論文

r. f. スパッタリング法による酸化物薄膜 のモル成膜速度とその形態*

升 田 裕 久¹ 田 代 博 文²
村 田 貴 広³ 森 永 健 次⁴

Molar Deposition Rate and Morphology of Oxide Thin Film Using r. f. Sputtering

by Hirohisa MASUDA¹, Hirofumi TASHIRO²
Takahiro MURATA³ and Kenji MORINAGA⁴

1. Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Present address: Ferro Enamels (Japan) Limited
2. Graduate Student, Kyushu University, Present address: Toyokohan Co., Ltd.
3. Graduate Student, Kyushu University
4. Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580

Thin films were prepared by r. f. sputtering using 21 kinds of oxides as target. The molar deposition rate and morphology of sputtered oxide films were measured on the basis of SEM and XRD. The factors which decided the molar deposition rate of sputtered oxide films were discussed in terms of the momentum transfer process, the thermal evaporation process, and the crystal structure of oxide. As a result, we classified the oxides in (I) Coulomb's force (binding energy) dependence type, (II) vapor pressure dependence type, and (III) Madelung constant dominant type. We classified the morphology of sputtered thin films in (i) amorphous, (ii) amorphous + crystal-, and (iii) crystal-non-decomposition type, and (iv) amorphous-, (v) crystal-, and (vi) crystal + sub oxide formation-decomposition type.

KEY WORDS : Sputtering, Oxide, Thin Film, Madelung Constant, Molar Deposition Rate

1. 緒 言

物理的成膜法の一つである r. f. スパッタリング法により作製された酸化物薄膜は、誘電膜、導電膜、弾性表面波素子、エレクトロクロミック素子等のオプトエレクトロニクスデバイスとして実用化されている^{1)~8)}。スパッタリング法は、通常の溶融法では溶融が困難である高融点酸化物材料の低温合成法²⁾³⁾として、また臨界冷却速度の速い酸化物の非晶質作製法²⁾³⁾としても利用されている。酸化物のスパッタ膜は薄膜化による形状効果だけでなく、気体状態からの凍結によりバルクとは異なる特性の発現が期待される²⁾³⁾。

一般に、スパッタリング機構は単成分金属をターゲットに用いた場合、運動量転移機構に基づく Sigmund の理論⁹⁾により説明される。さらに、単成分金属のみならず合金系のスパッタリング率について計算機シミュレーションにより精度よく推定することも可能となっている⁶⁾。

光の時代をむかえ、光機能の多様化・高度化に応じた多種多様

な酸化物の重要性が増している。多種多様な酸化物スパッタ膜を作製するためには膜の厚さ・形態・組成の制御が必要となる⁷⁾。そのためには、単成分金属スパッタリングと同様に、酸化物のスパッタリングを予測するためのスパッタリング機構を明らかにすることは重要である。しかしながら、単成分系酸化物のスパッタリングにおいてさえ、(1)選択的スパッタリングのためターゲット組成とスパッタ膜組成が一致しない⁷⁾¹⁰⁾、(2)イオン衝撃により酸化物分子の一部が分離あるいは解離して膜中に組成・構造に欠陥をもった非化学量論組成の膜が生成する⁷⁾⁹⁾等の問題点も多く、酸化物のスパッタリングを複雑なものにしている。

本研究では、条件一定の下で r. f. スパッタリング法により単成分系酸化物薄膜を作製し、モル成膜速度および膜の形態について調べた。スパッタリングを支配する因子により酸化物を分類し、スパッタリング機構について考察した。

2. 実験方法

2・1 スパッタリング条件

薄膜を 2 極プレーナー型 r. f. スパッタリング装置 (日電アネルバ製, SPF-210H 型) を用いて条件一定の下で作製した。Table 1 にスパッタリング条件を示す。ターゲットとして 21 種類の高純度 (99.9 % 以上) 酸化物粉末を用いた (Table 2 参照)。各酸化物粉末を厚さ 1 mm, 直径 95 mm のステンレス皿に充填し、ターゲットとした。基板には 35 mm × 26 mm × 1 mm の

* 1998 年 2 月 19 日受付 4 月 6 日受理

1. 九州大学助手 大学院総合理工学研究科 (現 日本フェロー(株))

2. 九州大学大学院生 (現 東洋鋼板(株))

3. 学生会員 九州大学大学院生

4. 正会員 九州大学教授 大学院総合理工学研究科

[著者連絡先] FAX 092-575-2318 (九大・総理工)

キーワード: スパッタリング, 酸化物, 薄膜, マーデルング定数, モル成膜速度

Table 1 Sputtering conditions.

Substrate	Commercial glass
Target diameter	95 mm
Target - substrate spacing	50 mm
R. f. power	100 kW
Sputtering gas	Ar
Gas pressure	5.33 Pa
Substrate temperature	< 370 K

スライドガラスを用いた。

2・2 スパッタ膜の評価

スパッタ膜の厚さについては、走査型電子顕微鏡（日立製作所製、S-510型）を用いてその破断面観察により求めた。スパッタ膜の密度 ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)を膜の厚さと重量および基板面積より算出した。またスパッタリングによるモル成膜速度 Y ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)を次式に従って算出した。

$$Y = \frac{\rho \cdot l}{M_w \cdot t} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 l は膜厚 (m)、 M_w はターゲット酸化物の分子量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 t はスパッタ時間 (h)である。膜の形態についてはX線回折 (リガク製、RINT-500型、 $\text{CuK}\alpha$, 15 mA, 35 kV) およびSEM観察により調べた。

3. 結 果

3・1 モル成膜速度

Fig. 1に一例として代表的酸化物である TeO_2 , SnO_2 , ZnO , MgO , および Al_2O_3 のモル成膜量とスパッタ時間の関係を示す。各酸化物のモル成膜量はスパッタ時間の増加に伴い直線的に増加した。本研究で用いた酸化物については、すべてモル成膜量のスパッタ時間依存性に直線関係が得られた。この直線の傾きからモル成膜速度を(1)式に従い算出した。Table 2に各酸化物のモル成膜速度を示す。

3・2 スパッタ膜の形態

Fig. 2に一例として代表的酸化物である

Fig. 1 Relationship between the molar deposition and sputtering time in representative oxides.

(a) Al_2O_3 , (b) ZrO_2 , (c) ZnO , (d) SiO_2 , (e) SnO_2 , (f) PbO をターゲットに用いて8時間スパッタリングを行った膜のSEM写真を示す。Fig. 2(d), (e), (f)より、スパッタ膜に球状介在物が観察される。これらのスパッタ膜のXRDパターンより、これらの介在物が各ターゲット酸化物が還元されて生成した金属であることがわかった。よって、スパッタ膜の形態は金属介在物の生成しない非分解型と金属介在物が生成する分解型の2種類に大別された。さらに、XRD解析とSEM観察の結果を総合するとスパッタ膜の形態は(i)非分解型非晶質膜 ((a) Al_2O_3), (ii)非分解型非晶質 + 結晶膜 ((b) ZrO_2), (iii)非分解型結晶膜 ((c) ZnO), (iv)分解型非晶質膜 ((d) SiO_2), (v)分解型結晶膜 ((e) SnO_2 , (f) PbO), (vi)分解型副酸化物 (sub-oxide) 生成結晶膜の6種類に分類された。同様な手法により他の酸化物についても整理した結果をTable 2に示す。

4. 考 察

4・1 モル成膜速度決定因子

Table 2に示したように、モル成膜速度は最も速い TeO_2 ($0.241 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)から最も遅い V_2O_5 ($0.002 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)まで約2桁の相違が現れた。各酸化物のモル成膜速度を決定する因子について考察する。

(1) 酸化物の結合エネルギー 一般に、スパッタ量 S は運動量転移機構に基づいたSigmundの理論より次式で表される⁹⁾。

$$S(E) = \frac{0.042 \cdot \alpha \cdot S_n(E)}{U_0} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで E は入射イオンの運動量エネルギー、 α は入射イオンの質量とターゲット構成原子の質量の比で決定される定数、 $S_n(E)$ は阻止断面積、 U_0 は表面からターゲット原子を放出するために必要なエネルギーであり、通常昇華熱で近似される。Wehner¹¹⁾

Fig. 2 SEM photographs of sputtered (a) Al_2O_3 , (b) ZrO_2 , (c) ZnO , (d) SiO_2 , (e) SnO_2 , and (f) PbO films.

Table 2 Molar deposition rate, type of molar deposition rate factor, morphology of sputtering film and Madelung constant of oxide.

Target oxide	Molar deposition rate, Y ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Type of Y -factor†	Morphology of sputtering film††	Madelung constant
Cu_2O	0.089	(I)	(vi)	4.44
CuO	0.065	(I)	(iii)	1.75
ZnO	0.060	(I)	(iii)	5.99
In_2O_3	0.045	(I)	(v)	24.8
MnO_2	0.037	(I)	(ii)	19.1
MgO	0.033	(I)	(ii)	1.75
MoO_3	0.021	(I)	(iii)	-
TeO_2	0.241	(II)	(v)	19.1
PbO	0.226	(II)	(v)	-
Sb_2O_3	0.114	(II)	(v)	-
GeO_2	0.113	(II)	(iii)	19.1
SnO_2	0.099	(II)	(v)	19.1
SiO_2	0.040	(II)	(iv)	17.6
TiO_2	0.007	(II)	(ii)	19.1
ZrO_2	0.006	(II)	(ii)	5.04
Nb_2O_5	0.010	(III)	(i)	44.3
Ga_2O_3	0.008	(III)	(i)	24.2
Fe_2O_3	0.006	(III)	(ii)	24.2
Al_2O_3	0.005	(III)	(i)	24.2
Y_2O_3	0.004	(III)	(ii)	24.8
V_2O_5	0.002	(III)	(iii)	44.3

† (I)Coulomb's force dependence type, (II)vapor pressure dependence type and (III) Madelung constant dominant type

†† (i)amorphous-, (ii)amorphous + crystal-, and (iii)crystal-non-decomposition type, and (iv)amorphous-, (v)crystal-, and (vi)crystal + sub oxide formation-decomposition type

は単成分金属のスパッタ量がその金属の昇華熱に依存することを見出している。しかし、酸化物をターゲットとする場合、各構成原子に対する表面結合エネルギーの見積もり方が金属と比較して複雑である。そこで、表面からターゲット原子を放出するために必要なエネルギーとして酸化物における結合エネルギーによる考察を行う。(2)式より、ターゲット酸化物の結合エネルギーが高くなるに従い、そのスパッタ量すなわちモル成膜速度が減少することが示唆される。酸化物を金属イオンと酸素イオンからなる完全イオン性結晶と仮定し、両イオン間にはたらく結合エネルギーをクーロン力に基づいて算出した。イオン半径はボーリングの値を用いた。Fig. 3に各酸化物のモル成膜速度とクーロン力の逆数の関係を示す。クーロン力の逆数によりモル成膜速度を整理した結果、酸化物を3つのグループに分類できた。ここで、図中の●, △, □をそれぞれ(I), (II), (III)とする。グループ(I)および(II)ではクーロン力の逆数の増加に伴い、モル成膜速度が増大した。グループ(I)に比べ(II)はクーロン力の逆数に対するモル成膜速度の変化量が大きく、グループ内でのデータのバラツキも大きい。また、グループ(III)は他の酸化物に比べモル成膜速度が

Fig. 3 Relationship between the molar deposition rate and the reciprocal of Coulomb's force in the oxides.

Fig. 4 Relationship between the molar deposition rate and the vapor pressure at 2,000 K in the oxides.

低く、クーロン力の逆数に依存しない傾向を示した。以上のことから(I)と(II)の変化量の差および(III)の挙動を決定する因子が他に存在することが示唆される。

(2) 平衡蒸気圧 運動量転移機構に基づきクーロン力で整理できない酸化物について、他の機構に基づいてモル成膜速度を決定する因子を考察する。スパッタリング現象を説明する他の機構として熱蒸発機構が挙げられる。熱蒸発機構とはターゲットに入射したイオンの軌跡の極近傍の原子だけが格子点の周りで熱振動を起こす熱スパイク現象により、ターゲット表面が局部的に高温になりターゲットが蒸発するという理論である¹²⁾。一般に蒸発量は任意の温度における平衡蒸気圧に依存する。この機構に基づくとすれば、平衡蒸気圧の高い酸化物ほどモル成膜速度が速いと考えられる。Fig. 4に各酸化物のモル成膜速度と2,000 Kにお

ける平衡蒸気圧 $P^{13)}$ の関係を示す。グループ(II)は平衡蒸気圧によりモル成膜速度を整理することができた。グループ(I)は平衡蒸気圧に依存しないと判断される。Fig. 3 と 4 の比較により、グループ(I)と(II)においてクーロン力の逆数の値がほぼ等しい酸化化物でも、グループ(II)に属する酸化化物は平衡蒸気圧が高いためモル成膜速度が速くなると考えられる。このことから、グループ(I)はクーロン力依存型、(II)は平衡蒸気圧依存型と結論される。グループ(III)では、平衡蒸気圧の増加に伴いモル成膜速度が減少する傾向を示した。蒸気圧の増加に伴い蒸発量が減少するとは考えられないことから、グループ(III)におけるモル成膜速度を支配する因子が他に存在することが示唆される。

(3) モル成膜速度に及ぼす酸化物の構造因子—マーデルング定数— グループ(III)は一般に考えられているスパッタリング機構では説明できないことがわかった。グループ(III)についてモル成膜速度を決定する因子について検討する。グループ(III)は(I)および(II)に比べモル成膜速度が遅い特徴がある。このような相違は個々の酸化物における結晶構造の差に起因していると推察される。すなわち、グループ(III)の酸化物の結晶構造が他のグループと比較して強固であるためスパッタされにくいと考えられる。そこで、結晶構造の強固さを反映するパラメータとしてマーデルング定数を用いて各酸化物のモル成膜速度との相関について検討した。Table 2 に各酸化物のマーデルング定数¹⁴⁾¹⁵⁾を示す。グループ(III)に属する酸化物はグループ(I)および(II)の酸化物に比べマーデルング定数が高い結晶構造であることがわかった。マーデルング定数は構造中のあるひとつのイオンと他のすべてのイオンとの相互作用エネルギーを—対のイオン間の相互作用のエネルギーに対する比として表される¹⁵⁾。よって、結晶単位当たりの静電的なエネルギーが大きいためにスパッタされ難いものと考えられる。このことからグループ(III)はマーデルング定数支配型と結論される。Table 2 にモル成膜速度をその決定因子によって分類した結果を示す。

4・2 膜の形態

スパッタ膜の形態は非分解型と分解型に大別された。分解型スパッタ膜における金属介在物生成機構について考察する。蒸気圧の高い酸化物においては、スパッタリング過程で酸化物中の酸素が選択スパッタされるため、副酸化物が蒸気種として生成されると考えられる。例えば SiO_2 をスパッタするとき、その蒸気種の一部に SiO が存在すると推定され、基板上で

の反応により薄膜が形成され、同時に金属も析出すると考えられる。このことから、金属の球状介在物の存在する分解型膜は、スパッタリングにより副酸化物が蒸気種として生成し、その結果基板上で副酸化物どうしの反応により金属を生成すると考えられる。

スパッタ膜は非晶質膜と結晶膜あるいはその混合膜に分類された。非晶質膜を形成する酸化物はグループ(III)に属する傾向がある。グループ(III)の特徴はモル成膜速度が他のグループに比べ低く、マーデルング定数が高いことである。マーデルング定数が

大きいということは、結晶単位当たりの3次元的な結合エネルギーが大きいことを意味する。酸化物におけるガラス形成能が酸素と金属の3次元的な網目構造をとることを考慮すれば、ガラス形成能がマーデルング定数に依存することは妥当な結果であると判断される。また、マーデルング定数の大きい酸化物は、3次元的な結合エネルギーが大きいため、原子・分子あるいは副酸化物としてスパッタされるのではなく3次元的な重合体としてスパッタされているものと推察される。その結果、スパッタされる集団の質量が大きくなることにより、モル成膜速度が遅くなり、分解型の膜を形成しないと考えられる。

5. 結 論

条件を一定にした r. f. スパッタリングにより単成分酸化物薄膜を作製し、その膜のモル成膜速度および形態について調べた結果、以下の結論を得た。

(1) 酸化物のモル成膜速度を決定する因子について運動量転移機構、熱蒸発機構、および酸化物の結晶構造に基づいて考察した結果、酸化物をクーロン力（結合エネルギー）依存型、平衡蒸気圧依存型、およびマーデルング定数支配型の3つのグループに分類した。

(2) スパッタ膜の SEM 観察および XRD 解析よりその膜の形態を(i)非分解型非晶質膜、(ii)非分解型非晶質 + 結晶膜、(iii)非分解型結晶膜、(iv)分解型非晶質膜、(v)分解型結晶膜、(vi)分解型副酸化物生成結晶膜の6種類に分類できた。分解型スパッタ膜ではスパッタリングにより副酸化物が蒸気種として生成し、基板上で副酸化物どうしの反応により金属が析出すると考えられる。

引 用 文 献

- 1) 鳥居康弘：表示用材料，エレクトロニクス材料（電子通信学会編），p. 207—269，(1983)，コロナ社（東京）
- 2) 和佐清孝：セラミックス，Vol. 21，p. 119—125，(1986)
- 3) 和佐清孝・早川 茂：スパッタとエレクトロニクス，スパッタ技術，p. 2—7，(1988)，共立出版（東京）
- 4) 吉田貞史：スパッタリング，薄膜，p. 39—51，(1990)，培風館（東京）
- 5) 細川直吉：スパッタリング，薄膜作製ハンドブック（応用物理学会薄膜・表面物理分科会編），p. 208—216，(1991)，共立出版（東京）
- 6) 伊藤昭夫：スパッタ法，光・薄膜技術マニュアル（オプトロニクス社編），p. 134—140，(1992)，オプトロニクス社（東京）
- 7) 吉田貞史・矢崎弘義：光学薄膜の作製と評価，薄膜・光デバイス，p. 83—108，(1994)，東京大学出版会（東京）
- 8) 小沼 稔：電気光学結晶と光変調，オプトエレクトロニクスとその材料（小沼 稔・古田信也・柴田光義編著），p. 201—218，(1995)，工学図書（東京）
- 9) Sigmund, P. : Phys. Rev., Vol. 184, p. 383—416, (1969)
- 10) Kelly, R. : Nucl. Instr. and Meth., Vol. 149, p. 553—558, (1978)
- 11) Wehner, G. K. : Phys. Rev., Vol. 102, p. 690—704, (1956)
- 12) Hippel, A. V. : Ann. Physik., Vol. 80, p. 672—706, (1926)
- 13) ゲ・ヴェ・サムソノフ監修：酸化物便覧，日・ソ通信社（和歌山），(1969)
- 14) Johnson, Q. C. and Templeton, D. H. : J. Chem. Phys., Vol. 34, p. 2004—2007, (1961)
- 15) ポーリング：イオンの大きさとイオン結晶の構造，化学結合論【改訂版】（小泉正夫訳），p. 457—463，(1962)，共立（東京）