高周波プラズマ支援スパッタリング法による Ti 薄膜の構造および物性制御*

大谷 寿幸*¹・草野 英二*¹

Modification of Structure and Properties in Ti Films Deposited by Rf-plasma-assisted Dc and Pulsed Dc Sputtering

Toshiyuki OYA*¹ and Eiji KUSANO*¹^{*1}Advanced Materials Science Research and Development Center, Kanazawa Institute of Technology,
3-1, Yatsukaho, Hakusan, Ishikawa, 9240838, Japan

(Received November 27, 2007, Accepted January 12, 2008)

Structure and properties of Ti films deposited by direct current (dc) magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering with or without inductively coupled rf plasma assist have been investigated for various discharge pressures. With inductively coupled rf plasma assist, (1) resistivity of Ti films decreased, (2) surface became smooth, and (3) light reflectance increased, in particular, for a discharge pressure of 2.0 Pa, compared to those of Ti films deposited by conventional dc sputtering. By cross-sectional SEM investigation, it was found that Ti film deposited by pulsed dc sputtering with rf-plasma-assist at a pressure of 2.0 Pa became denser than that of Ti film deposited by dc sputtering without rf-plasma-assist at a pressure of 2.0 Pa. It is presumed that a Ti film with a fine columnar structure results from the enhancement in the energy transferred to the surface of a growing film due to the increase in ion fraction and ion energy in the combination of pulsed dc discharge and inductively coupled rf discharge.

1. はじめに

スパッタリングで成膜した金属薄膜は一般的に緻密な構造であるといわれている。しかし、走査型電子顕微鏡観察などで見られるように、隙間のある柱状の微細構造を持つ。この柱状構造をより緻密化するために、スパッタリング雰囲気を活性化する方法が提案されている。その方法の1つである高周波プラズマ支援を伴ったマグネトロンスパッタリングでは最大80%にも達するイオン化率が報告されている。この値はイオンプレーティング蒸着よりも高く、また、アーキイオンプレーティングとはほぼ同等である^{1,2)}。また、周波数が50~200 kHzのパルス波形放電を用いるパルススパッタリングにおいては、高エネルギーイオンが成膜中に入射することから、膜質向上の効果があることが報告されている³⁾。これらの成膜方法を用いた金属薄膜の緻密化の報告^{4,5)}は0.1~0.4 Pa程度の放電圧力のみに対してであり、より広い放電圧力範囲における膜構造および物性の変化は報告されていない。

そこで本報告では、様々な放電圧力に対して、高周波プラズマ支援パルススパッタリングで成膜した薄膜の構造、基礎的物性に関して検討を行った。金属薄膜としてはTi薄膜を用いた。

2. 実 験

成膜は高真空スパッタリング装置（アネルバ製 L-100S-FH）で行った。成膜前の到達真空度は 7×10^{-4} Paとした。ターゲットには直径76.2 mmのTi（純度99.98%）を用いた。カソード放電は直流放電またはパルス放電（周波数100 kHz, パルス幅1 μ s）で行った。ターゲット表面から25 mm

離れた位置に1ターンのコイルを設置し、周波数が13.56 MHzの高周波電力を100 W印加した。これらを組み合わせることで、直流、パルス、高周波プラズマ支援直流、および高周波プラズマ支援パルススパッタリングの4通りの方式で成膜を行った。放電ガスとしてはArを用い、流量を5 sccmで一定としポンプの排気速度を変えることで、放電圧力を0.3~2.0 Paまで変化させた。基板には硼ケイ酸ガラスを用い、Ti薄膜の膜厚は400 nmとした。

Ti薄膜の膜厚は触針式表面形状測定器（アルバック製 DEKTAK3）を用いて測定した。抵抗率は膜厚と四探針法により測定した表面抵抗値（三菱化学製 MCP-T410）から算出した。可視光の5°正反射率は紫外-可視-近赤外分光光度計（日立製 U-3500）を用いて測定した。表面粗さは走査型プローブ顕微鏡を用いてダイナミック・フォース・モードで測定した。薄膜断面構造は走査型電子顕微鏡（日立製 S-4500）を用いて観察した。薄膜の内部応力 σ は、400 nm厚のTi薄膜を硼ケイ酸ガラス基板（50×5×0.07 mm³）に成膜し、そのたわみ量 δ を実体顕微鏡（ミットヨ製 TM-510）で測定して、次の式から算出した。

$$\sigma = \frac{Eb^2}{3(1-\nu)l^2d} \delta$$

ここで、 E は基板のヤング率、 b は基板の厚み、 ν は基板のポアソン比、 d は薄膜の厚み、 l は基板の長さである。

3. 結 果

Fig. 1に直流、パルス、高周波プラズマ支援直流、および高周波プラズマ支援パルススパッタリングにより成膜したTi薄膜の内部応力の放電圧力依存性を示す。いずれの成膜方式においても、放電圧力が高くなると圧縮応力から引張り応力へ変化した。その応力転移は直流スパッタリングのみ0.3~0.5 Paであったが、パルス、高周波プラズマ支援直流、および高周波プラズマ支援パルススパッタリングの3

* 平成19年11月15日 第48回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 金沢工業大学（〒924-0838 石川県白山市八東穂 3-1）

Fig. 1 Internal stress of Ti films deposited by dc sputtering, pulsed dc sputtering, rf-plasma-assisted dc sputtering, and rf-plasma-assisted pulsed dc sputtering for various discharge pressures.

Fig. 2 Resistivity of Ti films deposited by dc sputtering, pulsed dc sputtering, rf-plasma-assisted DC sputtering and rf-plasma-assisted pulsed DC sputtering for various discharge pressures.

方式では0.5~1.0 Paであった。

Fig. 2に直流、パルス、高周波プラズマ支援直流、および高周波プラズマ支援パルススパッタリングにより成膜したTi薄膜の抵抗率の放電圧力依存性を示す。放電圧力が高くなるといずれの成膜方式でもTi薄膜の抵抗率は高くなった。0.3 Paではどの放電方式でも $5\sim6\times10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ とほぼ同じ値を示した。これらの抵抗率はいずれもTiバルクの抵抗率の値である $4.2\times10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ ⁶⁾よりも高かった。抵抗率変化の圧力依存性は、高周波プラズマ支援パルススパッタリングで成膜したTi薄膜が4つの成膜方式のうちで最も小さかった。

Fig. 3に直流、パルス、高周波プラズマ支援直流、および高周波プラズマ支援パルススパッタリングにより成膜したTi薄膜の表面粗さ(Ra)の放電圧力依存性を示す。放電圧力が高くなると、いずれの成膜方式でもTi薄膜の表面は粗くなった。0.3 Paの放電圧力の時、直流スパッタリングで成膜したTi薄膜が最も粗く、高周波プラズマ支援パルススパッタリングで成膜したTi薄膜が最も平坦であることが分かった。Ti薄膜の表面粗さの変化の放電圧力依存性は、抵抗率の場合と同様に高周波プラズマ支援パルススパッタリングにより成膜された薄膜において最も小さかった。**Fig. 4**にTi薄膜の可視光の5°正反射率を示す。表面粗さと同様の

Fig. 3 Surface roughness (Roughness of arithmetical mean deviation: Ra) of Ti films deposited by dc sputtering, pulsed dc sputtering, rf-plasma-assisted dc sputtering and rf-plasma-assisted pulsed DC sputtering for various discharge pressures.

Fig. 4 Reflectance of Ti films deposited by dc sputtering, pulsed dc sputtering, rf-plasma-assisted dc sputtering and rf-plasma-assisted pulsed DC sputtering for various discharge pressures.

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of Ti films deposited (a) at a pressure of 0.3 Pa by dc sputtering, (b) 2.0 Pa by dc sputtering, (c) 0.3 Pa by rf-plasma-assisted pulsed dc sputtering, and (d) 2.0 Pa by rf-plasma-assisted pulsed dc sputtering.

傾向を示しており、放電圧力が高くなるに伴い、いずれの方式で成膜したTi薄膜の5°正反射率も低くなった。高周波プラズマ支援パルススパッタリングで放電圧力0.3 Paの時の最も高い反射率(80%)であった。5°正反射率の圧力依存性も、抵抗率および表面粗さ(Ra)と同様に高周波プラズ

マ支援パルススパッタリングにより成膜された Ti 薄膜において最も小さかった。

Fig. 5 には SEM による断面構造観察結果を示す。高周波プラズマ支援パルススパッタリングにより放電圧力 0.3 Pa において成膜された Ti 薄膜は非常に緻密な構造を有している。放電圧力 2.0 Pa においては、直流および高周波プラズマ支援パルススパッタリングにより成膜された薄膜のいずれもが柱状構造を示したが、高周波プラズマ支援パルススパッタリングで成膜した Ti 薄膜の方がより緻密な構造である。高周波プラズマ支援パルススパッタリングにより成膜された Ti 薄膜は放電圧力が高くなっても緻密な構造を保持することがわかる。

4. 考 察

Fig. 6 に Ti 薄膜の表面粗さ Ra と抵抗率の相関を示す。表面が平滑な Ti 薄膜においては、抵抗率が低くなる傾向にあることが分かる。平滑な薄膜はより緻密な薄膜構造を有していることを示している。また **Fig. 7** に Ti 薄膜の表面粗さ Ra と内部応力の関係を示す。これから表面が平滑な薄膜ほど圧縮応力が強いことが分かる。このことから平滑な薄膜はより緻密な構造を有していることが推定できる。これらの

Fig. 6 Relationship between surface roughness (Roughness of arithmetical mean deviation: Ra) and resistivity of f Ti films deposited by dc sputtering, pulsed dc sputtering, rf-plasma-assisted dc sputtering and rf-plasma-assisted pulsed dc sputtering.

Fig. 7 Relationship between surface roughness (Roughness of arithmetical mean deviation: Ra) and Internal stress of f Ti films deposited by dc sputtering, pulsed dc sputtering, rf-plasma-assisted dc sputtering and rf-plasma-assisted pulsed dc sputtering.

結果は SEM 観察結果とも良い一致を示す。最も表面が平滑であり、緻密な Ti 薄膜が得られたのは放電圧力が 0.3 Pa で高周波プラズマ支援パルススパッタリングを用いたときである。

パルススパッタリングにおいて、ターゲットへ正バイアス印加された時にプラズマ電位が高くなることが報告されている⁷⁾。また、高周波プラズマにおけるプラズマ電位は 50 V 程度と比較的高い²⁾。カソードにおけるパルス放電を、コイルに印加された高周波電力によるプラズマで支援した場合には、パルスにおける正バイアスと高周波プラズマによる作用のため、プラズマ電位は最大値として 100 V 程度となることが報告されている⁸⁾。プラズマ中においてシースに到達したイオンは、シース領域で基板に向かって加速されるため、基板に最大 100 eV 程度の高エネルギーで入射する。したがって、高周波プラズマ支援パルススパッタリングにおいては比較的緻密な薄膜が形成される。

一方、放電圧力もまた基板に入射する粒子のエネルギーに影響することはよく知られている⁹⁾。放電圧力が 2.0 Pa での平均自由行程は 5 mm 程度である。ターゲットからスパッタリングされた粒子は、ターゲットー基板間 (65 mm) で放電ガスとの衝突を繰り返し、基板位置においてはそのエネルギーの多くを失っている。そのため放電圧力を高くするに伴い、直流スパッタリングで成膜した Ti 薄膜の構造は疎となる。しかしながら、高周波プラズマ支援パルススパッタリングでは圧力が高くなると、penning 効果でプラズマ中の粒子のイオン化率が高くなる。さらに基板前面に形成されるシースの長さは 2 mm 程度のため、放電圧力が高い場合にもその領域で加速される Ti イオンは Ar とほとんど衝突することなく、シースで加速されながら基板に入射する。高周波プラズマ支援パルススパッタリングにおいては、イオン化率が高くなることにより基板に到達する粒子束におけるイオンの割合が増え、かつイオンがシースにおいて加速されることにより高いエネルギーを持ち基板に到達する。したがって、放電圧力を高くした場合にも、高周波プラズマ支援パルススパッタリング法による Ti 薄膜は緻密な構造を保持し、さらに圧力が高い場合ほど、パルスあるいは高周波プラズマ支援の影響が薄膜構造および薄膜物性に強く影響する。

5. ま と め

様々な放電圧力に対して、高周波プラズマ支援パルススパッタリングで成膜した Ti 薄膜の構造および物性に関して検討を行った。放電圧力 0.3 Pa で成膜した Ti 薄膜は極めて緻密な構造であった。さらに、高周波プラズマ支援パルススパッタリングによって成膜した Ti 薄膜の構造および物性は、放電圧力依存性が小さく、放電圧力が高くなっても緻密な膜構造を保持する傾向にある。高周波プラズマ支援パルススパッタリングでは成膜中に入射する堆積粒子イオンのエネルギーはプラズマ電位により決まり、放電圧力には依存しない。そのため、放電圧力が高くなっても高エネルギーイオンが入射するため Ti 薄膜は緻密な構造を保持すると考えられる。

〔文 献〕

- 1) S. M. Rossnagel, J. Hopwood: *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12 (1994) 449.
- 2) E. Kusano, K. Fukushima, T. Saitoh, S. Saiki, N. Kikuchi, H. Nanto, A. Kinbara: *Suf. Coat., Technol.* 120-121 (1999) 189.
- 3) M. Sakamoto, E. Kusano, H. Zhang, N. Kikuchi, A. Kinbara: *Proc. 7th Int. Symp. Sputtering and Plasma Processes*, Kanazawa, Japan, 2003, (2003) 86.
- 4) Z. H. Barber, C. Christou, K-F. Chiu: *Proc. 6th Int. Symp. Sputtering and Plasma Processes*, Kanazawa, Japan, 2001, (2001) 317.
- 5) P. J. Kelly, J. W. Bradley: *Proc. 7th Int. Symp. Sputtering and Plasma Processes*, Kanazawa, Japan, 2003, (2003) 90.
- 6) D. R. Lide: *CRC Handbokk of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boston, 1991) 71st ed. Chap. 12, p. 24.
- 7) E. Kusano, T. Kinbara, N. Kashiwagi, T. Saitoh, S. Saiki, H. Nanto, A. Kinbara: *Vacuum*, 53 (1999) 21
- 8) M. Matsubayashi, T. Deguchi, E. Kusano: *Proc. 8th Int. Symp. Sputtering and Plasma Processes*, Kanazawa, Japan, 2005, (2005) 427.
- 9) W. D. Westwood: *Sputter Deposition* (AVS, New York, 2003) Chap. 5, p. 97.