Ti-O₂ マグネトロンスパッタにおける Ti 原子密度の 放電パラメータ依存性測定*

中村 忠^{*1}・沖村 邦雄^{*1}

(受理2000年12月8日, 掲載決定2001年2月22日)

Measurement of Ti Atom Densities Against Discharge Parameters in Ti-O₂ Magnetron Sputtering

Tadashi NAKAMURA^{*1} and Kunio OKIMURA^{*1}

^{*1}(Department of Electronics, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan)

(Received December 8, 2000, Accepted February 22, 2001)

Titanium atom densities in Ti-O₂ rf (13.56 MHz) magnetron sputtering were measured by using an atomic absorption method. Dependence of Ti atom densities on O₂ flow rate, applied rf power and Ar pressure were investigated. Spatial profile of Ti atom densities at a total pressure of 3.5 Pa was also shown.

1. はじめに

Ti ターゲットを用いて O₂ を導入する反応性マグネトロンスパッタ法は、200°C以下の低い基板温度で結晶質の酸化チタンを堆積することができる。O₂ 導入時の膜堆積速度は純 Ar スパッタに比べて約1桁低下するが、これは O₂ 導入にとまらうターゲット表面の酸化が主因である。前報において、原子吸光法によって Ti 原子密度の測定を行い、全圧3.5 Pa の Ar-O₂ 放電では純 Ar 放電に比べて Ti 原子密度は2桁小さいことを示した¹⁾。同時に気相種の質量分析を行い、Ar-O₂ 放電では TiO⁺ が Ti⁺ よりも大きいことから、O₂ 導入によって Ti ターゲットが酸化され TiO といった酸化物としてスパッタされる割合が高いことを示した。即ち Ti 原子密度は Ti ターゲットの表面状態を強く反映している。

本研究では、Ti 原子密度を膜堆積速度や成膜条件と関連づけて考察するために、Ti 原子密度の O₂ 流量、RF 電力、Ar 圧力依存性を調べた。更に Ar-O₂ 放電中の Ti 原子密度の空間分布を調べた。

2. 実験方法

直径100 mm の Ti ターゲット (99.99%) を装着した高周波 (13.56 MHz) マグネトロンスパッタ装置を用いた。電極間隔は35 mm 一定とした。Ti 原子密度を得るための原子吸光法の光源には市販のホローカソードランプを使用し、363.5 nm (上準位3.4 eV→下準位0 eV) の波長を吸収ラインとして使用した¹⁾。Ti 原子密度の O₂ 流量依存性の測定は、Ar 流量を一定として O₂ 流量を0.1~12 sccm の範囲で変えて行った。Ti 原子密度の RF 電力依存性の測定は、RF 電力50~200 W の範囲で、Ar-O₂ 放電及び純 Ar 放電に対して測定を行った。また原子密度の純 Ar 圧力依存性については、排気のためのゲートバルブ開度を一定として Ar 流量を48~100 sccm の範囲で変化させて行った。Ti 原子密度の RF 電力依存性、O₂ 流量依存性、Ar 圧力依存性の測定は、径方向 r=0 mm (ターゲットの中心)、軸方向 z=21 mm (ターゲット面が z=0 mm) で行った。Ti 原子密度の空間分布測定は、RF 電力を200 W 一定として全圧3.5 Pa の Ar-O₂ 放電に対して行った。

* 平成12年10月27日 第41回真空に関する連合講演会で発表 (27Ba-9)

^{*1} 東海大学工学部電子工学科 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目1117)

Fig. 1 Ti atom densities for different O₂ flow rates in Ar-O₂ discharge at a total pressure of 3.5 Pa. Flow rate of Ar was kept at 89 sccm. Applied RF power was 200 W constant.

3. 実験結果

Fig. 1にAr-O₂全圧3.5 PaにおけるTi原子密度のO₂流量依存性を示した。RF電力は200 W一定とした。O₂導入時にはTi原子密度はターゲット表面の酸化より純Ar放電に比べて2桁小さい値となることを前回報告した¹⁾。Fig. 1よりO₂流量0.1 sccm (O₂分圧 9.4×10^{-3} Pa)においてTi原子密度は 1.2×10^9 cm⁻³程度と小さく、その後はO₂流量が6 sccm 迄はほぼ一定値であることがわかる。一般には成膜速度が反応性ガス流量の小さい領域で急増しヒステリシス特性を示すことが知られている²⁾。即ち、O₂流量の極めて小さい領域でいわゆる金属モードとなり、このときTi原子密度も酸化物モードに比べて格段に高くなると考えられる。しかし今回の実験では使用したマスフローコントローラの制限のためO₂流量が0.1 sccm以下の領域については調べることができなかった。Fig. 1においてO₂流量が6 sccm (O₂分圧 8.0×10^{-2} Pa)を超えるとTi原子密度はやや減少している。これはO₂流量の増加にともない、放電中のイオン種としてO₂⁺及びO⁺が支配的となり³⁾スパッタ率が低下することと、ターゲットのある程度内部領域まで酸化が進行するためではないかと考えている。

Ti原子密度のRF電力に対する依存性を**Fig. 2**に示した。Fig. 2(a)は3.5 Pa純Ar放電、Fig. 2(b)はO₂流量3 sccmの全圧3.5 Pa Ar-O₂放電の場合である。純Ar放電ではTi原子密度はRF電力の増加に対して比較的単調に増加しているが、高いRF電力では飽和傾向が見られた。TiターゲットのArイオンによるスパッタ率は600 eVの入射エネルギーに対して0.55程度であり、それ以上のエネルギーでは飽和する⁴⁾。そこで、ターゲットへの入射イオンエネルギーを決める自己バイアス電圧を測定した結果を**Fig. 3**に示した。Fig. 3より3.5 Pa純

Fig. 2 Ti atom densities for different RF power at pressure of 3.5 Pa in (a) Ar-O₂ discharge and (b) pure Ar discharge. Applied RF power was 200 W constant.

Fig. 3 DC self-bias voltage for different RF power at pressures of 3.5 Pa and 0.35 Pa in Ar-O₂ and pure Ar discharges.

Ar放電ではRF電力が150 W以上ではV_{DC}の大きさが600 Vを超えていることから、Fig. 2(a)においてTi原子密度も飽和傾向を示すと考えられる。これに対して

Fig. 4 Ti atom densities for different RF power at pressure of 0.35 Pa in Ar-O₂ discharge and pure Ar discharge. Applied RF power was 200 W constant.

Fig. 5 Ti atom densities for different Ar pressure in pure Ar discharge. Applied RF power was 200 W constant.

Ar-O₂ 放電では150 W 程度から Ti 原子密度の増加が顕著となっている。酸化された Ti ターゲットでは、TiO のような酸化物としてスパッタされる割合が高いことが他の研究結果でも示されている⁵⁾。この場合スパッタ率のイオンエネルギーに対する依存性は酸化されていないターゲットに比べて異なり、酸化物の結合エネルギーが大きいことから600 eV 以上の入射イオンエネルギー領域でスパッタ率が増大することが考えられる。RF 電力の増加にともなうプラズマパラメータの変化も効いてくるが、ラングミュアプローブ測定を行った結果、Ar-O₂ 放電において RF 電力が150~200 W の範囲で電子温度や電子密度にそれ程大きな変化は見られなかった。この結果からも Fig. 3 の3.5 Pa Ar-O₂ 放電の自己バイアス電圧の値は、3.5 Pa 純 Ar 放電と同程度の値であるが、

Fig. 6 Spatial profile of Ti atom densities in Ar-O₂ discharge at a pressure of 3.5 Pa. Flow rates of Ar and O₂ were 97 sccm and 3 sccm, respectively. Applied RF power was 200 W constant.

ターゲット表面状態の違いが Fig. 2 に見られるような RF 電力依存性の違いをもたらしていると考えている。

Fig. 4 は0.35 Pa 純 Ar 放電及び全圧0.35 Pa Ar-O₂ 放電における Ti 原子密度の RF 電力依存性である。両者とも Fig. 2 に示した3.5 Pa の結果と同様の変化を示したが、Ar-O₂ 放電において RF 電力が150 W~200 W での増加は比較的緩やかである。これは、0.35 Pa では Fig. 3 に示したように、自己バイアス電圧の大きさが RF 電力100 W 程度を境として3.5 Pa に比べて大きいために、Ti 原子密度の RF 電力に対する依存性は小さくなると考えられる。

Fig. 5 に純 Ar 放電における Ti 原子密度の圧力依存性を示した。RF 電力は200 W 一定とした。本測定は Ar-O₂ 放電において Ti 原子密度の全圧変化に対する依存性を調べる目的で行ったが、Ar-O₂ 放電では全圧0.5~1.5 Pa 付近で圧力が不安定のため測定ができなかった。そこで純 Ar 放電における結果のみ示した。Fig. 5 より Ti 原子密度は圧力を高めると単調に増加するが4 Pa 近辺から飽和し、5 Pa で $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ のピークをもった。さらに圧力を高めると原子密度は低下した。これは圧力を高めることによりプラズマ密度が増してスパッタに寄与するイオンが増加する。一方圧力上昇と共にプラズマ中の平均自由行程が短くなり衝突効果が顕著となって入射イオンのエネルギーの低下につながり、結果としてスパッタ率が低下する。ターゲット表面状態は純 Ar 放電中では大きく変化しないとするとスパッタに寄与するイオン密度と入射イオンエネルギーの兼ね合いに

よって Ti 原子密度は Fig. 5 のような圧力依存性を示すと考えられる。

Fig. 6 に全圧 3.5 Pa の Ar-O₂ 放電における Ti 原子密度の空間分布を示した。Abel 逆変換を用いて得た Ti 原子密度の径方向分布を $z=9, 12, 21, 27$ mm の 4 通りについて示した¹⁾。ターゲット近傍の $z=9$ mm において、 $r=20$ mm で $3.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ のピーク原子密度をとっており、 $r=20$ mm の両側での原子密度は $z=12 \sim 21$ mm における密度よりも低い。これはターゲット近傍においてマグネトロン効果によって $r=20 \sim 30$ mm で局所的に高密度のプラズマが生成される一方、ターゲット中央や端部ではプラズマ密度が著しく低下することによって考えられる。 $z=27$ mm では、 $z=9$ mm や $z=12$ mm に比べて原子密度の径方向の依存性が小さくなった。これは全圧 3.5 Pa の平均自由行程が 3~4 mm 程度であり、衝突による散乱の効果で径方向分布が緩和されたためと考えられる。

4. ま と め

前回に続き、Ti-O₂ マグネトロンスパッタにおいて Ti 原子密度の測定を行った。O₂ 流量依存性の結果より、0.1 sccm の低流量においてターゲットは既に酸化されており、Ti 原子密度は O₂ 流量 6 sccm の時と同程度

であった。RF 電力依存性を調べた結果、Ar-O₂ 放電では 150 W 程度以上において Ti 原子密度の増加が顕著であり、純 Ar 放電とは異なる傾向であることがわかった。酸化されたターゲットからのスパッタ率が、純 Ti ターゲットに比べて入射イオンエネルギー依存性が異なることに起因すると考えられた。更にアース電極即ち基板付近までの Ti 原子密度の空間分布を得た。今回得られた Ti 原子密度の放電パラメータ依存性及び空間分布を、膜堆積速度や膜質と関連づけて今後考察を進めたいと考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり実験に協力いただいた東海大学学生 藤井努君に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 中村 忠, 沖村邦雄: 真空, **43** (2000) 197.
- 2) E. Kusano: J. Appl. Phys., **73** (1993) 8565.
- 3) K. Okimura, T. Nakamura and A. Shibata: Vacuum, **59** (2000) 600.
- 4) B. N. Chapman: 「プラズマプロセッシングの基礎」岡本幸夫訳 (電気書院, 1988) p. 336.
- 5) 松井真也, 若崎環樹, 佐々木浩一, 門田 清: プラズマ・核融合学会誌, **76** (2000) 1165.