

# 反応性スパッタリングのモード遷移に及ぼすターゲット金属の効果

薄膜・表面物性研究室 飯村 靖夫

M053503 Yasuo Iimura

## 1. 目的

金属酸化物の薄膜を反応性スパッタで堆積させる場合、導入する  $O_2$  流量に依存して、ターゲットの状態を反映した 2 つのモードが存在する。流量が小さいときは金属モードとなり、大きいときは酸化物モードとなる。表面の酸化状態によってスパッタ率が大きく異なるために、この両者間の遷移は一般に急激に生じ、また流量を増やすときと減らすときとでヒステリシスを示すことも多い。

当研究室での  $SiO_x$  製膜実験でこのモード遷移を詳細に観察したところ、いくつかの興味深い挙動[1, 2]が観測された。まず、遷移の起こる  $O_2$  流量はガス圧を高くするほど低流量側へシフトした。さらに、金属モードのスパッタでも酸化の進んだ ( $x$  が 2 に近い)  $SiO_x$  膜が得られた。単純な予想としては、酸化物モードへの遷移が起こる  $O_2$  流量は、基板側に届いたスパッタ金属原子によるゲッタリングによって支配され、ポンプの排気速度には大きく依存しないはずである。また、反応性スパッタを説明するとされる Berg モデルではガス圧は陽に現れない。さらに、金属モードでは  $x$  の小さな膜が堆積するはずである[3]。今回の研究では、上述した観察結果の原因を探ることを目的として、ターゲットの金属材料を変えて、効果の現れ方を比較することにした。

## 2. 実験

製膜チャンバーは直径 210mm、高さ 250mm の円筒形である。このチャンバーに、放電ガスとして Ar と  $O_2$  を導入し、DC マグネトロン方式でスパッタリングを行った。ターゲット(直径 50mm)材料としては、Si および Nb を用いた。基板ホルダは直径 80mm の円板形で、ターゲットの 50mm 上方に置いた。まず、Ar を流量 20sccm で導入し、このときの圧力が所定の値(0.6~2.0Pa)になるように排気コンダクタンスを調整した。以後、排気コンダクタンスを一定に保ったまま、 $O_2$  を 0.7~6.0 sccm 追加した。DC 電源 (Advanced Energy: MDK-1.5K) を定電力 (100W) で運転した。 $O_2$  流量を徐々に変化させ、放電電圧をモニタすることでモード遷移を観察した。また、Si 基板上に堆積した膜の組成を XPS により測定した。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 はターゲットを Si として定電力で運転した場合の  $O_2$  流量変化に対する放電電圧の変化である。 $O_2$  流量が小さいときは放電電圧が高く、 $O_2$  流量の増加に伴い放電電圧は低下した。これより  $SiO_x$  膜の反応性スパッタでは、放電電圧の高い状態が金属モードに、低い領域が酸化物モードに対応していると考えられる。この条件では、 $O_2$  流量の増減に伴っ

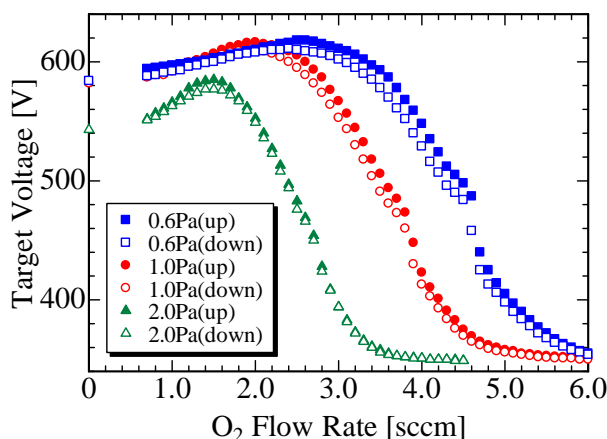


Fig. 1 モード遷移の圧力依存性 (Siターゲット)

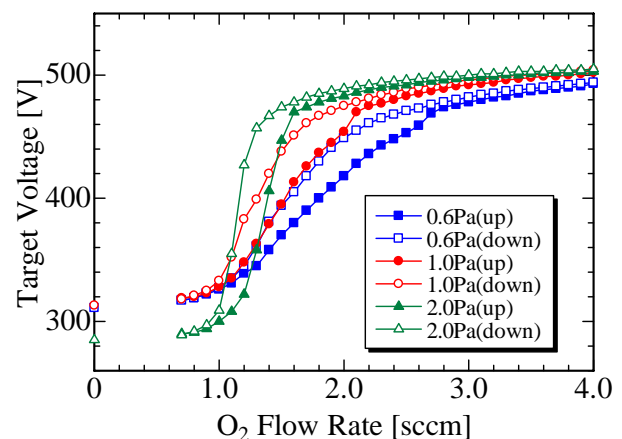
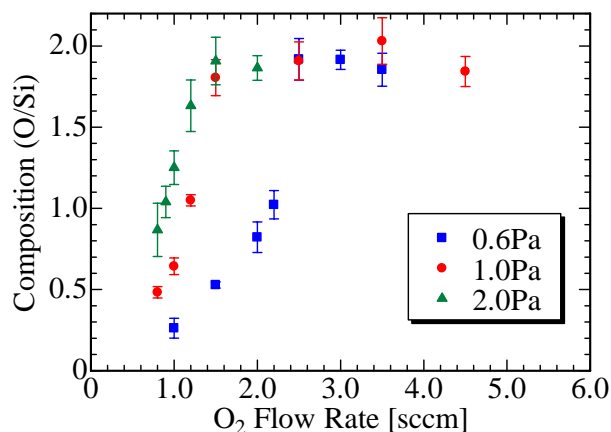


Fig. 2 モード遷移の圧力依存性 (Nbターゲット)

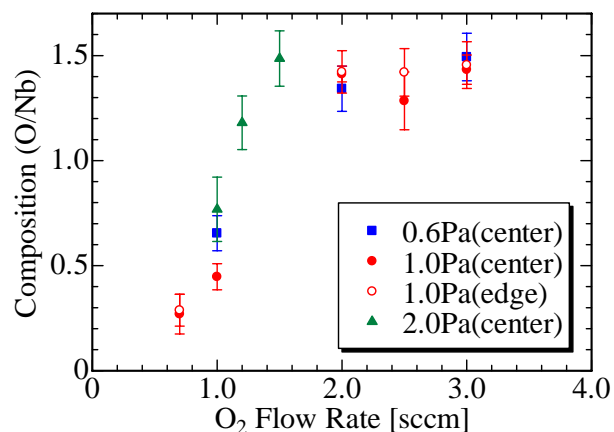
Fig. 3 堆積した SiO<sub>x</sub> 膜の組成変化

て放電電圧はほぼ同じ軌跡を描き、ヒステリシスは観測されていない。また、モード遷移の圧力依存性としては、圧力が高くなるほど、O<sub>2</sub> 流量の小さい側へモード遷移がシフトしている。

Fig. 2 には Nb ターゲットにおける O<sub>2</sub> 流量に対する放電電圧の変化を示す。Si の場合とは異なり、O<sub>2</sub> 流量が小さいときは放電電圧が低く、O<sub>2</sub> 流量の増加に伴って放電電圧が上昇している。このことから、NbO<sub>x</sub> 膜では、放電電圧の低い領域が酸化物モードに、高い領域が金属モードに対応していると考えられる。O<sub>2</sub> 流量を増加させる過程での金属モードから酸化物モードへの遷移は、全ての圧力においてほぼ同じ O<sub>2</sub> 流量 (1.0 sccm 付近) で起こっている。一方、酸化物モードから金属モードへの遷移ではヒステリシスが見られ、遷移の起こる O<sub>2</sub> 流量は高压側で小さい方へシフトしている。

これらの結果を考察すると、Fig. 1 で見られたモード遷移の圧力依存性の違いがターゲット原子の質量によるのではないかと考えられる。つまり、スパッタ原子が気相中を飛行する際、Si 原子は Ar 原子よりも軽いため、後方散乱を受ける。高い圧力のもとではスパッタ粒子のこの後方散乱がより顕著となる。したがって前方へ飛びにくいという意味で実効的なスパッタ率が減少すると考えられる。このために高压力下では、チャンパー壁に Si 原子はあまり届かない (すなわち、成膜速度が低下する) 結果としてゲッターリング作用も小さくなったのであろう。一方、Nb 原子は Ar 原子より重く、衝突しても前方に飛ぶ。したがって圧力による散乱の影響は小さかったと考えられる。

Fig. 3 は、Si ターゲットから作製した SiO<sub>x</sub> 膜の組

Fig. 4 堆積した NbO<sub>x</sub> 膜の組成変化

成の O<sub>2</sub> 流量依存性を示す。O<sub>2</sub> 流量の増加とともに酸化はより進行し、O/Nb 比が約 2.0 となって酸化は飽和している。ここで Fig. 1 と見比べると、全ての圧力において、金属モードの領域ですでに SiO<sub>2</sub> 膜が堆積されていることが分かる。

Fig. 4 は Nb ターゲットから作製した NbO<sub>x</sub> 膜の組成比を示す。O<sub>2</sub> 流量の増加に伴い O/Nb 比は増加し、その比が約 1.5 となり酸化は飽和した。Fig. 2 と比較して、金属モードでは O/Nb 比の小さい金属性の高い膜が堆積され、酸化物モードになって、はじめて膜の酸化が飽和している。

SiO<sub>x</sub> と NbO<sub>x</sub> で酸化度に違いが生じた理由として、遷移流量の圧力依存性と同様、基板に堆積する原子流束がターゲットの酸化モードを反映していないと推測される。つまり、Si 原子はターゲットからスパッタされても途中で散乱され、基板に届かない。基板上での成膜速度は小さいために、低い O<sub>2</sub> 分圧でも膜の酸化が進行したのであろう。

#### 4. まとめ

酸化物薄膜の反応性スパッタにおいて、モード遷移の起こる O<sub>2</sub> 流量および膜の組成に対して、ターゲット原子の質量が重要な因子となることが明らかになった。

#### 参考文献

- [1] 多久島和弘:2004 年度 成蹊大学院修士論文
- [2] 飯村・多久島・中野・馬場: 真空 **49** (2006) 171
- [3] S. Berg *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. A **5** (1986) 202