酸化物ターゲットを用いた RF マグネトロンプラズマにおける 高エネルギー粒子の挙動

豊 田 浩 孝^{*1}

Behavior of High Energy Species in RF Magnetron Plasma with Oxide Targets

Hiroataka TOYODA^{*1}

^{*1}Department of Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603, Japan

(Received November 7, 2013, Accepted December 24, 2013)

Behavior of high energy negative ion in a RF magnetron plasma with insulating oxide target is discussed. High energy O^- ions are produced on the target surface and are accelerated by oscillating RF sheath in front of the target. Maximum O^- energy that is influenced by the sheath thickness determined by the plasma density varies depending on the target surface position. O^- energy distribution shows fine-structure with many peak and valley. Origin of the fine structure is explained by the deceleration of O^- by the time-varying sheath potential, i.e., plasma potential in front of the wall.

1. はじめに

マグネトロンプラズマを用いたスパッタ薄膜堆積は、光学多層膜形成、磁性体薄膜形成、半導体製造における配線プロセス、超伝導薄膜形成など、さまざまな分野において用いられている基本技術であるが、近年の薄膜の高品質化への要求にともない、成膜技術に対しても厳しい要求が高まっている。例えば、Magnetic Random Access Memory (MRAM) におけるトンネル接合に用いられる MgO 薄膜は、極薄かつ高い結晶性が求められているが、このような高品質極薄膜の形成は現在のスパッタ技術では非常に困難なものとなっている。

スパッタ成膜における膜特性劣化を引き起こす原因のひとつとしてスパッタプラズマ中に存在する数100 eVを超えるようなさまざまな高エネルギー粒子の存在が指摘されている¹⁻⁴⁾。高エネルギー粒子には大きく分けて2つ考えられ、そのひとつはカソード前面の陰極降下部において加速された希ガスイオンがスパッタターゲットにおいて電荷中和をおこなうとともにターゲット原子と衝突し、後方散乱した原子が高エネルギー原子となるものである。これについて、我々は質量分析法を用いた高エネルギー中性粒子の計測手法を確立するとともに、高エネルギー粒子を制御する方法について研究をおこなってきており^{5,6)}、本誌においてもこれまでに解説している⁷⁾。もうひとつの高エネルギー粒子として挙げられるのは、酸化物スパッタなどの場合において、カソード表面において負イオンが形成され、陰極降下部の電界によって加速される高エネルギー負イオンである。電子デバイスに用いられる酸化物材料には透明導電膜に用いられる電気伝導性のある ZnO, ITO (Indium Tin Oxide) の他、MRAM 等に用いられる絶縁性材料である MgO 等がある。これらの酸化物ターゲットにおいてはターゲット表面からの負イオン生成

が知られており、膜への影響も指摘されている^{8,9)}。負イオンはターゲットへの負バイアス電圧の印加方法 (DC, RF) によってさまざまなエネルギー分布をもち、またターゲット材料の導電性、絶縁性の違いによってターゲット面内においてそのエネルギー分布も異なる。本稿では電気絶縁性の高い MgO に着目し、高エネルギー負イオンの挙動について著者らが進めてきた研究について解説する¹⁰⁻¹²⁾。

2. 酸化物スパッタにおける高エネルギー酸素負イオン測定

酸化物材料をターゲットとしたマグネトロンプラズマにおいては、ターゲット表面へのイオン照射により原子がスパッタされるだけでなく、表面において酸素原子負イオンが生成される。このような負イオンはターゲット表面の強い電界によって加速され、高エネルギー負イオンとなってプラズマに打ち込まれる。このような酸素負イオンの挙動を調べるため、

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

^{*1} 名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻 (〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町)

Fig. 1 に示す装置を用いて負イオンのエネルギー分布測定をおこなった．実験においてはターゲットとして酸化物材料のひとつである MgO を使い，RF 電力を印加してマグネトロンプラズマを生成する．ターゲットに対向してエネルギー分析機能付質量分析器（Quadrupole Mass Analyzer: QMA）を設置し，ターゲットから放出され加速された負イオンのエネルギー分布（Energy Distribution Function: EDF）を測定した．さらにこの実験においては，負イオンエネルギー分布の空間変化を測定するため，ターゲット背面のリング状マグネット中心をターゲット中心からずらしターゲット中心に対して周回する構造とし，マグネトロンプラズマを対向して設置された質量分析器に対して相対的に移動させることにより，マグネトロングの位置に対する負イオンの挙動の変化も調査した．

Fig. 2 にマグネトロングリングの中心を $r=0$ として，径方向に対する O^- 負イオンのエネルギー分布の変化を測定した結果を示す．なお O^- イオンは酸化物ターゲットにおいて最も発生しやすい負イオンである．この結果から， O^- エネルギー分布についてさまざまな特徴があることがわかる．まず挙げられるのは，数100 eV までの高エネルギーの O^- が存在することは勿論のこと，その最大エネルギーが径方向に対して大きく異なる点である．本マグネトロンプラズマにおいてプラズマ密度が最大となる $r=1.7$ cm においては，負イオンの最大エネルギーは200 eV 程度であるのに対して，プラズマ密度の低い $r=0$ や $r=3.8$ cm においてはそのエネルギーは500 eV 前後まで増大している．このように最大エネルギーはターゲット面内において著しい変化を見せている．さらにもうひとつの特徴的な点はエネルギー分布に非常に複雑な構造がある点である．エネルギー分布は単純な分布を示さず負イオン強度がエネルギーに対して山と谷を繰り返すような微細なエネルギー構造を示している．本稿では，このような O^- エネルギー分布の(1) 最大エネルギーの面内分布，および(2) エネルギー分布の微細構造，のそれぞれの特徴の発生機構について順次解説する．

Fig. 2 Spatial variation of O^- EDF.

3. 高エネルギー酸素負イオンの面内分布

まず，RF マグネトロンプラズマにおいてターゲット表面の電位を決定する要因について考える．RF 電圧を絶縁体材料の背面電極に印加した場合，絶縁体表面の電位は印加した RF 電圧だけでなく，ターゲット表面に形成されるシース厚さが非常に重要な決定要因となる．一方，本実験に用いる MgO は非常に電気絶縁性の高い材料であり，ターゲット表面の電位は金属スパッタ材料の場合のように面内において同一電位になる必然性はない．したがって，ターゲット表面電位はターゲット面内において分布することが可能となる．このことを模式的に表したものを **Fig. 3** に示す．ターゲット材背面にある金属電極に RF 電圧が印加されており，その電位は面内において均一である．また，プラズマ電位も電気伝導性が高くやはり空間的に大きく変化していない．しかしながら，プラズマ密度は磁場の影響により強い空間分布が存在しているため，ターゲット表面に形成される RF シースはプラズマ密度によって大きく変化する．すなわち，プラズマ密度の高い領域においてはシース厚さが薄く，密度の低い領域ではシース厚さが厚くなる¹³⁾．一方，このような状況においてターゲット表面に発生する RF 電圧はシースにおける等価の静電容量とターゲット材そのものによって形成される静電容量の2つのインピーダンスによる RF 電圧の分圧によって決定される．すなわち，プラズマ電位をほぼ 0 V と仮定し RF 電圧を V_{RF} ，単位面積あたりターゲット静電容量を C_T ，単位面積あたりシース静電容量を C_S とすると，ターゲット表面に発生する RF 電圧 V_T は

$$V_T = \{C_T / (C_T + C_S)\} V_{RF} \quad (1)$$

となる．したがって，シース厚さの薄い（シースインピーダンスの低い）領域においては，ターゲット表面電位はプラズマ電位に近く，シース厚さの厚い（シースインピーダンスの高い）領域においては，ターゲット表面電位は背面金属電位

Fig. 3 Spatial variation in surface potential in density-varying RF plasma.

に近い結果となる．このように，絶縁性材料を用いた RF スパッタにおいては，ターゲット表面電位は強い空間分布を示すこととなる．一方で，高エネルギー負イオンのエネルギーはプラズマ電位とターゲット表面電位の電位差によって決まるため，結果的に高エネルギー負イオンエネルギー分布も空間的に強い分布を示すこととなる．以上のように，Fig. 2 で示すような負イオンエネルギー分布の空間的变化は絶縁性ターゲットの RF スパッタに特徴的な現象と考えることができる．

4. 高エネルギー酸素負イオンエネルギー分布における微細構造

次に，負イオンエネルギー分布における微細構造の形成機構について解説する¹¹⁾．まず Fig. 2 のエネルギー分布の微細構造について注意深く見てみると，図の破線に示すように，エネルギー微細構造のピークエネルギーはマグネトロンリングの径方向位置に関わらず非常によく一致していることがわかる．このことは，エネルギー分布の微細構造がプラズマ密度といったプラズマパラメータに起因したものでないことを示唆している．そこで次にターゲットから質量分析器までの距離を少しずつ変化してエネルギー分布を調べた結果を Fig. 4 に示す．この結果をみると，エネルギー微細構造のピークがターゲットから質量分析器までの距離 (L) によって少しずつ変化しており，ターゲット-質量分析器間距離が長くなるほどピークは高エネルギー側にシフトしていることが明確にわかる．この結果をもとに，微細構造形成要因についてさらに検討を加えるため，ターゲットから質量分析器まで負イオンが走行する時間に着目し，負イオン微細構造のピークエネルギーと走行距離から走行時間を求め，改めてターゲット-質量分析器間距離に対して走行時間をプロットした結果を Fig. 5 に示す．ここで図中に示す②，③，④はそれぞれ Fig. 4 の結果において図中に示したピークをもとに算出した結果である．この図は非常に特徴的な結果を示しており，ひとつのピークに着目したときその走行時間 T は距離 L に対してほぼ一定であり，負イオンの走行時間がピークを決めていることがわかる．さらに着目すべき点はエネルギー分布の中で隣り合うそれぞれのピークの走行時間の差はほぼ同じ 74 ns であることである．この時間差は印加する RF (13.56 MHz) の周期であり，エネルギー分布の微細構造形成には RF 周波数が深いかわりを持っていることがわかる．

これらの結果をもとに以下のような形成機構が考えられる¹¹⁾．まず負イオンがターゲット表面においてある RF 位相において発生する．すなわちこの時点でプラズマ中に入射される負イオンのエネルギーが決定づけられる．次に負イオンはそのエネルギーによって決定づけられる走行時間をもって質量分析器（あるいは壁）表面に到達する．ただし，このプラズマは RF プラズマでありプラズマ電位は常に 13.56 MHz でわずかに振動しているため，プラズマから質量分析器オリフィスに到達する前にプラズマ-壁間のシース電位（瞬時プラズマ電位）によるエネルギー変化（減速）を受ける．この時のエネルギー変化（プラズマ電位の RF 振動位相）はター

Fig. 4 O⁻EDF vs. target-QMA distance.

Fig. 5 O⁻ transit time vs. travelling distance.

ゲット表面における負イオン発生時の RF 位相と走行時間による RF 位相ずれによって決まるため，結果的に壁に到達する際のエネルギーはターゲット表面における負イオン発生時の RF 位相によって一意的に決定されることとなる．そして，プラズマ中を走行する負イオンエネルギーのわずかな変化による質量分析器（壁）表面シースによるエネルギー減少量の多少を生み出すため，プラズマ走行時の負イオンエネルギーが変調され，あるエネルギーへの負イオンの集中や分散が起こり負イオンエネルギー分布にピークや谷が発生する．以上のように，O⁻イオンエネルギー分布の微細な構造は，RF プラズマに特徴であることがわかる．

5. ま と め

本稿では，マグネトロンプラズマ中に発生する高エネルギー粒子について，絶縁性酸化物ターゲットの RF スパッタからの O⁻ 高エネルギー負イオンに着目し，O⁻ 負イオンのターゲット面に対するエネルギー分布変化，O⁻ イオンエネルギー分布における微細構造の形成機構といった，高エネルギー負イオンの特徴的な挙動について解説した．

〔文 献〕

- 1) P. F. Carcia, S. I. Shah and W. B. Zeper: Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 2345.

- 2) P. F. Carcia, Z. G. Li and W. B. Zeper: Magnetism and Magnetic Materials, **121** (1993) 452.
- 3) W. Z. Park, T. Eguchi, C. Honda, K. Muraoka, Y. Yamagata, B. W. James, M. Maeda and M. Akasaki: Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 2564.
- 4) M. Misina, L. R. Shaginyan, M. Macek and P. Panjan: Surf. Coat. Technol., **142–144** (2001) 348.
- 5) H. Matsui, H. Toyoda and H. Sugai: J. Vac. Sci. Technol. A, **23** (2005) 671.
- 6) Y. Takagi, Y. Sakashita, H. Toyoda and H. Sugai: Vacuum, **80** (2006) 581.
- 7) H. Toyoda: J. Vac. Soc. Jpn., **51** (2008) 258.
- 8) M. Macias-Montero, F. J. Garcia-Garcia, R. Álvarez, J. Gil-Rostra, J. C. González, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Eliphe and A. Palmero: J. Appl. Phys., **111** (2012) 054312.
- 9) S. Scribbins, M. Bowes and J. W. Bradley: J. Phys. D: Appl. Phys., **46** (2013) 045203.
- 10) T. Ishijima, K. Goto, N. Ohshima, K. Kinoshita and H. Toyoda: Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 116004.
- 11) H. Toyoda, K. Goto, T. Ishijima, T. Morita, N. Ohshima and K. Kinoshita: Appl. Phys. Express, **2** (2009) 126001.
- 12) K. Ono, N. Ohshima, K. Goto, H. Yamamoto, T. Morita, K. Kinoshita, T. Ishijima and H. Toyoda: Jpn. J. Appl. Phys., **450** (2011) 023001.
- 13) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley, Hoboken, USA, 2005) 2nd ed., p. 403.