スパッタリングによる表面改質

高井 治*

1. はじめに

真空容器内に導入したアルゴン、ネオンなどの不活性ガスをイオン化および高エネルギー化し、そのイオンをターゲットとよばれる固体試料表面に衝撃させ、ターゲットの原子、場合によっては分子やクラスターを中性状態ではじき出し、基板上に付着させる成膜法をスパッタリングあるいはスパッタという。スパッタリングの現象は、1852年、Grove⁽¹⁾によって最初に観測されたが、この現象を表面改質技術として積極的に利用するようになったのは、1960年以降である。現在では、スパッタリングは表面改質技術として工業的によく使われており、応用範囲も広い。

特に最近では、スパッタリングは、集積回路、ハードディスク、表面弾性波デバイスといった、比較的小面積の電子デバイスへの応用のみならず、大面積あるいは大容量のガラス板、ステンレス鋼板、粉体などの表面改質にも使われている。ビルの窓には(あるいは壁として)、昔のように単に透明ではなく、コーティングされ着色して見えるガラス板が省エネルギーとデザインの見地から使用されるようになった。こういったガラス板は、太陽光の可視光を透過し、熱線(近赤外光)を反射または吸収する。このガラス板には、スパッタリングにより酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、窒化チタン、銀などが多層膜としてコーティングされている。2 m×3 m といった大型のガラス板にも、均一の膜厚でコーティングすることが可能になっている。また、液晶ディスプレイが広く使われている。このディスプレイには、酸化インジウムスズ(ITO)を主とする透明導電膜をコーティングしたガ

ラス板が用いられている。最近では、このコーティングはスパッタリングにより行われている。この透明導電膜は、プラズマディスプレイ、太陽電池などにも使われている。さらに、ビルやエレベータなどの内装材として、金色のステンレス鋼板が見られる。これには、スパッタリングなどの方法により窒化チタンがコーティングされている。このように、スパッタリングは、大型化や自動制御がしやすいことから、工業的にも広く使われている。

2. スパッタリングの方式

スパッタリングの方式は、図1に示すように、プラズマを直接用いる方式(プラズマ方式)とイオンビームを用いる方式

図1 スパッタリングの2つの方式。(a) プラズマ方式、(b) イオンビーム方式。

* 名古屋大学教授；大学院工学研究科材料プロセス工学専攻(〒464-01 名古屋市千種区不老町)
Surface Modification by Sputtering; Osamu Takai (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)
Keywords: surface modification, sputtering, magnetron, tin nitride, carbon nitride
1997年6月16日受理

(イオンビーム方式)とに大別される。これらにはいろいろな種類があり、それに伴いいろいろな装置が開発されてきた。最近では、基板温度を低温に保ち、高速のスパッタリングが行えるマグネトロン方式(マグネトロンスパッタリング)⁽²⁾が多く用いられている。この方式では、直交電磁界中の電子のらせん運動を利用した放電による高密度のプラズマを利用している。

このマグネトロン方式においても、図2に示すようにバランス型とアンバランス型がある。このアンバランス型は1986年に開発され⁽³⁾、最近では広く用いられるようになっている。図2に示すように、カソードであるターゲット直下に同心円上に配置した永久磁石の磁場がターゲット上で収束するため、プラズマはターゲット近傍に集中し、高密度のプラズマとなり、高速スパッタリングが行える。磁場がターゲット上で完全に収束するように磁石を配置した場合をバランス型という。これに対し、外側と内側とで磁石の強さを変え、磁場がターゲット上で完全には収束しないようにし、磁力線がもれている場合をアンバランス型という。ターゲット付近でつくられたプラズマ中には、いろいろなエネルギーをもった電子が存在している。マグネトロンスパッタリングでは、高エネルギーをもった電子は磁場による閉じ込めから逃れる。バランス型の場合、高エネルギー電子はアノードに向かう。アンバランス型の場合、この電子はもれた磁力線にとらえられ、ガス原子とイオン化衝突を行う。このため、ターゲット表面から離れた位置にもプラズマがつくられ、プラズマがターゲット前方に広がった形になる。このため、アンバランス型ではイオンの効果を積極的に利用することができる。このことより、アンバランス型は後述の反応性スパッタリングに適している。

プラズマを発生させる電源には、直流電源と高周波電源が用いられている。直流電源は高周波電源にくらべ価格が安い。そのため、大型の装置にも比較的容易に用いることができる。また近年、大型装置で直流電源を用いた場合に生じる異常放電に対する対策も、パルス技術の採用、防止電源の開発などに

図2 マグネトロン・スパッタリング・カソードの2つの方式。(a) バランス型、(b) アンバランス型。

より、十分行われるようになったことも重要である。ただし、直流電源はターゲットが導電体の場合は使えるが、絶縁体の場合は使えなくなる。このため、ターゲットが絶縁体の場合は、高周波電源を用い、自己バイアス効果を利用する。高周波電源は、導電体のターゲットの場合も用いることができ、導電体、絶縁体のどちらにも使える点が有利である。

通常、プラズマ方式の場合、膜中にスパッタリングに使用するアルゴンなどの不活性ガス原子が取り込まれる。これに対し、イオンビーム方式では高真空下での膜形成が行えるため、高純度な膜が得られる。

ターゲットとしては、金属、合金、混合物、化合物、粉末、高分子材料などほとんどの材料を使うことができる。合金の場合、真空蒸着とくらべ、膜形成の際の組成のずれは小さく、組成制御も比較的容易である。種類としては、①組成が均一の材料を用いた、単板ターゲット、②2種類以上の材料で構成し、合金などを作るのに用いられる、複合ターゲット、③粉末試料をステンレス鋼などの容器に入れた、粉末ターゲット、④複数のターゲットを用い、多層膜、合金などを作るのに有効な、複数ターゲットなどがある。

また、不活性ガスの他に酸素、窒素、メタンなどの反応ガスを導入し、金属ターゲットより、酸化物、窒化物、炭化物などの化合物を合成することができる。この方法を反応性スパッタリングという。この反応性スパッタリングにより、合成が容易になされていない化合物を合成することも可能となり、スパッタリングの大きな特色となっている。

3. スパッタリングにより形成した薄膜の構造

スパッタリングはプラズマ方式の場合、ガス中蒸着である。この影響が形成した薄膜に現れることがある。スパッタリングにより作製された金属膜の構造について、Thorntonらのモデル⁽⁴⁾を図3に示す。基板温度とアルゴン圧力により、領域1、領域T、領域2、領域3の4領域に分類される。領域1では、入射原子の表面移動が小さく、先細り結晶粒とボイドが見られる。柱状構造を示すが、膜は多孔質で結晶欠陥も多い。領域Tは領域1と2の間の遷移領域である。この領域は金属ではほとんど現れない。繊維構造になり、表面は巨視的には滑らかである。領域2では自己拡散、表面拡散が盛んになり、はっきりした柱状構造が現れる。領域3では、しだいに柱の直径が大きくなり、表面は平滑になる。 $T/T_m \geq 0.75$ では、柱の中で再結晶が進み、等方的で、固体の多結晶に近い膜となる。このように、スパッタリングで作製される膜は、真空蒸着の場合と比較して構造的に複雑であり、関係する因子が多い。スパッタされた原子の運動エネルギーは、10~20 eVであり、真空蒸着の場合より約100倍も大きい。このことも形成される膜の性質に影響を与えている。

図3 円筒型マグネトロンスパッタリングより作製した金属薄膜の構造に対する基板温度(融点 T_m で規格化してある)およびアルゴン圧力の影響。

4. スパッタリングによる新材料の合成

スパッタリングにより、今までに合成されていない材料の合成、高温で合成されていた材料の低温合成、単結晶の低温合成、異常構造の出現など、特色ある表面改質用材料の合成が行える。

われわれのグループでは従来合成されていない窒化物薄膜の作製に反応性スパッタリングを用い、表面改質用材料としての可能性を検討している。以下に、2つの検討例を述べる。

(1) 窒化スズの合成

窒化スズはIV族窒化物の一種であるが、窒化シリコン、窒化ゲルマニウムにくらべると作製例が極めて少なく、その物性も不明である。反応性イオンプレーティングによっては、アモルファスの膜しか作製できず、スパッタリングにより多結晶窒化スズ膜の作製を試みた。

純度99.99%のスズをターゲットとし、アルゴンと窒素の混合ガスを用い、高周波マグネトロンスパッタリングによりガラス基板上に窒化スズ薄膜の作製を行った。基板温度、全圧、窒素分圧などにより作製膜の結晶構造は大きく変化した。図4に示すように多結晶の薄膜を作製することができた⁽⁵⁾。この回折図形より、合成された窒化スズは六方晶系をとることがわかったが、詳細な結晶構造については現在検討中である。作製膜を、X線光電子分光(XPS)により分析した。図5にXPSの測定結果を示す。窒素とスズが確かに結合しており、窒化スズが合成できていることが確認された。Sn $3d_{5/2}$ スペクトルは2つのスペクトルより構成され、Sn-N結合とSn-O結合に由来している。窒化することにより、Sn $3d_{5/2}$ ピークは、+1.5 eV シフトする。N $1s$ スペクトルのピーク位置は、396.9 eV であり、ケミカルシフトは-1.9

図4 窒化スズ薄膜のX線回折図形。図中のミラー指数は、Hull-Davey チャートを用いて求めた。

図5 窒化スズ薄膜のXPS スペクトル。(a) Sn $3d_{5/2}$, (b) N $1s$ 。ドットは測定データ、曲線はフィッティング結果を示す。フィッティング用関数としては、Gauss-Lorentz 混合関数を用い、Gaussian 混合比を50%とした。各成分は、① Sn-N 結合、② Sn-O 結合、③ N-Sn 結合、④ N-H 結合を表す。

eV である。XPS 測定より得られた、スズについての2次元化学状態プロットを図6に示す。化学組成としては、窒化シリコンが Si_3N_4 、窒化ゲルマニウムが Ge_3N_4 であることから、窒化スズも Sn_3N_4 となることが予想されたが、現在作製されている窒化スズ膜のXPSによる定量結果では、SnNである。ただし、結晶性に優れた窒化スズが合成されていないため、図中では SnN_x と記す。図6には多結晶の場合を示す。アモルファス状態では多結晶状態より、Sn $3d_{5/2}$ 結合エネルギーは0.1 eV 低く、またオージェパラメータは0.4 eV 低くなっている。化学的環境が窒化物と酸化物とは大きく異なっていることがわかる。

れた膜がスパッタされる速度の方が逆に大きくなった。この結果、成膜不能になり、硬質化は達成できなかった。

このため、プラズマが基板前方に広がり、基板バイアスを印加した際の高エネルギーイオンの衝撃効果が期待できるアンバランス型マグネトロンスパッタリングで成膜を行った。マグネatron方式のため、通常の直流2極方式より低い圧力での放電が可能で、圧力下限が20 Paより1 Paまで下がった。窒素圧力を1~60 Paと変え、スパッタリングを行った。作製膜はアモルファスであり、作製膜のXPSによるN/C比と成膜速度を図8に示す。図7と比較すると、約10倍の成膜速度が達成されている。ただし成膜速度が上昇したため、膜のN/C比は0.37~0.65と低下し、また膜は軟らかかった。成膜速度を上昇することができたため、基板にバイアス電圧を印加し、硬質化を図った。0~-500 Vの範囲でバイアス電圧を変化させた。この結果、作製膜は-300 Vの印加で最も硬くなり、最大微小ヌーブ硬度は、2200となった(膜厚: 1.1 μm , 荷重: 0.1 N)。この値は広く工業的に硬質膜として利用されている窒化チタンと同程度である。また、この膜には圧縮応力が残留しているが、約1.0 GPaとそれほど大きくはなく、自然破壊あるいは自然剝離といった現象は起こさない。このため、厚い膜を成長させることができ、工業的に利用価値が高い。成長膜表面へのイオン衝撃効果を高めることで、アモルファスネットワーク中に sp^3 ドメインの形成を促進することができる。

5. お わ り に

スパッタリングは、表面改質技術として簡便な方法であ

り、装置の大型化を図りやすい。真空蒸着、イオンプレーティングとくらべ、成膜速度が小さいのが難点であったが、マグネatron方式の開発、複数のターゲットの連続利用、電源の改良などにより克服されつつある。化合物膜を作製する際、化合物ターゲットを使用するとコストが高くなったが、金属ターゲットを用い、反応性スパッタリングを利用することにより、コストの低減化を図ることもできる。この際、スパッタガス組成の精密制御、パルス型直流電源の利用、アンバランス型マグネatron方式の使用などにより、反応性スパッタリングを再現性よく行うことができる。また、化合物、金属に限らず、ターゲットの利用効率が低かったが、これも改良されつつある。工業的には、インライン方式、枚葉方式などにより、プロセスの連続化が図れ、また装置の自動制御化も進んでいる。材料屋にとっては、新材料の合成が図れるといった大きな魅力もある。このような点から、スパッタリングによる表面改質は、今後さらに発展することが期待できる。

文 献

- (1) W. R. Grove: Phil. Trans. Roy. Soc. London, **142**(1852), 87.
- (2) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **15**(1978), 171, 188.
- (3) B. Window and N. Savvides: J. Vac. Sci. Technol. A, **4**(1986), 196, 453, 504.
- (4) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **11**(1974), 666.
- (5) Y. Inoue and O. Takai: Proc. Symp. Plasma Sci. Mater. **9**(1996), 39.
- (6) A. Y. Liu and M. L. Cohen: Science, **245**(1989), 841.
- (7) 瀧 優介: 名古屋大学工学研究科博士論文, (1997).