反応性スパッタリングによる酸化物薄膜の作製

畑 朋 延*

Deposition of Metal-oxide Films by Reactive Sputtering

Tomonobu HATA*

Key Words: Reactive Sputtering, YSZ, ZrO_2 , Sputtering

金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングの金属モードでYSZ薄膜の高速作製を試みた。アパーチャでターゲットを覆い反応を制御することにより、金属モードで30nm/分と酸化物モードの20倍の高速作製に成功した。

1. まえがき

最近、電子デバイス用薄膜材料や光学薄膜を中心に、酸化物薄膜が工業的に多く用いられまた新機能材料の開発のために活発な研究もなされている。例えば、液晶表示装置(LCD)に用いる透明導電膜、高・強誘電体薄膜、高温超伝導薄膜などがある。これらの薄膜を堆積するのにスパッタリング法がよく用いられている。これにはターゲットの選び方に二通りあり、一つは所望の薄膜と同じ組成のセラミックスをターゲットとする方法で、ガス成分の欠乏した膜になりやすい。そこで不活性ガスに酸素など活性なガスを添加して欠乏する元素を補い、目的とする組成の薄膜を形成する方法である。もう一つは、単一元素や合金などの金属ターゲットを不活性ガスでスパッタし、酸素など活性なガスを添加して、金属と酸素などの化合物薄膜を堆積するこれから述べる方法である。これらはいずれも反応性スパッタリングと呼ばれている。

本報告ではまずセラミック・ターゲットを用いるスパッタ法の問題点を示す。次に、一例としてSi基板上的拡散防止膜として用いられるイットリヤ安定化ジルコニヤ、YSZ [$(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$]、薄膜を(Zr+Y)金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法で堆積し、その反応の詳細を調べる。

2. 実験方法

実験に用いたのは直流マグネトロンスパッタ装置である。ターゲットは厚さ5mmで直径95mmのZr円板上

に、6個の $10 \times 10 \text{ mm}^2$ のY板を円形に設置した複合ターゲットを用いた。ガス圧はキャパシタンス・マノメータ(MKS バラトロン)で、ガス流量は質量流量計(Hasting, ST-100)で設定した。この実験を通して入力電力は80W一定にしている。反応性スパッタリングの反応機構を調べるための酸素分圧の測定は、四重極質量分析器(QMS: MSQ-150A, ULVAC)を用いた。QMSは直径0.8mmのオリフィスを介してターボ分子ポンプで差動排気し、チェンバー内部より低いガス圧に保たれている。分析管へのプラズマ漏れを防ぎ、ターゲット面にプラズマを閉じ込め検出感度を改善するために、ターゲットとQMSの間にグリッドを設置し正の直流バイアス(+30V)を印加した。ターゲットと分析管先端までの間隔は55mm、スパッタ用Arガスと酸素は、チェンバー壁から同じ管で導入している。

3. 反応性スパッタリング法^{2)~4)}

3. 1 酸化物ターゲットの問題点

薄膜化したい酸化物材料をターゲットとして、高周波スパッタ法を用いて直接スパッタする方法は、高速中性粒子の照射により種々の問題が生じる。超伝導セラミックス材料や強誘電体材料のように多元材料の場合には、薄膜の作製は容易ではあるが組成が本来の値からずれ、その制御が難しい。

ZnO圧電薄膜が作製された当初、酸化物ターゲットのエロージョンに対向した基板上では結晶性が悪化した。この問題は基板をターゲットに垂直に立てると、膜厚分布が不均一になることを除けば、良好な膜を堆積することができた。Tominaga⁵⁾はこれは高エネルギー粒子(多くは中性粒子)の膜表面への衝撃に起因すると考え、

* 金沢大学 工学部 (〒920 石川県金沢市小立野 2-40-20)
Fac. of Eng., Kanazawa Univ. (40-20, Kodatsuno 2-chome, Kanazawa-shi, Ishikawa 920)

図1 堆積速度の酸素流量比依存性 (1 mTorr, 80W)

その粒子の同定およびその粒子束の定量を飛行時間法 (Time-of-Flight) で行った。これによれば高速中性粒子の発生は、スパッタガス中に反応ガスとして添加した酸素からよりはむしろ、ターゲット中に化合物として入っている酸素が原因と考えられている。ターゲットに衝突した Ar^+ イオンと運動量を交換して飛び出した O^- , O_2^- イオンはターゲット前面の陰極降下電圧で Ar^+ イオンとは逆に基板方向に加速される。一部はそのまま高速 O^- イオンとして前方へ突進するが、多くの負イオンは雰囲気ガス分子と電荷を交換して高速中性 O , O_2 粒子として基板や膜に衝撃を与えるとしている。金属ターゲットと酸素ガスを用いた反応性スパッタリングの金属モードではこの問題を防ぐことができるので、これによる酸化物薄膜の作製法について検討する。

3.2 金属ターゲットのヒステリシス^{6), 7)}

金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングの大きな問題点は放電電圧や堆積速度が反応ガスの増減によってヒステリシス特性を示すことにある。図1は入力電力を一定とし、堆積速度の酸素流量比依存性を示したもので、●は金属膜を○は透明な YSZ 膜が堆積することを示している。堆積速度は酸素流量の少ない時には速く (金属モード)、ターゲット表面は金属で金属膜が堆積する。酸素流量をA点からC点まで増して行くとき、約8.6%のB点で堆積速度は1/20位に減少しそれ以降では透明な YSZ 膜が堆積する。これはB点でターゲットが完全に酸化膜で覆われてしまい (酸化物モード)、酸化物のスパッタ率が金属より小さいこと、さらに酸化物の二次電子放出係数が大きく一定電力の供給下では電圧の低下が大きな原因である。逆にC点から減少する過程では酸化物が完全に除去されたD点を過ぎて金属モードに戻る。このように金属モードではおおむね金属が、酸化物モードでは酸化物薄膜が堆積する。しかし、もし金

図2 ターゲット-基板間距離を変えた場合の堆積速度の酸素流量比依存性
ターゲットは5.9%で酸化物モードとなるが金属モードですでに透明な膜が得られる。

属モードで酸化膜を堆積することができれば、絶縁物の堆積に直流電源を用いることができ、高速堆積も可能になる。

3.3 化合物薄膜の高速堆積⁸⁾

金属モードで酸化膜を堆積する条件は、1) ターゲット表面は金属に保つこと、2) 基板上で飛来金属粒子と酸素分子を反応させる、の2点が成立しなければならない。

これを実現する第1の方法は、①比較的大きな電力を供給して、(スパッタリング速度 $\gg$ ターゲットの酸化速度)にすればターゲット表面を金属に保つことができ、②基板ターゲット間隔を拡げ堆積速度を低下させると (酸化速度 $\gg$ 金属の堆積速度) となり反応が基板で起こり易くなる。それは堆積速度を多少犠牲にすることにはなるが、それでもまだ十分に速い。図2は基板-ターゲット間隔が55, 75, 95, 115mmの場合の堆積速度の酸素流量比依存性を示したものである。5%の点を過ぎるとターゲット表面は酸化物で覆われ酸化物モードになるが、115mmの金属モードでは3%以上で透明な YSZ 膜になっている。この値は55mmの酸化物モードの3倍以上の速さである。

上述の1), 2) の条件を満足させる第2の方法は、ターゲット近傍の酸素分圧を下げ、基板近傍の分圧を上げることができれば、基板-ターゲット間隔が狭くても高速堆積が可能ははずである。我々はターゲット上に直径20mmの穴の空いたアパーチャでターゲットを覆って基板と隔離する。こうするとターゲット近傍では金属のゲッタリング効果による O_2 分圧の低下でターゲットを金属に保ち、基板近傍では逆にターゲットへの酸素流入量の

図3 アパーチャでターゲットを覆った時の堆積速度の酸素流量比依存性 (1 mTorr, 80W)
金属モードで酸化膜の高速堆積が可能である。

低下による O_2 分圧の上昇で反応が起こり易くなり高速堆積が可能になる。図3はこのときの堆積速度の酸素流量比依存性を示したもので、ヒステリシスの遷移点は21.5%付近となり、金属モードで透明なYSZ膜が堆積できる。しかし、これがどのような金属に対して可能かはターゲット金属の性質や装置にも依存し、酸化種の性質と膜質の関係も含め、反応機構をすべて明らかにする必要がある。

4. 実験結果の検討

上の実験で酸素分圧の細かい変化から金属モードにおける酸化の過程を明らかにする。ここでターゲットを新しいZrに交換したのを機会に、実験を単純化するためにY板を除去して ZrO_2 薄膜を堆積した。反応性スパッタ中の酸素分圧はQMSの信号比から求めることができる。図4はその様子を示したもので、全圧を10mTorrに保った場合の測定結果で1 mTorrの酸素分圧は酸素流量比で10%を示す。 P_i は放電前の酸素分圧で酸素流量の増加とともに直線的に増加する。この状態で放電させた場合の分圧が P_f で、●は酸素流量の増加過程を○は減少の過程を示したものである。この図から分かるように、放電後酸素流量を増加させても金属モードの8.6%まで酸素分圧はほとんど上がらず、それを過ぎて初めて急激に上昇し以降直線的に増加する。流量の減少過程ではゲッタリングされる量も僅かな酸化物モードなので、分圧 P_f はほぼ P_i に平行に減少する。

ゲッタリングによる酸素分圧の変化分 $\Delta P = P_f - P_i$ と、チェンバー内に送り込む酸素の量からゲッタリングされた酸素の量 (Q_g) を算出することができる。 Q_g は酸化直前の8%で $Q_g = 3.1 \times 10^{17}$ (個/s) であるが、酸化後は酸素流量にかかわらず 1×10^{17} (個/s) とほぼ一定値になる。

次に、ターゲット上に直径20mmの穴の開いたアパーチャを設置した場合に、ゲッタリングされる酸素流量は

図4 QMSで測定した酸素分圧の酸素流量比依存性
●は増加過程、○は減少過程 (10mTorr, 80W)

12%で最大値 $Q_g = 3.2 \times 10^{17}$ (個/s) はアパーチャが無いときと同程度で、酸素流量比に対して傾きが緩やかになっている。これは、アパーチャを設置するとターゲット近傍ではゲッタリングにより酸素分圧が低下し、ターゲットは酸化されにくくなる。また、ゲッタリングされる酸素の量が減少した分、チェンバー内の酸素分圧はアパーチャを通して排気されるので上昇し、基板に衝突する酸素の数が増えるので基板上では酸化物ができやすくなる。

次に、アパーチャを設置して膜を実際に堆積し透明な酸化膜を得るには、基板に到達する O_2 とZrの比率がどの程度になれば良いかを見積った。それぞれの膜堆積中の酸素分圧はわかっているので、単位時間に基板にぶつかる酸素の量が計算できる。また、実際はやや少なくなっているが、酸素流量比が0%のときに基板に到達す

図5 基板への (O_2/Zr) 到達比の酸素流量比依存性
勾配の急な上3本はアパーチャのある場合、その他はアパーチャの無い場合(10mTorr, 80W)

るZrの量を、金属モードの時のZrの量と近似すると、基板に到達する酸素とZrの基板への到達比 (O_2/Zr) を求めることができる。アパーチャのあるときと無い場合について、到達比 (O_2/Zr) を求めた結果を図5に示す。図は種々の基板ターゲット間隔に対して測定したもので、ガス圧は10mTorrである。記号の黒塗りは金属薄膜が、半塗りは半透明膜が、白抜きは透明膜が得られたことを示す。傾きの大きな上の3本の直線はアパーチャを設置した場合で、残りの直線は設置しない場合である。高速で金属が飛来する57mmの場合には、到達比 (O_2/Zr) は80以上も必要であるが、その他の場合

にはアパーチャの有無にかかわらず、約13以上で酸化膜が得られている。この値は基板温度によっても大きく影響されると思われる。

5. あとがき

金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングによるYSZ, ZrO_2 薄膜の高速作製を中心に、作製法およびその特徴を調べた。この方法は制御が困難なことから一頃見放された方法である。ペロブスカイトPZT薄膜の低温高速作製もこの方法で可能なことを確認しており⁹⁾、特に多元化合物ターゲットを用いた薄膜作製法には問題が顕在化していることを考え合わせれば、この方法の有効性は増してきていると言える。

(1995-5-24 受理)

文 献

- 1) R. F. Bunshar and C. V. Deshpandey; *J. Vac. Sci. Tech.*, A 3, (3), 553 (1985)
- 2) 金原 繁; スパッタリング現象(東京大学出版会, 1984)
- 3) 和佐清孝, 早川 茂; 薄膜化技術(第2版)(共立出版, 1992)
- 4) 細川直吉; 薄膜技術入門(総合電子出版, 1992)
- 5) K. Tominaga, S. Iwamura, Y. Shintani and O. Tada; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, 668 (1982)
- 6) S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, and C. Nender; *J. Vac. Sci. Tech.*, A 5, (2), 202 (1987)
- 7) T. Hata, H. Matsuda, and S. Horita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 1455 (1994)
- 8) 安藤 亮, 牧野治久, 堀田 将, 畑 明延; 第41回応物関係連合講演会予稿集, No.2, 30p-MG-7 (1994)
- 9) 張 威曉, 佐々木公洋, 畑 明延; 第12回強誘電体応用会議予稿集, 27-TP-20 (1995)