

高周波希ガスプラズマのスパッタリング現象の研究

増 井 寛 二

電気情報工学科

(1998年8月26日受理)

On the Behavior of the Sputtering using Various Kinds of Rare Gases under Radio-Frequency Plasma.

Kanji MASUI

Department of Electrical and Computer Engineering

(Received August 26, 1998)

Conventional RF-sputtering are normally used Ar atom as for the working gas. In this study, various kinds of rare gases (He, Ne, Ar, Kr and Xe) under radio-frequency plasma of 13.56MHz are used as for working gas of sputtering to discuss the conditions of sputtering-yield, plasma stability and self-bias potential. Moreover, the appearance of the sputtered copper films on to the glass surface were observed with scanning electron microscope.

Results obtained are as follows;

- (1) The sputtering yield of Xe gas in RF-plasma is 16 times larger than that of Ar gas.
- (2) The stability of the RF-plasma were in order of Xe>Kr>Ar>Ne>He under the 50-150W radio-frequent power source.
- (3) The self-bias potential of the rare gases increase with increase of atomic number and decrease of ionization potential except for the case of Xe. Xenon gas shows lower self-bias potential than that of Ar gas under the RF-plasma conditions.
- (4) The appearance of sputter-deposited Cu-film onto glass substrate shows most metallic luster and tight adhesion in the case of Xe plasma comparing with those of other rare-gases.

1. はじめに

ある適当な運動エネルギーを持った原子、イオン、分子などが固体表面に衝突すると、固体内部で原子-原子衝突(侵入原子と固体を形成している原子、あるいは固体を形成している原子同士)が起こり、固体内の原子がさまざまな方向に動かされる。その中には飛び込んで来たのと逆方向に、外部に向かって飛び出す原子がある。この現象をスパッタリングと呼ぶ。一般的な定義としては、加速された粒子が固体表面に衝突した時、運動量の交換によって固体を構成する原子が空間に放出される現象を言う。このスパッタリングはGrove^[1]により(1852年)発見されて以来、エレクトロニクス分野などで広く利用されるようになり、薄膜作成の重要な技術の1つに

なっている。スパッタリング現象の公式化に初めて取り組んだのはStarkで^[2]、熱スパイクといわれるマイクロ局所加熱(hot spotモデル)と原子間多体衝突の両方を考慮したモデルを提示している。その後局所加熱モデルに適合しない実験結果が多く出され、現在ではイオン衝突による原子の反跳によるという説が定説になっている^[3]。我々もこの説に従って、希ガス種の変化に対応したスパッタ効率の影響を詳しく調べた。

このスパッタリング現象を議論する上で重要な量としてスパッタ効率がある。これはある物質のターゲット面に n_s 個の粒子が衝突して、 n_e 個の原子が飛び出したとする。この時

$$S = n_s / n_e$$

で表されるSをその物質のスパッタ効率と定義する。スパッタ効率に関しては、Stuartら^[3]による研究が代表的である。彼らはエネルギーの決まったイオン (He^+ , Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) をいろいろな物質に衝突させ、物質によるスパッタ効率の違いと結合エネルギーの関係を考察した。ただ彼らの研究の目的は希ガスのエネルギーの低い時点でのスパッタ効率のしきい値を考察することであり、我々の目的(高効率で優れた薄膜のスパッタ)とは基本的に異なっている。本研究では、高効率で優れた薄膜形成スパッタ法の確立のため、希ガス (He , Ne , Ar , Kr , Xe) を変えてスパッタ条件を種々検討した。特に

- (1) 希ガスの種類により、スパッタ効率がどのように変化するか。
- (2) 希ガスの種類により、RFプラズマの安定性がどのように変化するか。すなわち希ガスプラズマの安定性が、イオン化ポテンシャルと高周波バイアスポテンシャルとどう関係するか。
- (3) 希ガスの種類による、RFプラズマ出力と自己バイアス電圧の変化。
- (4) 希ガスの種類による、スパッタ金属銅薄膜の表面構造組織

を中心にして調べた。

その結果、Xeガスが著しくプラズマ安定性に優れ、同時に優れたスパッタ効率(=高速度製膜と直接関連する)を示すことを見出した。またXeガスによるスパッタ膜が非常に均質であり、かつ鏡面薄膜を形成することを新たに見いだしたのでここに報告する。

2. 実験方法

実験装置として日本真空技術製高周波スパッタ装置を用いた。また真空ポンプシステムは、今後希ガス回収システムを作る目的で、アルバック社製超高真空クライオポンプ(CRYO-U6)を用いた。真空圧測定は電離真空計とバロトロン絶対圧真空計を併用して行った。

スパッタ効率測定法としては本実験では、高純度金属銅(99.99%;重量298.56g)の直径60mm ϕ 多結晶ターゲットを作製し、その質量減少から計算した。

銅析出用基板としては、スライドガラス(パイレックス; 26mm \times 76mm)を用いた。銅薄膜形成後、目視による変色、むら、はがれなどを調べ、そのあと表面構造組織をSEM観察で行った。

希ガスはすべて純度99.99%のものを液体窒素で脱水し、圧力と流量を一定に制御しながらスパッタガスとして使用した。

3. 実験結果ならびに考察

3-1. スパッタ効率測定

3-1-1. 希ガス圧力のスパッタ効率に及ぼす影響

図1に電極間距離33mm, RF出力150W一定として、希ガス圧力とターゲットの質量減少速度(=スパッタ効率)をまとめた。原子番号の大きい希ガスほど低圧力で大きなスパッタ効率をもつこと、ならびに原子番号の大きい希ガスほど、同一圧力では高いスパッタ効率をもつことが明らかである。またボイル・シャルルの法則より、

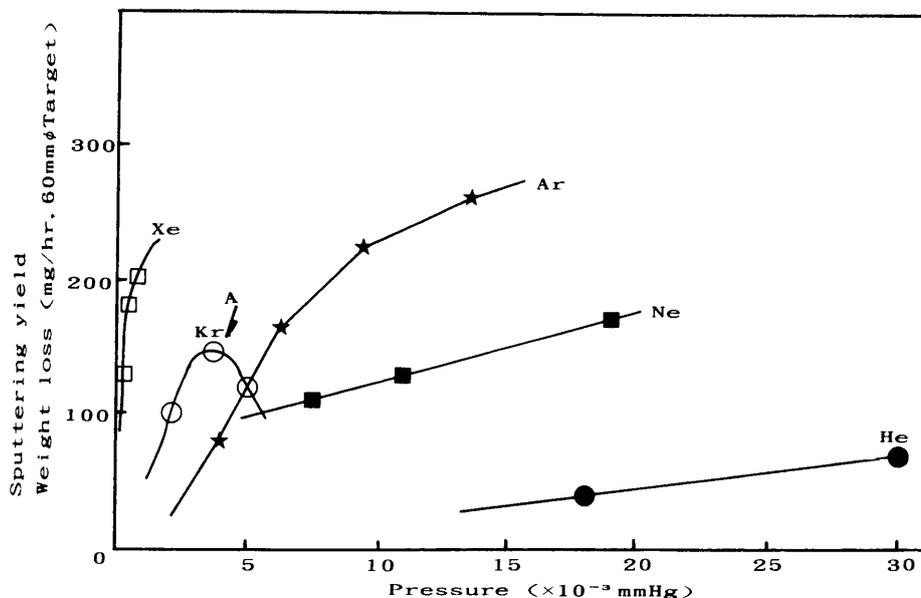


Fig. 1 Relationship between pressure of the various kinds of rare-gases and weight loss of Cu-target for 1hr sputter showing the sputtering yield under RF-plasma of 13.56MHz

単位体積当たりの希ガス原子の数は圧力に比例すると考えてよい。そこで質量減少量 (=スパッタ効率) が一定の場合の、各希ガスのターゲットへの衝突頻度を直接比較してみると、 $\text{He}:\text{Ne}:\text{Ar}:\text{Kr}:\text{Xe} \approx 500:80:50:20:3$ となる。このことは通常使われるスパッタガスのArに比べ、Xeは約16倍以上のスパッタ効率を持つことを示している。それに対しKrの場合、それは2.5倍に過ぎない。

希ガスの運動エネルギーはもちろんその質量に比例する。そこで各希ガス質量Mを直接比較してみると、 $\text{He}:\text{Ne}:\text{Ar}:\text{Kr}:\text{Xe} \approx 1:5:10:21:34$ である。このことは通常のスパッタガスとして使われるArの質量を1とすれば、Xeは約3倍程度の(Krでは2倍)運動エネルギーを持つに過ぎない。従ってXeの高いスパッタ効率は、その質量が大きいためにそのイオン化率が大きくなり、全体的にRFバイアス電圧により加速されるXeガスイオン量の増加が関係していると思われる。すなわちターゲット面に衝突するXeガスの総運動エネルギーの増加が原因であることを示唆している。

次にスパッタ効率を同じ希ガスで比較した場合、圧力の増加とともにほぼ直線的にスパッタ効率が増加することが分かる。これは圧力の増加が、ターゲットに衝突する希ガスの数に直接比例するためである。ただしKrのみは矢印Aで示すように、高圧力側でスパッタ効率が減少する特異な挙動を示す(Kr異常)。

3-1-2. RF出力のスパッタ効率に及ぼす影響

図2に、RF出力とターゲットの質量減少量 (=スパッタ効率) の関係をまとめて示す。圧力一定の条件下、いずれの希ガスも質量減少量 (=スパッタ効率) はRF出力と直線的な比例関係を持っている。既に記述した様に^[4]、RF出力はプラズマ中での放電ガスのピーク電圧 (V_{p-p}) に直接関係する量である。従ってRF出力は希ガスの加速電圧を決定する因子の1つであり、従来よく知られているスパッタ析出膜の厚さがRF出力に比例するという事実と密接に関連している。

3-2. 希ガスのプラズマ安定性の測定

従来各種のスパッタ法において、スパッタガスの圧力が低い(高真空)ほど性質の優れた均質な析出膜ができることがよく知られている^[5]。逆にスパッタガスの圧力が高いと、析出原子の散乱が多くなることと、不純物ガス原子の混入が増えるため膜質は劣化する。そのため、高真空でもプラズマを安定に保持できるRFスパッタ法が注目される一因となっている。これまでは、RF電界

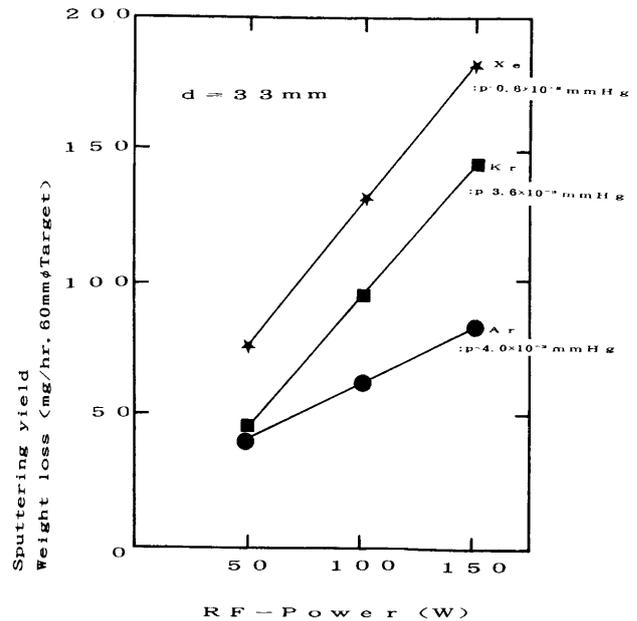


Fig. 2 Relationship between RF-power and weight loss of Cu-target for 1hr sputtering under the rare-gases of Ar, Kr and Xe

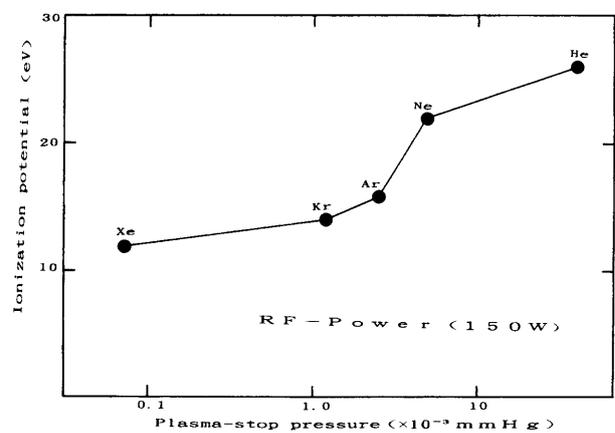


Fig. 3 Relationship between ionization potential of the various kinds of rare-gases and plasma-stop pressure under RF-plasma of 13.56MHz

下での電子の高速往復運動によるガスのイオン化率の増加で、RFプラズマの安定性が説明されている。それに対しここでは希ガスの種類によるプラズマの安定性を、放電プラズマの持続と希ガスの圧力との関係から検討した。実験方法としては、一定のプラズマ条件において希ガスの圧力を徐々に低下させ、プラズマの停止圧力 (break-down stop pressure) を測定した。当然プラズマが安定なほど、プラズマ停止圧力が低くなる。プラズマの安定性はガスのイオン化と密接に関連しているのを考慮して、希ガスのイオン化ポテンシャル (I_p ; eV) とプラズマ停止圧力の関係を図3にまとめた。希ガスのイオン化ポテンシャルが低下すると、ほぼ連続的にプラズマ停止圧力が減少する。すなわち希ガスのイオン化ポテ

ンシャルが低いほどプラズマの安定性が大きいこと、またその結果として $He < Ne < Ar < Kr < Xe$ の順に、低圧力でも放電プラズマが安定に持続することがわかった。放電プラズマが持続する条件としては、有名な放電持続条件の関係を満足する必要がある。

$$\gamma \{ \ln(\alpha d) - 1 \} \geq 1$$

ここで γ は2次電子放出確率、 α は電子の衝突による電離確率、 d は電極間距離である。この内 α はイオン化ポテンシャル I_p と直接関係する因子であり、 I_p は密接に放電持続と関連していることが示される。

3-3. 希ガスRFプラズマのバイアスポテンシャル測定

高周波放電におけるプラズマは、図4に示すように電極に対し負の電位が発生する。これは次の2つの理由により発生する。1つはプラズマ中で陽イオンと電子の移動度が大きく異なることに起因する。すなわち電極に正電荷が印加される半周期では大きい電子電流が流れ込む

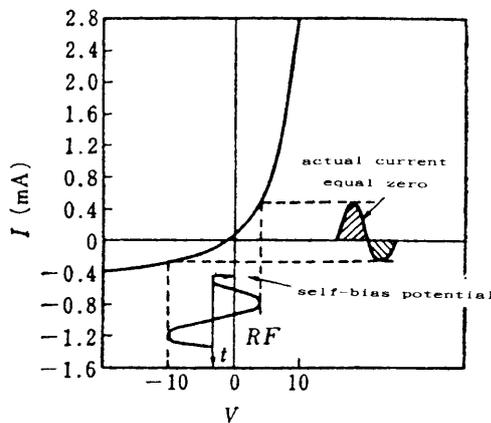


Fig. 4 Generation of self-bias potential in RF-plasma

のに対して、負電圧が印加される半周期においては電極に流れこむイオン電流は少ない。電極は直流的に浮遊状態にあるから、定常状態においては図4に示すように電極は負電位にバイアスされた形になり、正味の電流はゼロになる。この負電位を自己バイアス電位と呼ぶ。もう1つは2つの電極、ターゲット面積と周囲の電極面積とが大きく異なることに起因する。ターゲット面積 (60mm ϕ) と周囲の接地電極面積はおよそ100倍の違いがある。この違いがターゲットにおける負のバイアス電位をもたらす。2つともその原因は、プラズマ中での陽イオンと電子の移動度の大きな違いによる。希ガス陽イオンの移動度は $\mu_+ = Ze \lambda_+ / m_+ v_+$ で示される。ここで Z = イオン価数、 e = 電荷、 λ_+ = 平均自由行程、 m_+ = 質量、 v_+ = 併進運動速度である。従って当然希ガスの種類によりその移動度は大きく異なっており、質量の大きな希ガスほど移動度が小さい。実測値の報告例 (0°C, 1mmHg⁽⁶⁾) を次に示す。He : $8 \times 10^3 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$, Ne : $3.3 \times 10^3 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$, Ar : $1.2 \times 10^3 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$, Kr : $0.69 \times 10^3 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$, Xe : $0.44 \times 10^3 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であり、電子 ($\mu_{e^-} : 10^6 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$) のそれは1000倍以上である。希ガスの移動度をそれぞれ比較してみると He : Ne : Ar : Kr : Xe \approx 18 : 8 : 3 : 2 : 1 である。このことは通常使われるスパッタガスの Ar に比べ、Xe は約 1/3 の移動度を、Kr では 2/3 の移動度であることを示している。RF プラズマの場合、ターゲットに対して負のバイアス電位をもたらす原因は、プラズマ中での陽イオンと電子の移動度の違いによるから、希ガスの移動度が小さいほど大きな負バイアスをもたらす。

自己バイアス電圧の測定結果を図5にまとめて示す。希ガスのイオン化ポテンシャルが低く原子番号が大きいほど、自己バイアス電位は $He < Ne < Ar < Kr$ の順に増加する。しかしながらXeガスのみは、自己バイアス値

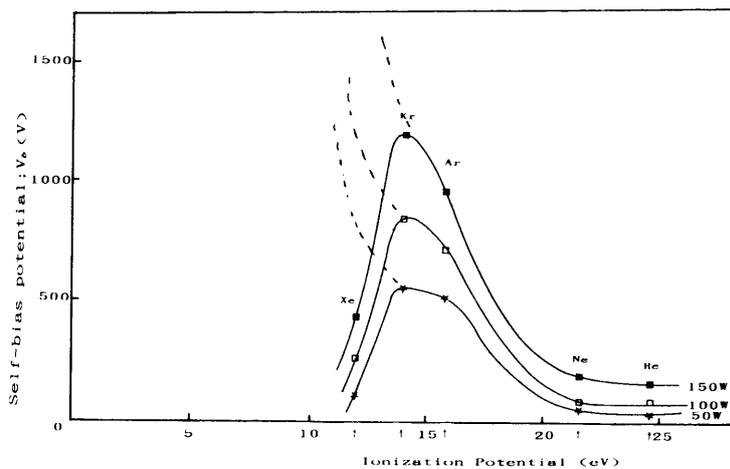


Fig. 5 Relationship between ionization potential of the various kinds of rare-gases and self-bias potential

Table 1 Appearance of sputtered Cu-films

Rare-Gas Species	Pressure ($\times 10^{-3}$ mmHg)	RF-Power (W)	Appearance	Remark	Adhesion	Orientation (X-ray)
He	18	150	white $\times\times$	blister	$\times\times\times$	none
	30	150	white $\times\times$	blister	$\times\times\times$	none
Ne	11	150	white \times	blister	\times	none
	19	150	white \times	blister	$\times\times$	none
Ar	6.7	150	luster $\circ\circ$	mirror	$\circ\circ$	none
	9.4	150	luster $\circ\circ$	mirror	\circ	none
Kr	2.2	150	luster \circ	blister	\times	none
	3.6	150	luster \circ	blister	$\times\times$	none
Xe	0.4	150	luster $\circ\circ\circ$	mirror	$\circ\circ\circ$	strong(111)
	0.6	150	luster $\circ\circ\circ$	mirror	$\circ\circ\circ$	strong(111)

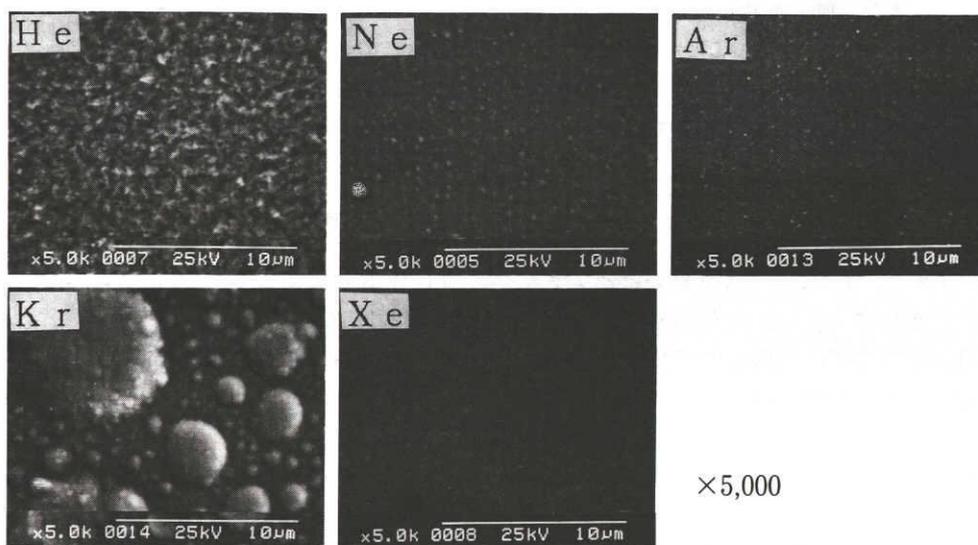


Fig. 6 Scanning electron micrographs of the surface of RF-sputtered copper film on the glass substrate

が理論的予測 (図5の点線) に反して逆に急激に低下する (Xe異常)。スパッタリング現象においては、この負バイアスがターゲットのスパッタ (たたき出し) 効率を決める重要な要因と考えられており、今回の実験結果 (Xeの大きなスパッタ効率と小さな自己バイアス電圧) を説明できない。これに対しては、次の2つの理由で説明が可能である。1つはXeのイオン化ポテンシャルが小さいことにより気体のイオン化率の増大がもたらされ、それにより入射イオン (impinged ion-atom) 数が増加することによるスパッタ量の増加である。もう1つは、Xe気体圧力の減少に比例する平均自由行程の増大が、一個一個の入射イオンの併進運動エネルギーを増大させることによる、スパッタ量の増加である。恐らくこの両者の効果が相まって、Xeガスが著しく大きいスパッタ効率を示すものと考えられる。

3-4. 希ガスRFプラズマスパッタにより作製した銅薄膜の表面観察

表1に、様々な条件で作製した、スパッタ銅薄膜の表面状態と結晶配向、ならびにガラス基板との密着性について得られた結果を示す。また図6に、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果をまとめて示す。Heガスの場合、表面は白濁しむらが認められる。明らかに銅の結晶構造の状態は粗く大きい。Neの場合もHeに似ているが、表面は白濁が減少しむらも少ない。銅の結晶構造の状態はHeに比べかなり細かい。Arの場合は金属光沢があり、鏡面である。膜面の密着も優れている。Krの場合は金属光沢で鏡面であるが、膜面にふくれが発生しており密着も良好でない。Xeの場合は最も金属光沢があり、スパッタ条件にかかわらず完全鏡面でむらも一切認められない。膜面の密着性も大変優れており、カミソリの刃で

もはがすことができなかつた。X線回折では非常に強い(111)面配向が見られる。SEM観察でも、明らかに銅の結晶構造は非常に微細で、平滑性が顕著である。

4. 結論

本研究は、高効率で優れた薄膜形成スパッタをするため、希ガスの種類(He, Ne, Ar, Kr, Xe)を変えて種々検討した。特に希ガスの種類によるスパッタ効率の変化、希ガスの種類によるRFプラズマの安定性の変化、希ガスの種類によるRFプラズマ出力と自己バイアス電圧の変化、および希ガスの種類によるスパッタ金属銅薄膜の表面構造組織を中心にして調べた。

得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) 原子番号の大きい希ガスほど低圧力で大きなスパッタ効率をもつこと、また、原子番号の大きい希ガスほど同一圧力では高いスパッタ効率をもつことが明らかになった。特にXeは通常スパッタに使われているArに比べ、約16倍以上のスパッタ効率を持つことがわかった。

次にスパッタ効率を同じ希ガスで比較した場合、圧力の増加とともにほぼ直線的にスパッタ効率が増加することが分かった。

(2) 希ガスのイオン化ポテンシャルが低いほどプラズマの安定性が大きいこと、またその結果として $He < Ne < Ar < Kr < Xe$ の順に、低圧力でも放電プラズマが安定に持続することが認められた。

(3) 希ガスのイオン化ポテンシャルが低く原子番号が大きいほど、自己バイアス電位は $He < Ne < Ar < Kr$ の順に増加するが、Xeガスのみは自己バイアス値が逆に急激に低下する(Xe異常)。これは1つはXeのイオン化ポテンシャルが小さいのでそのイオン化率が增大することによるスパッタ量の増加であり、もう1つは、Xe

気体圧力の減少により、入射イオンの併進運動エネルギーが増大し、スパッタ量が増加することによる。この両者の効果により、Xeガスが著しく大きいスパッタ効率を示すものと考えられる。

(4) 希ガスRFプラズマスパッタにより作製した銅薄膜の表面観察、結晶配向ならびにガラス基板との密着性、走査電子顕微鏡(SEM)観察の結果、He, Neガスの場合、表面は白濁しむらが認められる。また銅の結晶構造の状態は粗く大きい。Arの場合は金属光沢があり、鏡面である。膜面の密着も優れている。Krの場合は金属光沢で鏡面であるが、膜面にふくれが発生しており密着も良好でない。Xeの場合は最も金属光沢があり、完全鏡面でむらも認められない。膜面の密着性も大変優れている。SEM観察でも、Xeの場合銅薄膜の結晶構造は非常に微細で、平滑である。

謝辞；この研究は、本学電気情報工学科学生片山直貴君の熱心な協力により、進めることができた。ここに厚く感謝をします。

5. 参考文献

- [1] W.R.Grove; Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142(1852)p87
- [2] J.Stark; Z. Electrochem.; 14(1908)p752
- [3] R.V.Stuart and G.K.Wehner; J. Appl. Phys., 33(1962)p2345
- [4] 増井寛二, 近藤邦明; 名古屋工業大学学報, 49(1997)p151
- [5] 小沼光晴; 「プラズマと成膜の基礎」, 日刊工業新聞社, (1986)p125
- [6] 八田吉典; 「気体放電」, 近代科学社, (1960)p87