

TiN の反応性スパッタ製膜における真空環境の影響

薄膜・表面物性研究室 星 堅一郎

M063518 Ken' itirou Hoshi

1. はじめに

近年，反応性スパッタによる窒化物製膜の報告が増えてきた．しかし，作製した膜に意図しない酸素が含まれるという報告も多い．特に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 程度の真空度では 10at.% の酸素を含むことがしばしばある．それにもかかわらず，必要とされる真空度，ガス純度等の議論はされていない．

我々は超高真空装置を作製し，窒化物スパッタ膜における背景圧力の影響を調べることにした．今回はモデルケースとして TiN の反応性スパッタ製膜を行い，プロセスパラメータを変え，得られた TiN 膜中への酸素混入の程度について調べた．

2. 実験

製膜チャンバーは直径 20cm，高さ 20cm の円筒形である．20 時間以上のベーキングを行った後，装置の圧力は 5×10^{-6} Pa 以下となった．この超高真空環境 (UHV) に加え， O_2 導入環境， H_2O 導入環境を用意した．これらの

状態で，放電ガスとして Ar と N_2 を導入し，反応性 RF マグネトロン方式でスパッタリングを行った．ターゲット材料としては，Ti (直径 50mm) を用いた．Si 基板 (14.5×14.5 mm) はターゲットの 40mm または 30mm 上方に置いた．まず，Ar を流量 10sccm で導入し，このときの圧力が 1Pa になるように排気コンダクタンスを調節した．RF 電源を定電力 (50 W) で運転し，10 分間プレスパッタを行った．以降，排気コンダクタンスを一定に保ったまま， N_2 ガスを 4sccm 導入し 10 分間プレスパッタをした後，シャッターを開けて 20 分間製膜した．

製膜した膜を X 線光電子分光装置 (PHI model 1600) に導入し，光電子スペクトル測定および Depth Profile 測定を行った．X 線源には $MgK\alpha$ 線を用い，スパッタエッチングはエネルギー 3 keV の Ar イオンを用いて 4×4 mm² で 5 分間， 2×2 mm² で 20 分間行った．データ解析の際注目すべきピークとして，Ti2p, N1s, Si2p, C1s, O1s を用いた．

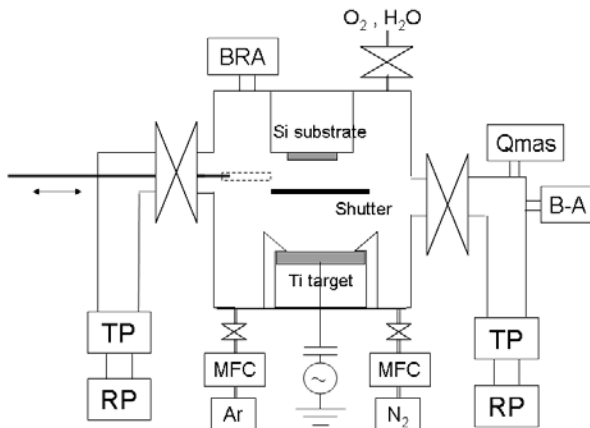


Fig.1 超高真空装置

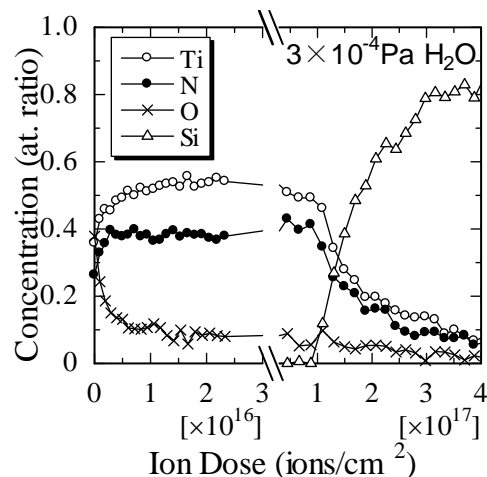


Fig.2 Depth Profile 測定

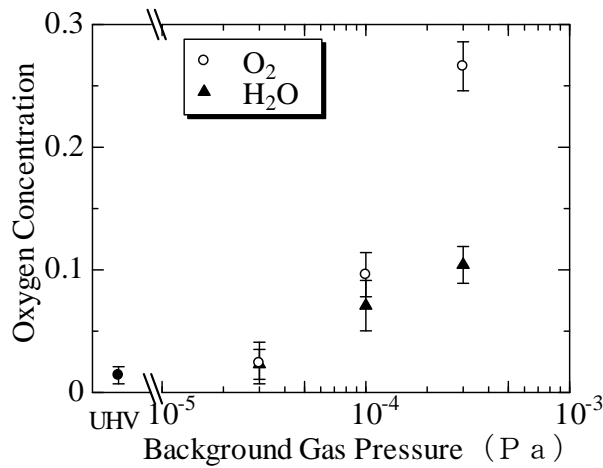


Fig.3 背景圧力と膜中の酸素含有量

法による 5 点スムージング, X 線源サテライトピーク除去, シャーリー法によるバックグラウンド除去を行った後, カーブフィッティングによりピークの面積を求め, Perkin-Elmer から与えられている感度係数で割り原子組成としてプロットした.

3. 結果及び考察

Fig.2 は Depth Profile 測定の結果である. 横軸は Ar イオン照射量, 縦軸は膜の組成比である. ターゲット-基板間距離 40mm, H₂O ガス 3×10⁻⁴Pa 環境で行った. この膜の酸素含有量は 10.4±1.5%であった. 酸素含有量は 1×10¹⁶ (ions/cm²) から Si のスペクトルが出る直前の領域における平均値として酸素量から計算した. 図には載せていないが, すべての膜において表面汚染層を意味する炭素スペクトルは 2×10¹⁵ (ions/cm²) 程度のスパッタエッチングで消滅していた.

Fig.3 は異なる真空環境に対して製膜した TiN 膜の酸素含有量を比較したものである. 横軸は背景圧力, 縦軸は酸素含有量である. ターゲット-基板間距離 4cm とした. 酸素含有量は超高真空環境 (UHV) では 2%以下で, これは XPS の検出限界以下であった. また, O₂ 環境では 10⁻⁴Pa 以上で顕著な O₂ 混入があり, H₂O 環境では O₂ 環境の場合ほど顕著ではないが 10⁻⁴Pa 以上で 10at.%程度の酸素含有

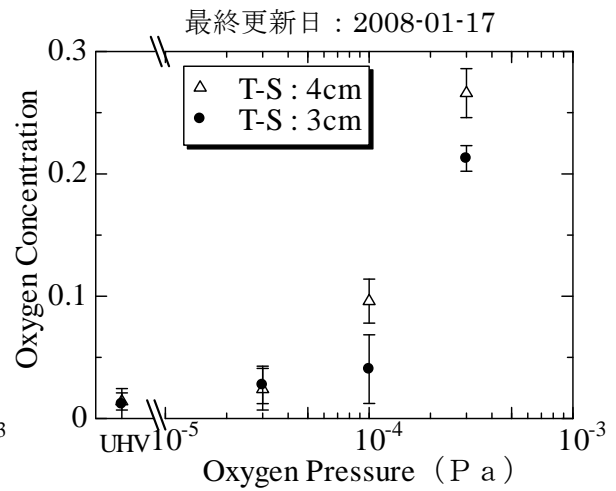


Fig.4 T-S 距離と酸素含有量

が見られた.

Fig.4 はターゲット-基板間距離に対する TiN 膜の酸素含有量を比較したグラフである. 横軸は O₂ 分圧, 縦軸は膜中の酸素含有量である. O₂ 環境においてターゲット-基板間距離は 4cm, 3cm で製膜したものをを用いた. 10⁻⁴Pa 以上の環境ではターゲット-基板間距離 3cm の方がより O₂ 含有量が少なかった. これはターゲット基板間距離が短くなると製膜速度が上がり, 酸化されていない Ti の上に次の Ti が降り積もる割合が増え, その分純粋な Ti が堆積する割合が増えるため, 膜中の O₂ の割合が減ったことが考えられる. なお, ターゲット-基板間距離 3cm, O₂ 導入環境 1×10⁻⁴Pa における製膜速度はおよそ 0.38Å/s であった.

4. まとめ

超高真空装置を用いて, 超高真空環境, O₂ 環境, H₂O 環境で TiN 反応性スパッタ製膜を行い, 膜に取り込まれる O₂ 量を比較した. O₂ 環境において, ターゲット基板間距離を短くすると酸素混入が少なくなること, また, O₂ 環境, H₂O 環境ともに 10⁻⁴Pa 台の圧力で, 10at.%程度の酸素混入があり, 高純度の窒化物を製膜する際に超高真空環境が必須であることが分かった.