マグネトロンスパッタ法による金属膜の膜厚分布*

酒谷 淳寛^{*1}・山崎登志成^{*1}・喜久田寿郎^{*1}吉澤 壽夫^{*1}・平手 博^{*1}・木田 隆之^{*1}

Thickness Distribution of Metal Films by Magnetron Sputtering

Atsuhiko SAKAYA^{*1}, Toshinari YAMAZAKI^{*1}, Toshio KIKUTA^{*1},Toshio YOSHIZAWA^{*1}, Hiroshi HIRATE^{*1} and Takayuki KIDA^{*1}^{*1}Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 939-8555, Japan

(Received November 3, 2010, Accepted January 28, 2011)

Various metal films were deposited by magnetron sputtering, and their thickness distributions were measured. The distributions are considered to depend on the angular distribution of the atoms ejected from a target. Some metals showed a thickness distribution with its maximum at the anode center while the others showed a thickness distribution with its maximum at a position slightly inside the target erosion. According to a theory and computer simulation, as the binding energy (i.e. cohesive energy) of a target decreases and the mass of the target atoms increases, the atoms tend to be ejected normally with their angular distribution being apt to be over-cosine. Thus, the thickness distributions were discussed in relation to the binding energy of the metals and the mass of the target atoms. The thickness distributions were also investigated for different discharge voltages.

1. はじめに

スパッタ法は各種の薄膜製造に広く用いられるが、しばしば広い基板面積の上で膜厚が均一であることがプロセス管理面から要求される¹⁾。膜厚の均一性はスパッタ装置の設計にも係わる大切なことからである。スパッタ中の放電ガス圧力が低くスパッタ原子の散乱が少ない場合、膜厚分布の決定に重要な要素の一つはスパッタ原子の放出角度分布である。本研究では様々な物質（ほとんどは金属）について膜厚分布を測定し、その結果をスパッタ原子の放出角度分布の観点から考察する。

スパッタ原子の放出角度分布はスパッタのメカニズムを理解する上でスパッタ率と並ぶ重要な要素として理論とシミュレーションによって検討されてきた²⁻⁶⁾。それらの結果はイオンの入射エネルギーが高くなるにつれて角度分布がアンダーコサイン（あるいはハート形）からコサイン分布、さらにはオーバーコサイン分布になることなどをうまく説明してきた。角度分布のターゲット物質依存性、あるいはターゲット特性すなわち原子の結合エネルギー（凝集エネルギー）や質量への依存性を系統的に調べた研究は少ないが、その中に Stepanova と Dew⁵⁾ および Shulga⁶⁾ によるそれぞれ理論とシミュレーションの報告がある。筆者等は彼らの結果を参考にして膜厚分布の測定結果を結合エネルギーや原子質量との関連で議論する。

2. 実験方法

薄膜の作製には直流マグネトロンスパッタ装置を使用した。筆者等の装置では永久磁石とコイルを用いて磁場が印加される。陰極（ターゲット）と陽極（基板の取り付け台）は

共に円形で直径100 mm、ターゲットと基板表面の距離は26.5 mm とした。ターゲットとして16種類（C, Al, Si, Ti, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Sn, Ta, Pt, Au, W）の物質を選んだ。いずれのターゲットも純度99.9%以上であった。円形のターゲットの多くは市販の厚さ1.0 mmまたは0.5 mmの板材から切り出した。これを銅の円板に取り付けて全厚みを5 mmに統一した。ターゲット材の多くは溶解によって作製された多結晶であった。ただし、Wは焼結による厚み1 mmの多結晶、シリコンは厚み5 mmで(100)面の単結晶、また、カーボン厚み1 mmの非晶質であった。ちなみに、シリコンターゲットはスパッタ中に表面が非晶質化することが報告されている⁷⁾。放電電圧とArガス圧力はそれぞれ原則500 Vと0.09 Paとした。0.09 Paの低圧におけるスパッタ原子の平均自由行程は例えばAlでは約480 nmであり、ターゲットと基板の間の距離26.5 mmよりも十分に長いのでスパッタ原子の散乱は無視できると考えられる。シリコン基板（8 mm角）を陽極の直径に沿って十字の形に配列し、中心と中心から10, 15, 20, 25, 30, および40 mmの位置の膜厚を測定した。膜の厚みは陽極中心において原則500 nmとなるようにした。膜厚の測定には表面粗さ計（東京精密SURFCOM1500DX）を用いた。その測定精度は約5 nmであった。いくつかのターゲット材料については、放電電圧を300~600 Vの範囲で変化させた。

3. 結果と考察

放電電圧500 V、圧力0.09 Paで測定された全ての膜厚分布を陽極中心からの距離 r の関数としてFig. 1に示す。Fig. 1(a), (b), (c)および(d)はそれぞれ周期律表の第2と第3周期、第4周期、第5周期、および第6周期の元素の結果である。ここで、陽極中心からの距離 r に対する膜厚は中心を除いて十字の方向にある4点で測定したものを平均し、その値を r の正と負の方向両方に対称に記した。この図によれば膜厚分布は物質によって大きく異なる。ここで、

* 平成22年11月5日 第51回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 富山大学大学院理工学研究部（〒939-8555 富山県富山市五福3190）

E-mail yamazaki@eng.u-toyama.ac.jp

Fig. 1 Thickness distributions at 0.09 Pa and 500 V. (a), (b), (c), and (d) are for the elements of the 2nd and 3rd periods, the 4th period, the 5th period, and the 6th period, respectively.

Fig. 3 A typical distribution of target erosion. The result for Al is shown.

Fig. 2 Thickness distributions at 0.09 Pa for various discharge voltages.

Fig. 4 Thickness distributions calculated for various angular distributions expressed by $A(\theta) = \alpha \cos \theta (1 + \beta \cos^2 \theta)$. The erosion distribution in Fig. 2 was used in this calculation.

Al, Au および Ag については圧力を0.09 Pa よりも高い0.5 Pa においても膜厚分布を測定したが、その分布は0.09 Pa とほとんど同じであったので、0.09 Pa の圧力では Ar ガスによる散乱効果はほとんど無視できるといい良い。

Fig. 2 は Al, Cu, Pd, Pt について電圧を変えて測定した膜厚分布である。電圧が高くなるにつれて中心からやや離れた位置の厚みが相対的に増大することが分かる。

直流マグネトロンスパッタでは、磁場の影響でターゲットのエロージョン（消耗）分布はリング状となる。本研究における典型的なターゲットのエロージョン分布として Al の結果をターゲット中心からの距離 r_0 の関数として **Fig. 3** に示す。この分布は全ての物質でほぼ一致し、リングの直径は 45 ± 1 mm であった。Fig. 3 のエロージョン分布に対してオーバーコサイン、コサイン、アンダーコサインら種々の放出角度分布を仮定してスパッタ原子の散乱を無視した場合の膜厚分布を計算した。仮定した角度分布と合わせてその結果を **Fig. 4** に示す。角度分布は $A(\theta) = \alpha \cos \theta (1 + \beta \cos^2 \theta)$ の式で表現した⁸⁾。ここで、 α は規格化定数、 θ は放出方向

とターゲット面法線との成す角度である。 β は放出角度分布を決定するパラメーターで、図の計算ではその値を $-0.8, 0, 0.8$ とした。 $\beta = 0$ の時はコサイン分布となり、 $\beta > 0$ や $\beta < 0$ の時にはそれぞれオーバーコサイン分布、アンダーコサイン分布となる。角度分布がオーバーコサインの場合、中心から $15 \sim 20$ mm 付近が厚い肩の張った膜厚分布となる。アンダーコサインの場合は中心が厚くなる。これは、**Fig. 5** に示されたターゲットと基板の幾何学的関係および放出角度分布の模式図から分かるように、オーバーコサインの場合は基板上においてエロージョン領域に対面した位置よりやや内側で厚み最大となること、ハート形のアンダーコサインの場合は斜め方向に射出する成分のために中心で厚みが最大になることを示している。Fig. 1 において、Pd と Al は放出角度分布がおおよそコサイン分布の場合の膜厚分布になっている。W, Pt, Ta, Sn, Ag の膜厚分布は肩の張った形をしており、典型的なオーバーコサイン分布の場合に相当する。一方、Zr, Ni, Si, C, Ti の膜厚分布は陽極中心で最も厚いものになっており、典型的なアンダーコサイン分布の場合に相当する。

Fig. 5 Illustration of thickness distributions for over-cosine and under-cosine (heart-shaped) angular distributions.

Fig. 2の結果は、電圧が高くなりイオンの入射エネルギーが高くなるとオーバーコサインの傾向が強くなることを示している。

放出角度分布の物質依存性に関する系統的な研究は少ないものの、Shulga⁶⁾はTRIMコード³⁾を使ったシミュレーションによってほぼ全ての固体元素について非晶質構造を仮定して放出角度分布を求めた。その結果、角度分布が原子数密度に依存することを報告した。すなわち、密度が大きいとオーバーコサインになるとしている。Shulgaは、これを表面の原子配列によるウィンドウ効果であるとしている。他方、StepanovaとDew⁵⁾は線形カスケード理論に基づいてArイオン入射によるAl, Ti, Cu, Wの角度分布をやはり非晶質構造を仮定して計算した。とくに、銅については原子の結合エネルギーや質量を仮想的に変化させて角度分布を計算した。彼らはターゲット面に垂直な方向と $\pi/4$ の方向のフラックス $J(0)$ と $J(\pi/4)$ を用いて放出角度分布の形状を表すパラメーター Δ を

$$\Delta = \frac{J(0)}{\sqrt{2} J(\pi/4)} - 1 \quad (1)$$

で定義し、計算で求めた Δ の値が次式で近似できるとした。

$$\Delta = -4(UM_i/E_0M_t)^{0.55} \quad (2)$$

この式はターゲット原子の結合エネルギーと入射イオンのエネルギーの比 U/E_0 あるいは入射イオンとターゲット原子の質量比 M_i/M_t が低下するにつれて垂直方向の放出成分が増すことを示している。結合エネルギー U の減少に伴い垂直成分が増すのはターゲット内で原子の衝突回数が増えてカスケードが発達するからと考えられる。すなわち、一般にターゲット内での原子の衝突回数が少ないと、入射イオンの運動量がターゲット面に対して内向きであることを反映し、スパッタ放出される原子の運動量も垂直外向き成分は小さい。衝突回数が増すと入射イオンの運動量の記憶が失われてスパッタ放出される原子の垂直外向き成分が増す。入射エネルギーが増大することはもちろん衝突カスケードの発達を導くので放出角度分布は垂直外向き成分が増してオーバーコサイン傾向となる。

陽極中心の膜厚 t_0 と中心から20 mmの位置の膜厚 t_{20} を用いて膜厚分布の特性量 $\delta = (t_{20} - t_0)/t_0$ を定義すると、原子が垂直に放出する傾向が強い場合 (Fig. 5(a)) は δ が正に、原子が斜め方向に放出する傾向が強い場合 (Fig. 5(b)) は δ が負になる。そこで、筆者等は δ とターゲットの特性量す

Fig. 6 Correlation between δ and binding energy. The different symbols expressing the data points indicates the period to which the elements belong.

なわち原子数密度、結合エネルギーおよび質量 (原子番号) の相関を調べた。原子数密度と δ の間には、Shulgaの指摘にかかわらず、明らかな相関は認められなかった。Fig. 6に δ と結合エネルギーの関係を示す。ちなみに、 δ の不確定は膜厚測定の不確定さ5 nmによって ± 0.01 と見積られる。この図によれば、Ptを除くと δ と結合エネルギーの関係はU字型曲線を描いた。結合エネルギーの小さいAgやSnでは原子は垂直にスパッタ放出されやすいので δ の大きな膜厚分布となる。結合エネルギーが3 eV, 4 eV, さらに5 eVと増すにつれてカスケードの発達が抑えられてアンダーコサインとなるので δ の小さな膜厚分布になる。しかし、さらに結合エネルギーの大きなNb, Ta, Wでは δ が大きな値を示している。Ptを含めてNb, TaおよびWは、Nbが第5周期、それ以外は第6周期の元素である。これらは原子質量が大きいためターゲット中に進入したArイオンは容易に後方散乱されて表面の原子を垂直外向きに近い方向にたたきだすものと考えられる^{5,8)}。このことは、式(2)では M_t が増すと Δ が増大することに反映されている。このように考えると、Auも第6周期で質量が大きく垂直方向に放出されやすいと考えられるものの、 δ の値は比較的小さい。以上のように、結合エネルギーと質量効果が膜厚分布に少なからず反映しているように見えるものの、Auについてはこれに反するといえる。

筆者等はさらに δ とStepanova等の放出角度分布形状パラメーター Δ の相関を調べた。Fig. 7にその結果を示す。この図には4種類の金属Al, Cu, Pd, Ptについて電圧を変えて測定した結果も含まれている。 Δ と δ の相関はそれ程良くはないけれども $-\Delta$ が減少する (Δ が増大する) につれて δ が増大する傾向が見られる。電圧を変化させて得られたデータ点もその傾向の中に取り込まれている。この図においてはPtもその傾向の中に取り込まれているものの、Auはこの傾向の中から外れている。

単結晶からスパッタ放出される原子は、結晶中の原子が近接して配列する方向に優先放出されることが知られてお

Fig. 7 Correlation between δ and the parameter Δ proposed by Stepanova and Dew⁵⁾. Series of data points, each connected by a dotted line, were measured for an element at different discharge voltages.

り^{9,10)}, その結果, 多結晶ターゲットにおいても結晶配向性が強い場合には放出角度分布に優先放出の効果が強く現れることが知られている⁷⁾. 筆者等が用いたターゲットについても, X線回折によれば幾つかのターゲットでかなり強い結晶配向性が観察された. このような結晶配向性のほかに, ターゲット表面の汚染や凹凸も放出角度分布に影響する¹¹⁾. 結果をより正確に理解するにはこれらの効果も考慮する必要がある.

4. 結 論

マグネトロンスパッタによって作製された膜の厚み分布を様々な物質について調べた. その結果をスパッタ原子の放出角度分布と関連づけて理解することを試みた.

得られた膜厚分布は, エロージョンの半径よりもやや内側で厚みが最大になるようなものから中心が厚み最大で中心から離れるにつれて薄くなるものまで様々であった. 前者は放出角度分布がオーバーコサイン分布に相当し, 後者は放出角度分布がアンダーコサイン分布 (ハート形の分布) に相当するものと考えられた. 放電電圧を上げると, オーバーコサイン分布に相当する膜厚分布となる傾向が見られた.

放出角度分布の理論やシミュレーションによる研究によれば, ターゲット物質の結合エネルギーが小さくなるにつれて, また, 原子の質量が大きくなるにつれて放出角度分布はオーバーコサイン傾向が強くなるとされている. 本研究で検討した16種類の物質の膜厚分布はその傾向を少なからず反映するものであったが, Auのようにこれに反するものもみられた. 放出角度分布にはターゲットの結晶配向のほかにターゲット表面の汚染や凹凸も影響する. 正しい理解のためにはそれらの効果も考慮する必要がある.

〔文 献〕

- 1) T. Yamazaki and T. Yoshizawa: *Shinku*, **49** (2006) 547.
- 2) P. Sigmund: *Nucl. Instr. and Meth. Res. B*, **27** (1987) 1.
- 3) J. P. Biersack and W. Ecstein: *Appl. Phys. A*, **34** (1984) 73.
- 4) Yamamura and M. Ishida: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13** (1995) 101.
- 5) M. Stepanova and S. K. Dew: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (2001) 2805.
- 6) V. I. Shulga: *Nucl. Instr. and Meth. Res. B*, **170** (2000) 347.
- 7) H. Tsuge and S. Esho: *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 4391.
- 8) Y. Yamamura, T. Takiguchi and M. Ishida: *Radiat. Eff. Defects Solids*, **118** (1991) 237.
- 9) R. Behrisch and K. Wittmaack: *Sputtering by Particle Bombardment III* (Springer-Verlag, Berlin, 1991) P. 27, P. 33.
- 10) G. K. Wehner: *Phys. Rev.*, **102** (1956) 690.
- 11) Y. Yamamura: *Hyomenkagaku*, **11** (1990) 581.