトロンスパッタ法を TiN_x/Si 系の成膜法に活用することにより, 良好な TiN_x/Si ショットキー特性が得られた。

今後の課題としては, 低電圧スパッタ法では堆積速度が遅いことから, 高密度のプラズマを用いた薄膜形成技術開発が挙げられる。

4. ま と め

スパッタガスである Ar イオンエネルギーを広範囲に制御することができる高周波-直流結合形マグネトロンスパッタ法により作製した TiN_x/Si の電気的特性を検討した結果, 低電圧スパッタにより Ar イオンによるダメージの少ないショットキー障壁を形成でき, 直流放電開始電圧以下で薄膜形成可能な高周波-直流結合形マグ

ネトロンスパッタ法の有用性が示唆された。

〔文 献〕

- 1) T. Akahori, A. Tanihara and M. Tano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 163.
- 2) J. E. Sundgren: *Thin Solid Films*, **128** (1985) 21.
- 3) T. Tanaka, K. Kawabata: *Thin Solid Films*, in press.
- 4) 田中 武, 原 尚徳, 市場隆治, 中本和博, 森美由紀, 梶岡 秀, 川畑敬志: 真空, **37** (1994) 255.
- 5) K. Kawabata, T. Tanaka and H. Kajioka: *Mater. Sci. and Eng.*, **A163** (1993) 163.
- 6) M. Hirose, M. Hiroshima, T. Yasaka and S. Miyazaki: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12** (1994) 1864.
- 7) M. Finetti, I. Suni, M. Bartur, T. Banwell and M. A. Nicolet: *Solid State Electronics*, **27** (1984) 617.