

物理的气相蒸着法におけるプラズマ特性と膜物性に関する研究

沖村, 邦雄

<https://doi.org/10.11501/3106943>

出版情報 : 九州大学, 1995, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :



第4章 RFマグネトロンスパッタリングのプラズマ診断

4.1 諸 言

工業用の高周波である13.56MHz(Radio Frequency: RF)を印加する放電(以後RF放電と呼ぶ)は、プラズマCVD法およびスパッタリング法を中心に最も広く利用されている。RF放電においては、電子のプラズマ周波数は電源周波数の13.56MHzより大きいが、イオンのプラズマ周波数は電源周波数よりも小さくなる。したがって、イオンは印加電界の変化に追従できないために、直流放電のように電極からの二次電子の放出即ち γ 効果は寄与しない。電子に関しても電極間走行時間が印加電界の反転時間に比べて同程度以上となり、電極間で電子捕捉の影響が現れる。RF放電の維持は、電極前面のシース端が振動することによって、その近傍の電子が弾き飛ばされる振動シース加速によって成されている[1][2]。このようなシースの振動は、電源周波に追従できないイオンが電極間に静止しているのに対して電子は半周期毎に瞬時陽極へ拡散するために生じる。

RF放電によるスパッタリング法は、2つの大きな利点からスパッタリング装置の主流となっている[3][4]。利点の第一としてターゲットは電子とイオンで交互に衝撃されるためにイオンによる帯電がなく絶縁物ターゲットでもスパッタできる事がある[5]。第二に、DC放電に比べ、1~2桁低い0.1~1mTorrの圧力で放電を維持できることが挙げられる。一般に、成膜速度は通常の領域(0.1~10mTorr)では低圧になるほど大きくなるため生産性が向上する。また本論文においても第5章で明らかにされるように、低圧でのスパッタリングは薄膜の膜質向上に寄与することも期待できる。

永久磁石を有するマグネatronカソードを備えたRFマグネトロンスパッタリング法は、上述の利点を更に増長させることができるために、近年盛んに用いられている[6]。この方法では、磁界の効果によってより高温、高密度のプラズマが生成され、高速かつ良質な成膜が可能になると期待されている。こういった磁界の効果については、長い歴史を持つ核融合に関する研究を中心に明らかにされているところであり[7]、またプロセス用プラズマについても主に希ガスをを用いて調べられている[8]。しかしながら、膜質との関連を明白にすることを目的として、実際に薄膜生産に利用されているような放電系に対して総合的にプラズマ診断を行った例は見当たらない。

本章では、光学材料、誘電材料や装飾材料等への応用に資する TiO_2 薄膜の作成

を目的として製作されたRFマグネトロンスパッタリング装置を対象として、第2章で述べた方法を用いてプラズマ診断を行った結果を示す。診断は、 TiO_2 作成時と同じ条件を選定して行い、第5章で示す膜質との相関を考察できるようにしている。第2節で実験装置について述べ、第3節で結果と考察を示している。第4節は結言である。

4.2 実験方法

使用したRFマグネトロンスパッタリング装置は図4-1に示すような構造である。ターゲットには純度99.99%のTiを使用した。ターゲットの周囲は、ターゲット支持およびスパッタに伴う異常放電防止のためにカソードシールドでおおわれている。このため、ターゲット面はカソードシールド面より5mm上方に位置することになる。下部電極は直径110mmで接地されている。薄膜作成はこの下部電極上に置いた基板に行うことになるので、今後基板電極と呼ぶこととする。ターゲットと基板電極の距離は25mmから55mmの範囲で可変であるが、本研究では35mm一定とした。したがって、カソードシールド面から基板電極までの距離は30mmである。チャンバーはステンレス製であり、内径260mmである。チャンバーの排気は、側面からコンダクタンスのよい内径100mmの配管を通して、500l/secの排気速度をもつターボ分子ポンプによって行った。到達真空度は 10^{-8} Torr台に達するが、今回の実験は、 5×10^{-7} Torrをベース真空度として行った。チャンバーには、電極間を見渡すことができる有効径108mmの合成石英窓を対向して設置した。この光学窓により電極間の全空間に渡って光学測定が可能である。また、電極から光学窓までの距離を150mmと長くして窓への膜堆積が抑制されるように配慮している。

TiO_2 薄膜は、 O_2 を導入して反応性スパッタリングを行うことによって作成される。したがって、スパッタリングガスであるArと共に O_2 を導入して放電を起こした。実験は、Arと O_2 の流量をそれぞれ50sccmと3sccm一定に保ったままで、チャンバー内の全圧のみを変化させた。これらの流量は、 TiO_2 薄膜作成・評価の予備実験に基づいて、ある程度結晶性のよい TiO_2 薄膜を作成できる条件として設定した値である。一般に、酸化膜作成において O_2 の流量は膜質に大きく影響することが指摘されている[9]ところであるが、実験のパラメータに流量を加えるとプラズマ診断結果と膜質との相関に流量が関与することとなって、明確な結論を引き出せない可能性が高い。またRF電力は200W一定とした。RF電力はTiのスパッタレートおよびプラズマパ

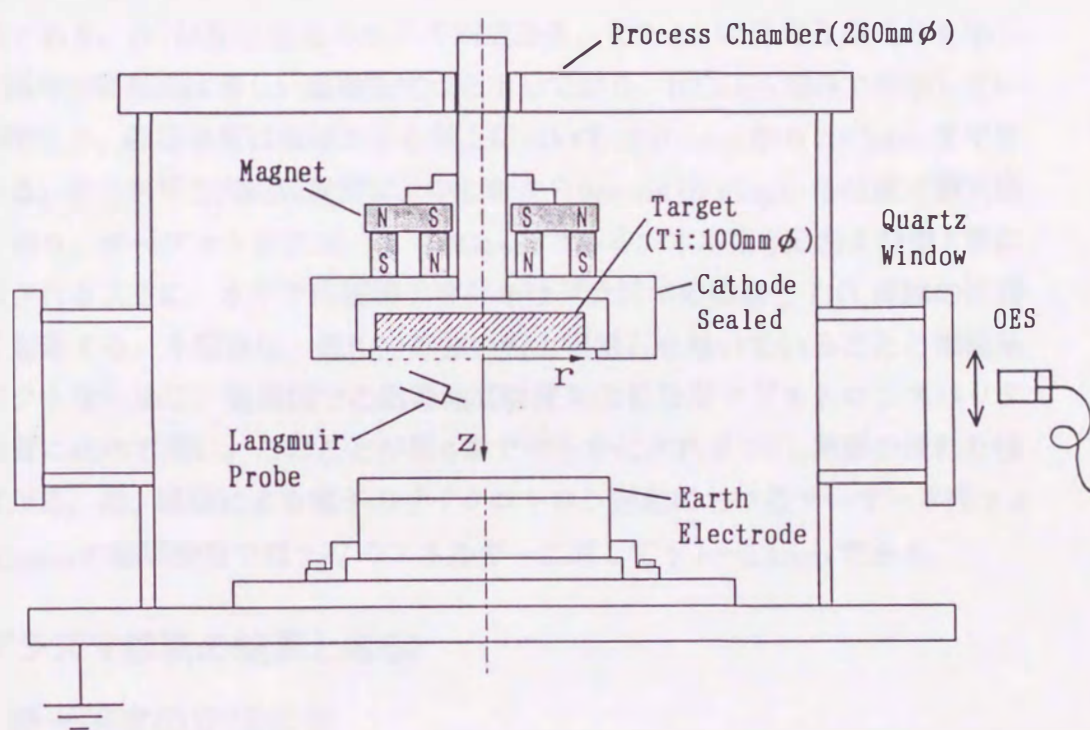


図 4-1 RFマグネトロンスパッタリング装置。電極間隔は25~55mmの範囲で可変であるが、本研究では35mm一定とした。石英製の光学窓(108mm ϕ ×3)およびプローブ測定用ポート(3カ所)を有している。プラズマ診断の座標系は図中のように r および z を定義した。

ラメータに大きく影響する。薄膜作成・評価の予備実験を行ったところ、RF電力が150~200Wとなると全圧に依存して良質の TiO_2 膜が作成できるのに対し、100W程度では全圧によらず良質な膜は作成できなかった。つまり、 TiO_2 薄膜との相関を研究する立場からはRF電力を200Wとして全圧を変化させることが最も効率的なアプローチと考えられる。全圧は、ターボ分子ポンプ開口のバタフライバルブの開度を調整することによって設定した。実験を行った全圧は2mTorr、6mTorr、20mTorr、200mTorrの4種類である。

本装置の永久磁石が作る磁場強度を図4-2に示す。永久磁石は希土類磁石であり11,000Gaussの磁化力を有する。図4-2は磁気モーメント法を適用して数値計算によって得た値であり、(b)は磁場強度の水平方向成分を、また(c)は垂直方向成分を示している。図中の等高線は等しい磁場強度点を示しており、10Gauss刻みで表示している。この図より、磁場強度は電極の中心軸上において230Gaussから20Gaussまで変化している。また水平方向磁場強度は、中心軸から30mm($r=30\text{mm}$)の位置で最大値となっており、ターゲット面において160Gaussである。本章第3節および第5章において示されるように、水平方向磁場強度分布はプラズマの構造と TiO_2 薄膜の性質に大きく影響する。本装置は、磁化力の強い希土類磁石を用いていることと電極系がコンパクトなために、電極間での磁場強度は従来の普及型マグネトロンスパッタリング装置に比べて高い。このことが第6章で明らかにされる TiO_2 薄膜の優れた性質につながる。尚、磁場による電子のサイクロトロン運動におけるラーマー半径 γ_e は、160Gaussの磁場強度では2eVのエネルギーに対して $\gamma_e \sim 0.3\text{mm}$ である。

4.3 プラズマ診断の結果と考察

4.3.1 発光強度の空間分布

発光強度の測定対象としたのはAr(772nm)、Ti(395nm)、 O_2 (337nm)、 O_2^+ (523nm)およびO(777nm)の5種類の発光種である。表4-1にこれらの発光のエネルギー準位を示す[10]。また O_2 の準位図を図4-3に示す[11]。表4-1中には、Ar、Ti、 O_2 、Oの電離エネルギーも併記している。これより、測定対象とした発光種の中でTiは上準位が3.1eVと最も低いのにに対して、 O_2^+ は上準位が18.2eVと最も高い。ArおよびOの発光は、上準位が13.3eVおよび10.7eVと中間のエネルギーである。Arは、 TiO_2 薄膜の成長に直接には寄与しないが、分圧比が最も高く放電維持を担っている。以下、測定結果を示す。

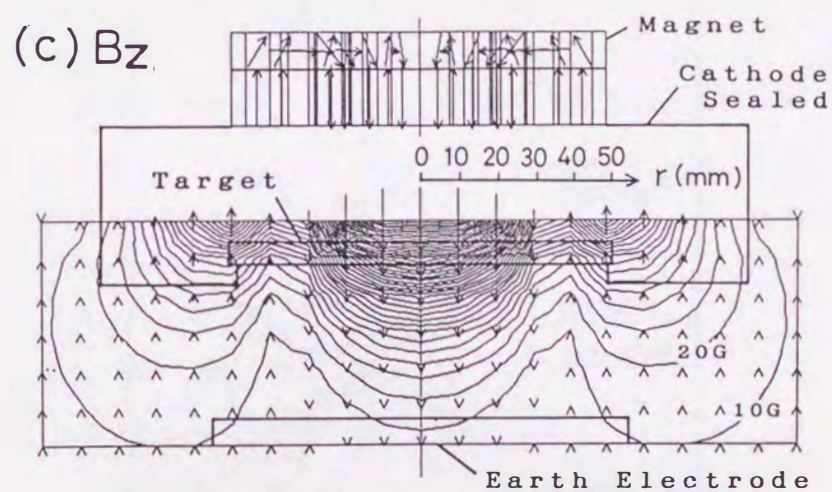
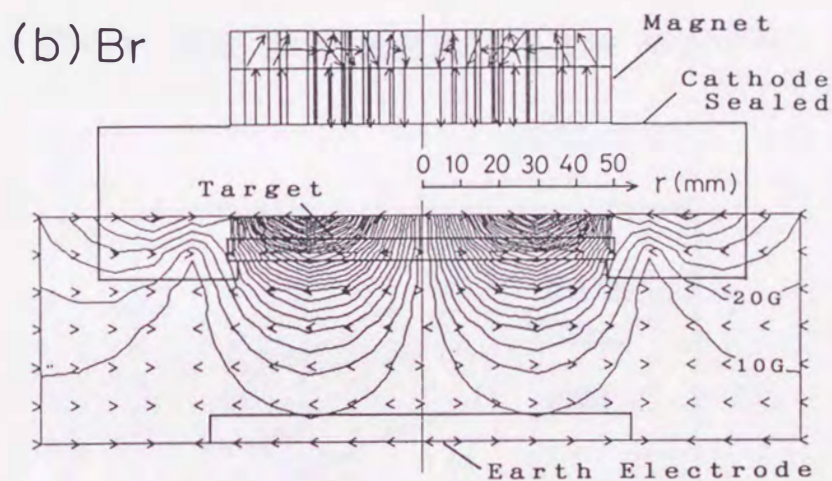
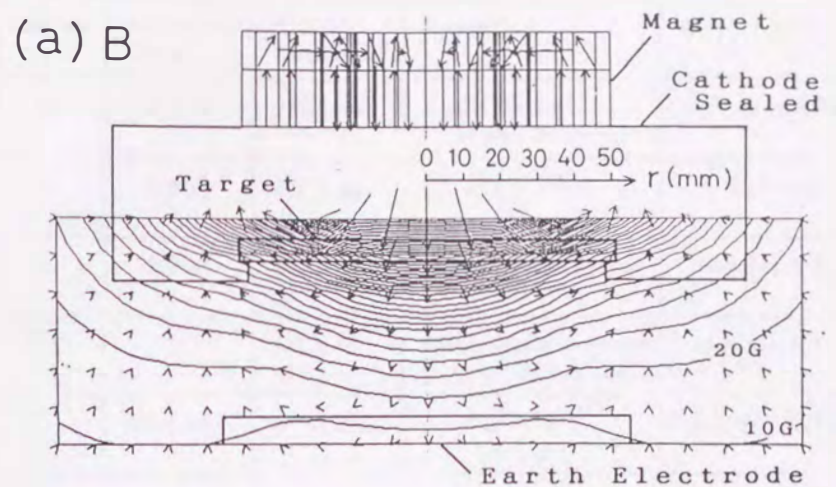


図 4-2 (a) 電極間の磁場強度分布、(b) 水平磁場強度分布、(c) 垂直磁場強度分布
磁気モーメント法による計算結果であり、10Gauss 刻みで等高線を
表示している。永久磁石の磁化力は 11,000Gauss である。

Species	Ionization Energy	Wave Length(nm)	Transition	Ei (eV) - Ek (eV)
A _r	15.8 eV	772.4 nm	$4s[\frac{1}{2}]^{\circ} - 4p'[\frac{1}{2}]$ ($1s_3 - 2p_2$)	11.7 eV - 13.3 eV
T ₁	6.8 eV	394.9 nm	$a^3F - y^3D^{\circ}$	0 eV - 3.1 eV
O ₂	12.2 eV	337.0 nm	Shumann-Runge System $X^3\Sigma_u^- - B^3\Sigma_u^-$	see Fig.4-3
O ₂ ⁺		523.4 nm	First Negative System $a^4\Pi_u - b^4\Sigma_u^-$	see Fig.4-3
O	13.6 eV	777.3 nm	$^5S^{\circ} - ^5P$	9.2 eV - 10.7 eV

表 4-1 測定対象とした発光のエネルギー準位^{[10][11]}

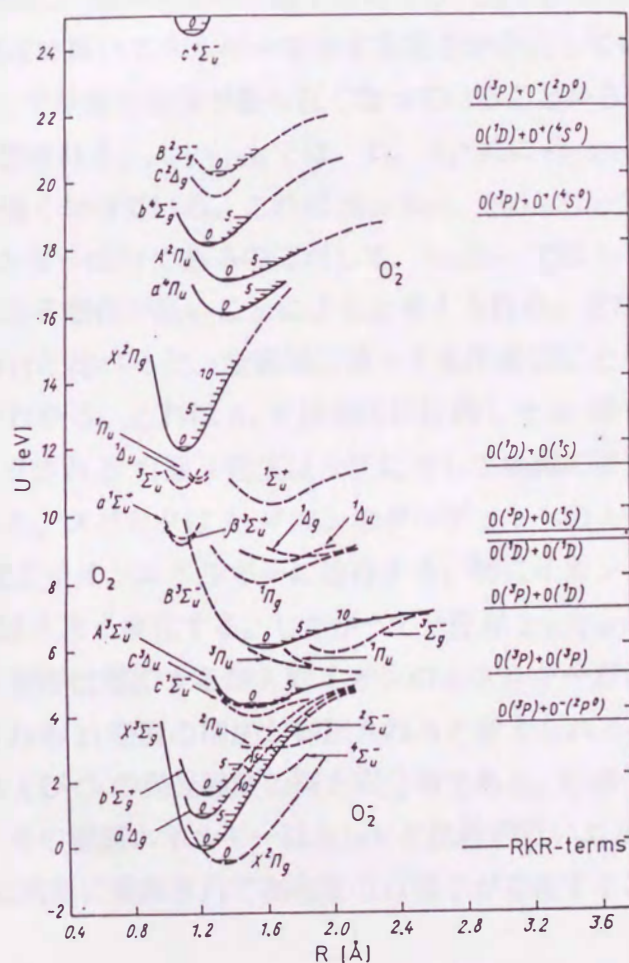


図 4-3 O₂, O₂⁻, O₂⁺のエネルギー準位図^[11]

図4-4、図4-5、図4-6はそれぞれTi、 O_2^+ 、Arの発光強度の径方向分布である。このときカソードシールドからの距離 z を10mmと25mmの2通りに固定している。径方向分布は、2.5節で述べたように、発光の線積分強度をAbel変換して求めた。まず、 $z=10\text{mm}$ の場合、Ti、 O_2^+ 、Arいずれも全圧が20mTorrおよび2mTorrでは発光のピークが $r=28\text{mm}$ にあることがわかる。この位置は4.2節で示したように水平方向の磁場強度が最大となる $r=30\text{mm}$ の点にほぼ対応している。全圧が200mTorrのときには、より平坦なプロファイルになっており、ピークは $r=20\sim 25\text{mm}$ と内側に見られる。これは全圧の増加に伴う衝突の増加によってプラズマが局所的な構造をもたなくなるためである。

次に、 $z=10\text{mm}$ においてTiと O_2^+ の発光を比較すると、Tiの場合2mTorrの発光強度は空間全域に渡って最も低いのに対して、 O_2^+ では $r\geq 15\text{mm}$ の領域では反対に最も高いという特徴的な差異が見出せる[12]。3.5節で述べたように、発光強度はプラズマ中の電子エネルギーに強く依存する。 O_2^+ の発光の上準位は18.2eVとTiに比べて非常に高いために、高エネルギー電子の寄与が大きい。したがって、2mTorrの場合 $r\geq 15\text{mm}$ の領域で高いエネルギーを有する電子が存在していることが示唆される。一方、 $r\leq 15\text{mm}$ では発光強度が最も低くなっていることから、極めて局在化したプラズマ状態が予想される。 $z=25\text{mm}$ では、Ti、 O_2^+ 共に $r\geq 20\text{mm}$ の領域で2mTorrの発光強度が最も強くなっている。これは20mTorr、200mTorrでは電子の大部分が3eV以下の低エネルギー成分であるのに対して、2mTorrでは3eV以上のエネルギーを有する電子の占める割合が高いことによると考えられる。またTiの発光強度分布を図4-6のArの場合と比べると、全領域に渡って全圧変化にともなう発光強度の変化が小さいことがわかる。これはArでは全圧に比例してAr原子密度も変化するのに対して、スパッタされるTi原子密度は全圧に対して単調には変化しないことに起因すると考えられる。スパッタはArイオンのターゲットへの入射によって生じるため、Arイオン密度とイオンエネルギーに依存する。特にイオンエネルギーの変化によってスパッタ率は大きく変化する。したがって全圧が20mTorrから200mTorrに増加すると、イオン密度は増加するが入射イオンのエネルギーが減少するために、結果的にスパッタされるTi密度の増加が抑制されると考えられる。

図4-7は、Oおよび O_2 の発光強度の径方向分布である。O原子は O_2 の解離によって生成されるが、その解離エネルギーは5.1eVと比較的低いエネルギーであるため、 $z=10\text{mm}$ では O_2 は容易に解離されて高密度のO原子が存在すると考えられる。図4-7

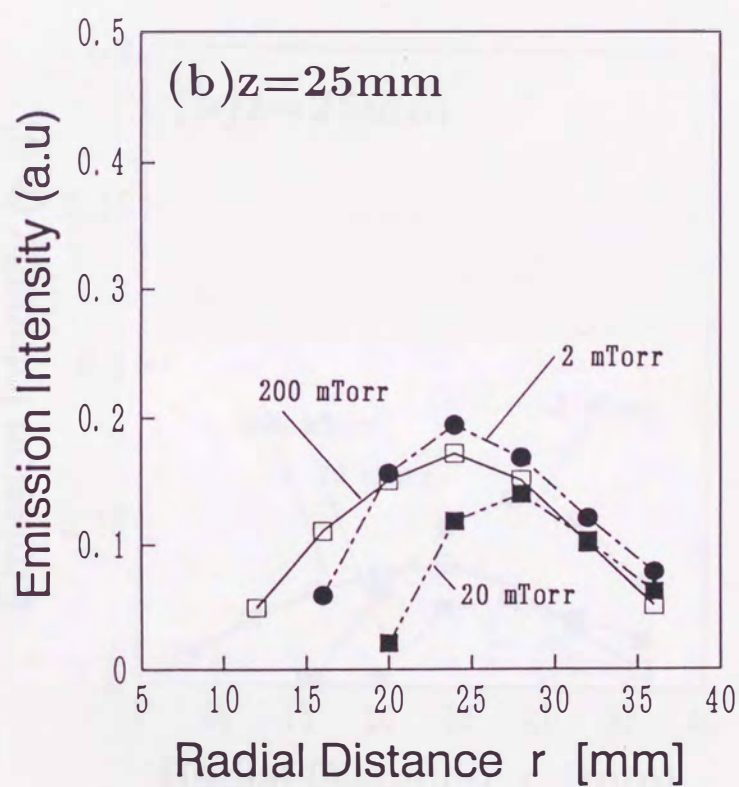
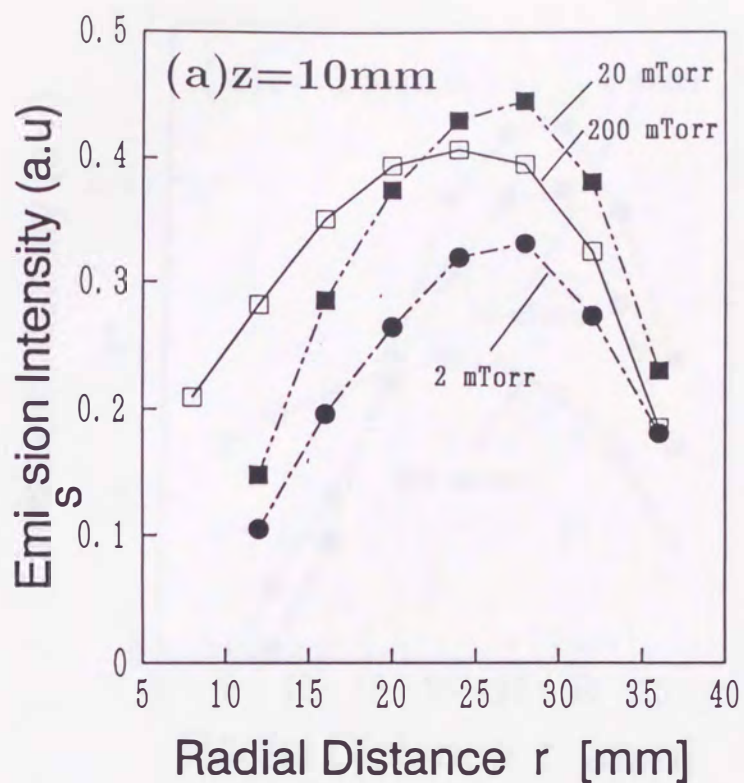


図 4-4 (a) $z=10\text{mm}$ および (b) $z=25\text{mm}$ における Ti(395nm) の発光強度の径方向分布。発光強度の線積分強度から Abel 変換によって求められた。

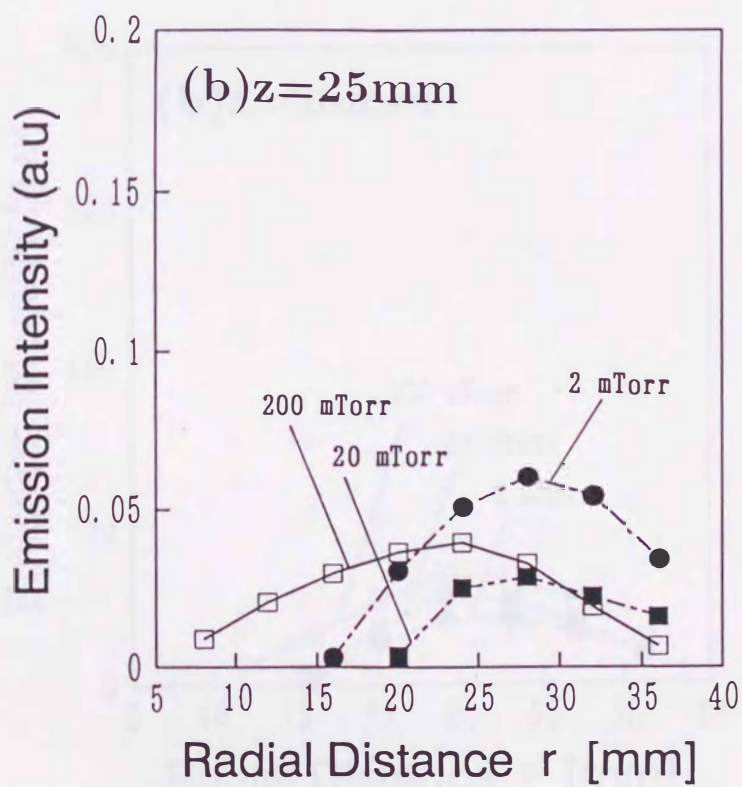
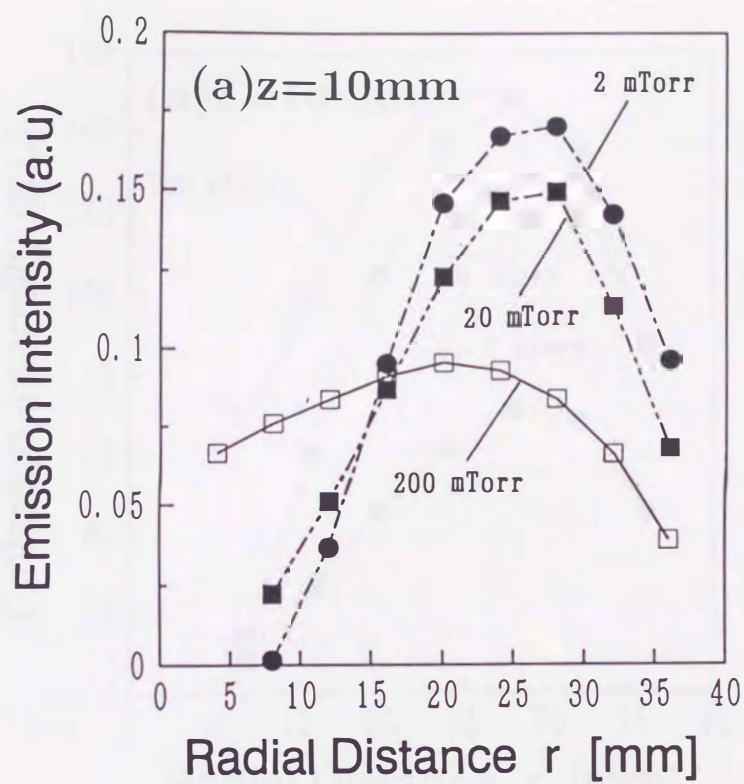


図 4-5 (a) $z=10\text{mm}$ および (b) $z=25\text{mm}$ における $\text{O}_2^+(523\text{nm})$ の発光強度の径方向分布。

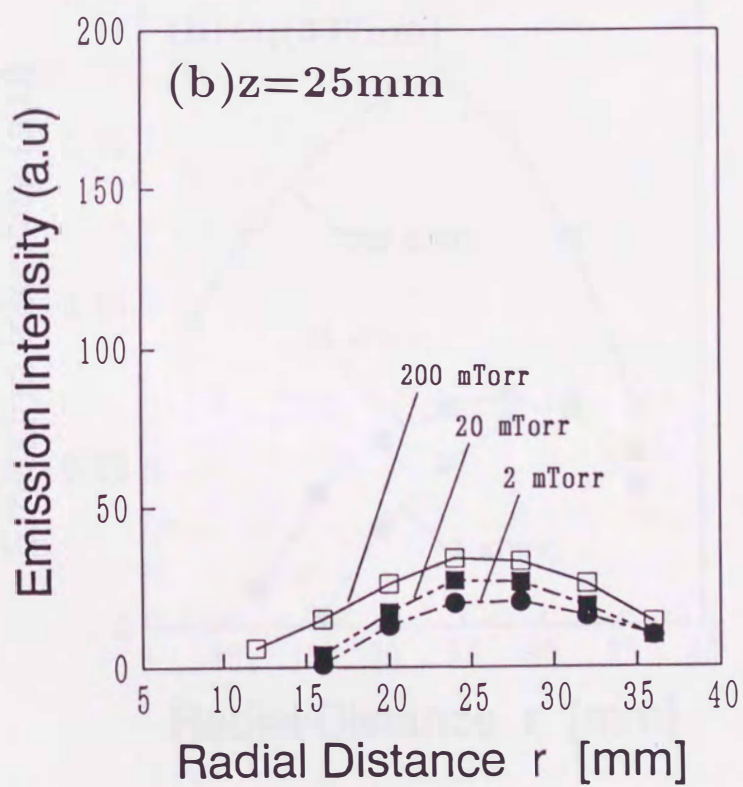
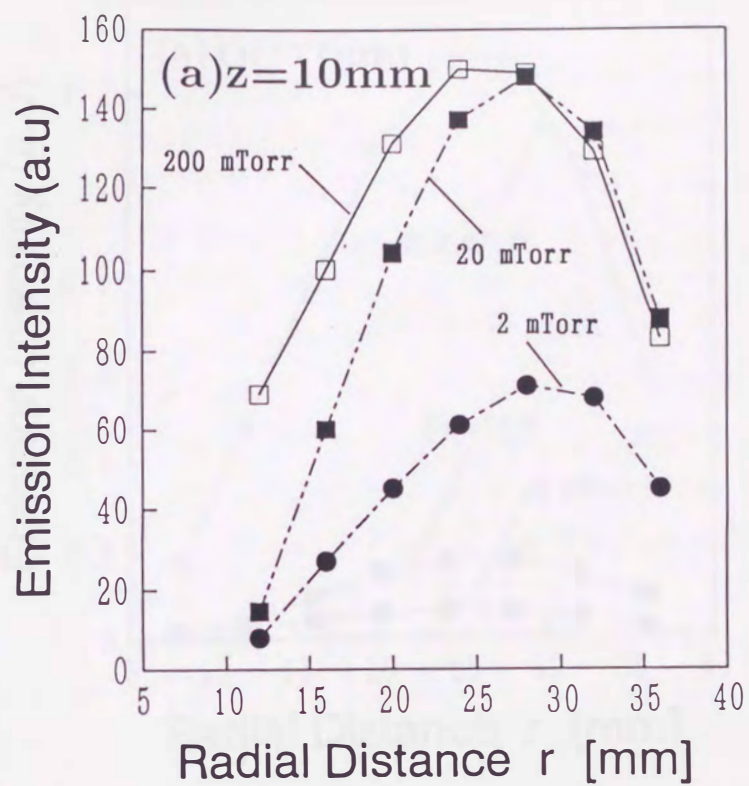


図 4-6 (a) $z=10\text{mm}$ および (b) $z=25\text{mm}$ における Ar(772nm) の発光強度の径方向分布。

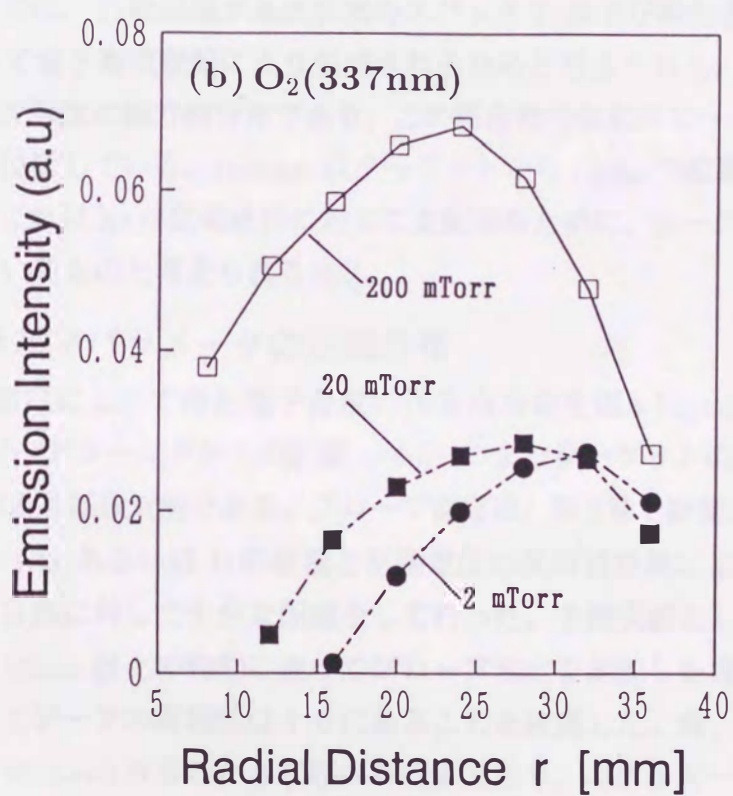
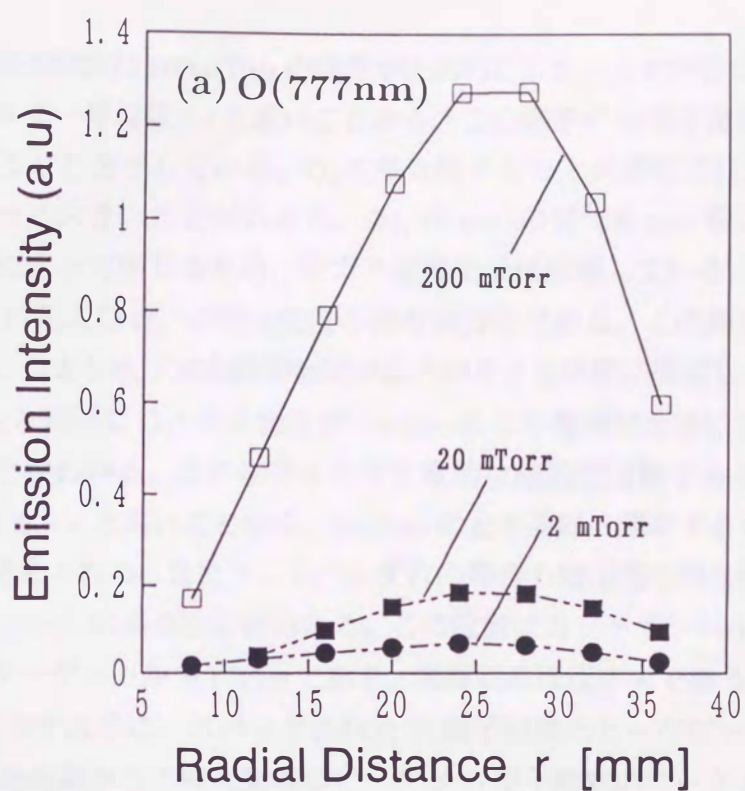


図 4-7 $z=10\text{mm}$ における (a)O(777nm) および (b)O₂(337nm) の発光強度の径方向分布。

より O 原子の発光強度は 200mTorr の場合が圧倒的に大きいことがわかる。O(777nm) の発光のエネルギー準位は Ar と近いことから、この結果は O 原子密度が全圧の上昇と共に増加することを示している。O₂ の発光強度も O と同様に全圧 200mTorr の場合が全域に渡って大きいことがわかる。O₂(337nm) の発光も 6eV 程度の比較的低エネルギー電子によって生じるため、母ガス密度をほぼ反映している。

図 4-8 は、Ti および O₂⁺ の発光強度の軸方向分布である。この測定では径方向距離は $r=30\text{mm}$ 、つまり水平方向磁場強度が最大値をとる位置に固定している。この結果より、図 4-5 と同様に O₂⁺ では全圧が 2mTorr のとき電極間全域に渡って発光強度が最も高いことがわかる。この結果のみで定量的な議論は困難であるが、O₂ の電離エネルギーが 12.2eV と高いことから、2mTorr のとき基板へ到着する O₂⁺ のフラックスも大きいと考えられる。また Ti、O₂⁺ いずれの場合も電極間の発光強度ピークは全圧によらず $z=12\text{mm}$ にあることがわかる。この位置はカソードシールドの厚み 5mm を考慮すればターゲットから 17mm であり、電極間のほぼ中央であることがわかる。後に 4.3.4 節で示すように、スパッタされた Ti 原子密度のピークは $z\sim 8\text{mm}$ にある。このように Ti 励起種からの発光強度のピークが Ti 原子密度のピークよりもアノード側に位置するのは、Ti 励起種が基底状態のスパッタ Ti 原子が熱化された後に、負グロー中において電子衝突励起により生成されるためと考えられる。これに対して図 4-9 は Ar の発光強度の軸方向分布であり、この場合発光強度のピークは $z=8\sim 10\text{mm}$ とやや内側に位置している。 $z=8\text{mm}$ はターゲットから 13mm の位置でありシース端に対応する。これは Ar が放電維持に対して支配的なために、シース端での発光が最も強くなっているものと考えられる [13]。

4.3.2 プラズマパラメータの空間分布

プローブ測定によって得た電子温度の径方向分布を図 4-10(a)(b) に示す。図 4-10(a) は、カソードシールドからの距離 $z=8\text{mm}$ つまりターゲットの近傍であり、(b) は $z=25\text{mm}$ つまり基板近傍である。プローブ測定は、第 2 章で詳細に述べたように、プローブへの TiO₂ あるいは Ti の堆積と空間電位の高周波振動によるプローブ特性の歪みという 2 点に対して十分な配慮をして行った。予備実験として、実際の薄膜作成と同様に 60min 以上の時間に渡ってプローブ測定を継続した場合でも、測定開始時と比較してデータの再現性は十分にあることを確認した。尚、電子温度は電子エネルギーが Maxwell 分布のとき定義される値であり、エネルギー分布を測定した上で議論すべきであるが、ここでは電子エネルギーの相対的な空間分布を明らかに

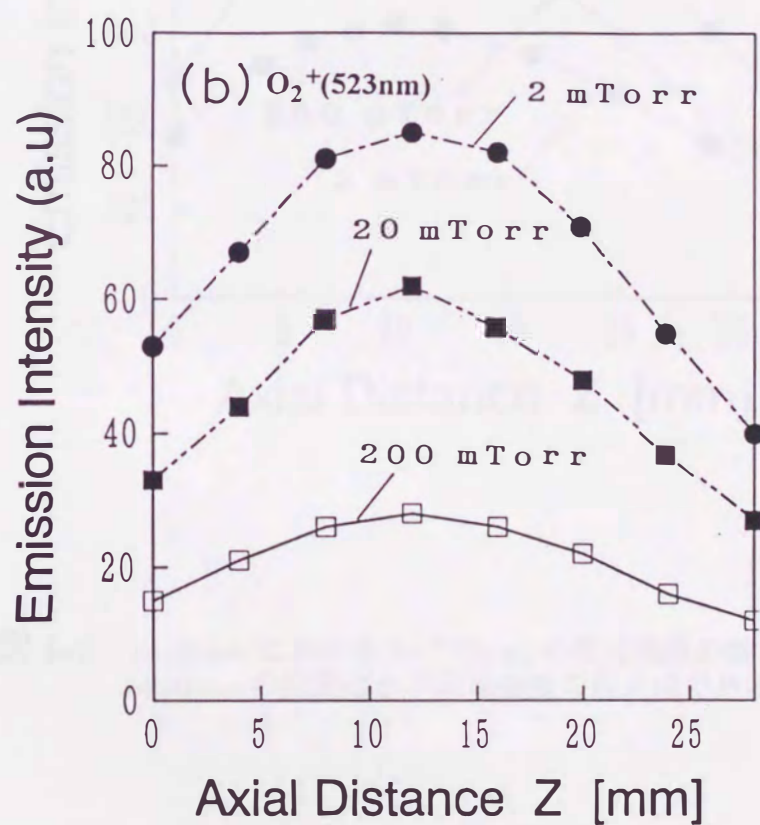
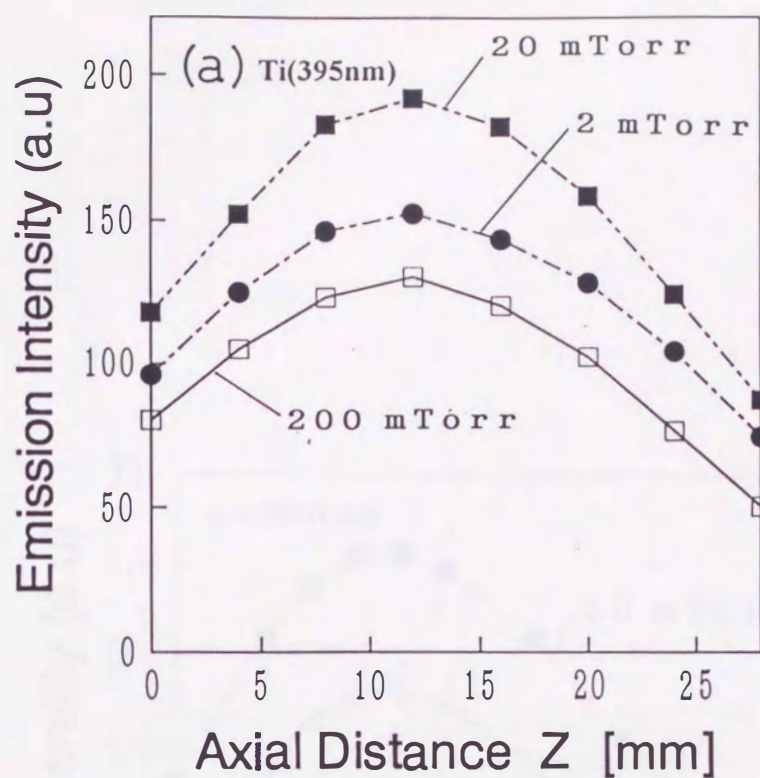


図 4-8 $r=30\text{mm}$ における (a)Ti(395nm) および (b)O₂⁺(523nm) の発光強度の軸方向分布。
Z 軸の原点はカソードシールド面であり、ターゲット面から 5mm の位置である。

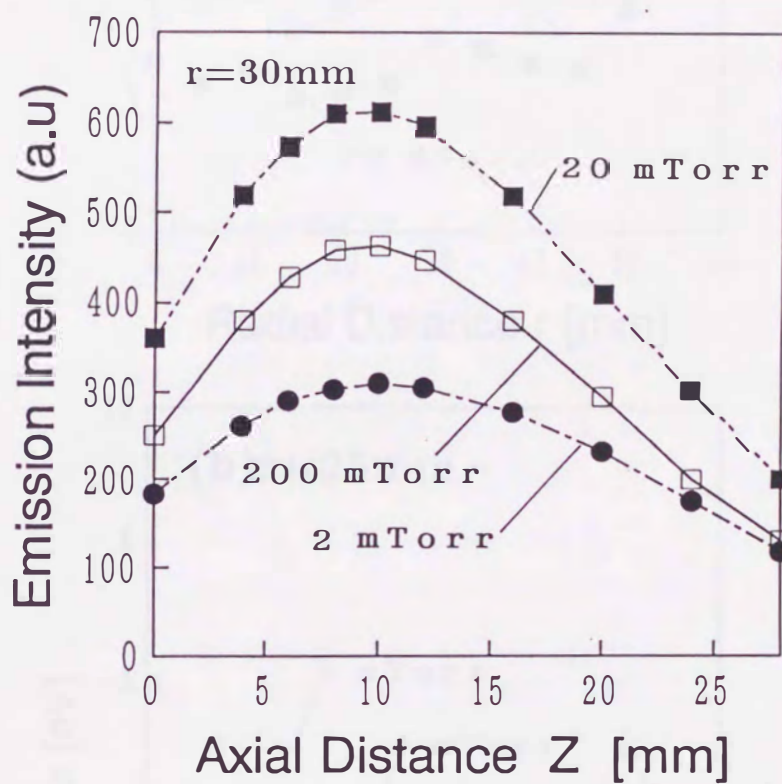


図 4-9 $r=30\text{mm}$ における $\text{Ar}(772\text{nm})$ の発光強度の軸方向分布
 $r=30\text{mm}$ の位置は水平磁場強度の最大点である。

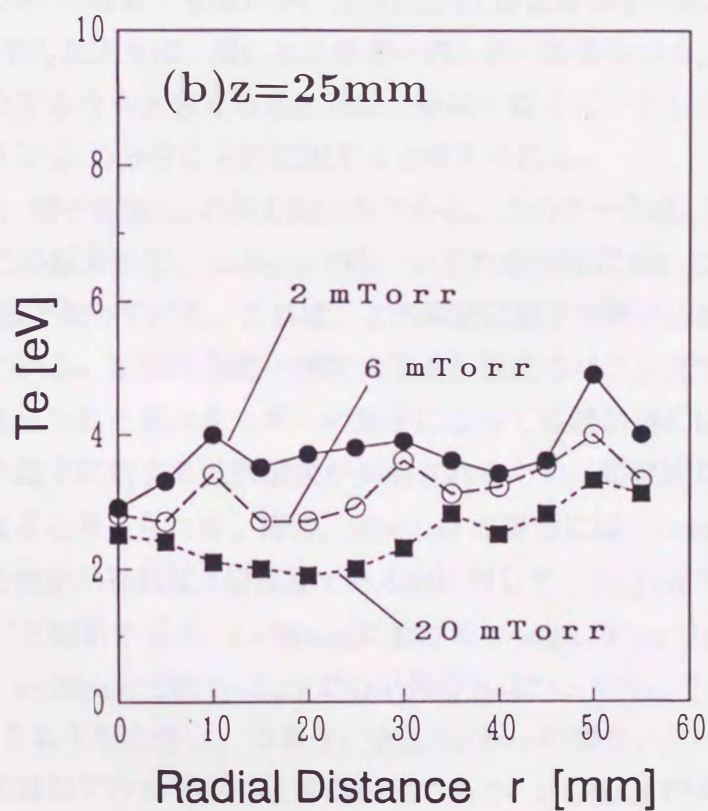
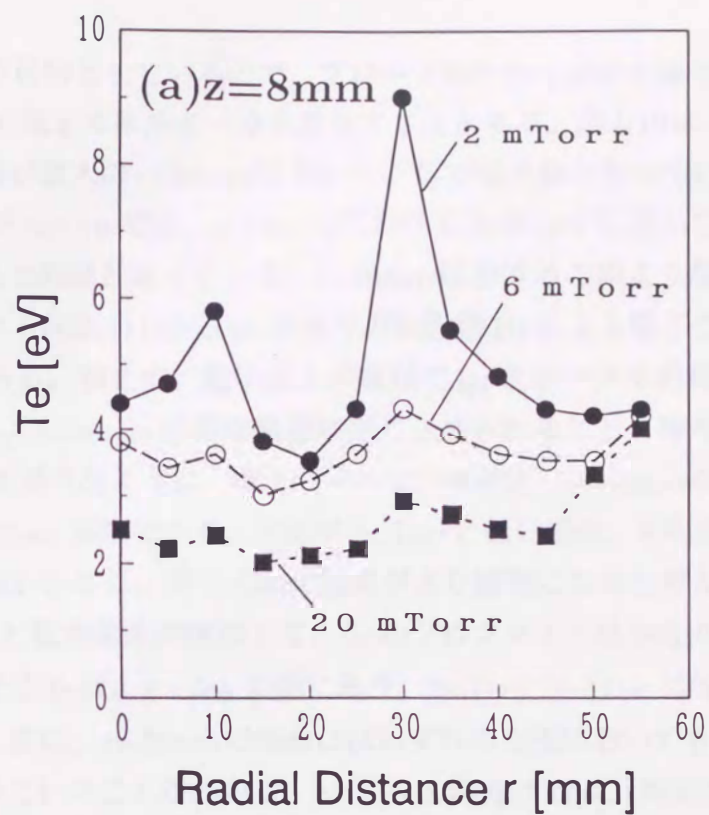


図 4-10 (a) $z=8\text{mm}$ のターゲット付近および(b) $z=25\text{mm}$ の基板付近における電子温度 T_e の径方向分布。自己補償型シングルプローブによって測定された。

することを第一の目的としているので、プローブ特性から求めた電子温度をまず示し、4.3.3において電子エネルギー分布を示すこととする。図4-10より、 $z=8\text{mm}$ のとき水平方向磁場が最大の $r=30\text{mm}$ において、 T_e が極大値となっていることがわかる。特に、全圧が 2mTorr では、 $r=30\text{mm}$ における T_e は 9eV に達しており、全領域に渡って 3.5eV 以上の値となっている。 $r=30\text{mm}$ におけるこのような高エネルギー電子は、ターゲット前面の 160Gauss の水平方向磁場 B_r による電子の閉じ込めの効果によるものである。加えて、電子はこの領域で B_r とシース中の電界 E によって $E \times B_r$ ドリフトし、 $r \sim 30\text{mm}$ の周回軌道に閉じ込められることも寄与していると考えられる。4.2節で述べたように、電子のラーマー半径は、 160Gauss の磁場に対して $T_e=2\text{eV}$ のとき 0.3mm 程度である。全圧が 2mTorr と低い場合、平均自由行程が大きく衝突散乱が少ないために、閉じ込めの効果がより顕著になると考えられる。全圧が 6mTorr になると衝突散乱が増加して、 T_e のプロファイルはかなり平坦になっている。 20mTorr では T_e は、 $2 \sim 3\text{eV}$ の間にあり、 2mTorr 、 6mTorr に比べてかなり低いことがわかる。次に、 $z=25\text{mm}$ の場合にはいずれの全圧においても T_e のプロファイルは平坦になっていることがわかる。 2mTorr の場合の T_e は、周辺部を除くと $3 \sim 4\text{eV}$ であり、 $z=8\text{mm}$ の値よりも低い、 20mTorr の T_e よりは $1 \sim 2\text{eV}$ 高くなっている。先に図4-5で示したように、高いエネルギーのしきい値をもつ O_2^+ の発光強度が $r \leq 15\text{mm}$ で他の全圧よりも大きくなると共に、極めて鋭くピークした空間分布となるのは、このような T_e の分布に主に起因すると考えられる。

次に図4-11は、電子密度 N_e の径方向分布である。このデータは、図4-10の T_e と対応している。この結果から、 $z=8\text{mm}$ では、いずれの全圧においても $r=30\text{mm}$ において N_e は最大値となっている。これは、この領域に電子が閉じ込められていることを明確に示している。定常的な電子密度は生成と消滅のバランスで決まる。つまり、磁場に閉じ込められた高エネルギーの電子によって電離が盛んに起こるのに加えて、生成された電子に対する拡散損失が抑制されるために定常的な電子密度がこのように大きくなると考えられる。特に、 20mTorr の場合には、 $r=0\text{mm}$ （中央）と $r=30\text{mm}$ における密度の差異は4倍程度であるのに対して、 2mTorr では中央において $N_e=2 \times 10^7 \text{cm}^{-3}$ と極めて低く、 $r=30\text{mm}$ における $N_e=2 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ とは2桁の違いがある。加えて、 $z=25\text{mm}$ では 2mTorr での中央の N_e は $6 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$ と $z=8\text{mm}$ における中央の N_e よりも1桁大きい。つまり、全圧 2mTorr の場合、ターゲット近傍の中央では極めて希薄なプラズマが存在するのみであり、 $r=30\text{mm}$ のターゲット近傍

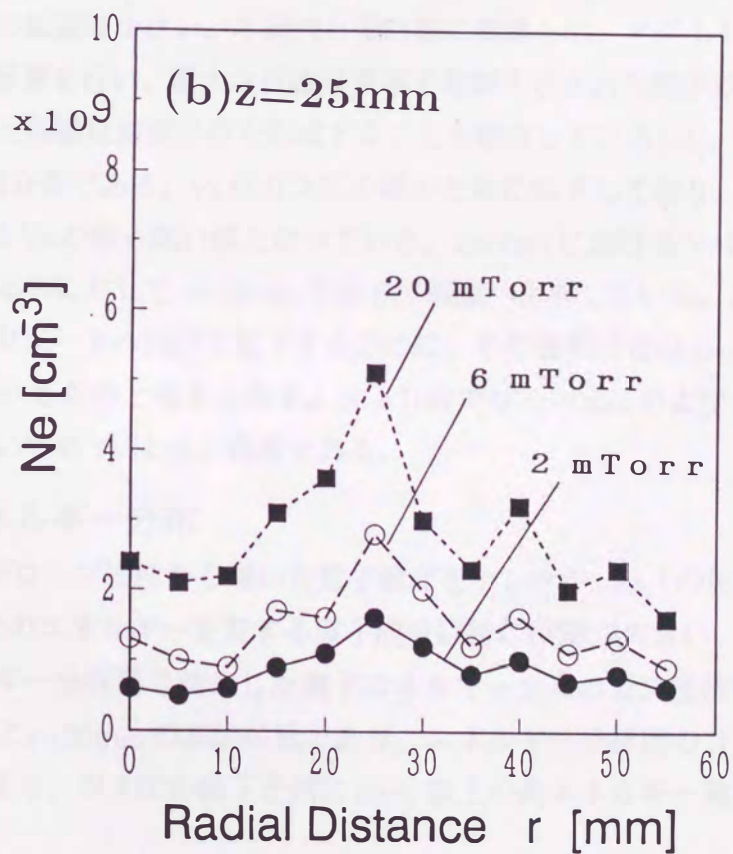
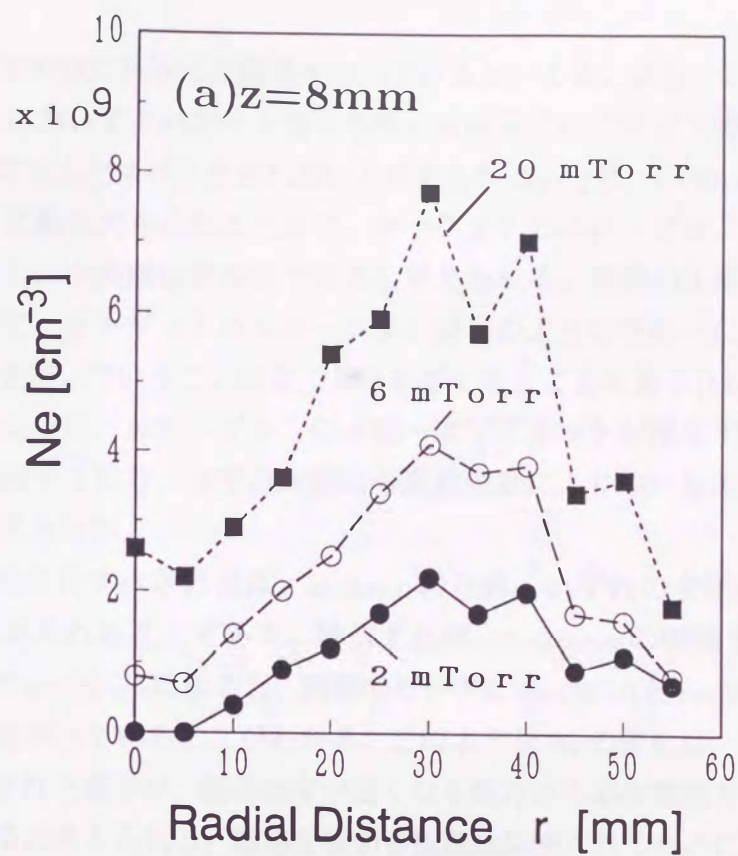


図 4-11 (a) $z=8\text{mm}$ のターゲット付近および (b) $z=25\text{mm}$ の基板付近における電子温度 T_e の径方向分布。図 4-10 に対応している。

から基板電極側へ放射状に広がった構造をもっているといえる。また、この分布から推測すると、中央においてターゲット面から数 mm 以内ではプラズマ密度は更に低く、ターゲットはほとんどスパッタされないと考えられる。一方、 $r=30\text{mm}$ ではターゲットのスパッタは最も大きくなるために、ターゲットのエロージョンは $r=30\text{mm}$ 付近を中心に進行し、中央部は最後まで残ると考えられる。実際の生産用スパッタリング装置において、ターゲットのエロージョンがこのような不均一に進行することが生産性の低下を招いていることはよく知られているところである [14]。本研究でも明らかにされたように、エロージョンの不均一はマグネットが発生する水平方向磁場の不均一に起因するので、水平方向磁場の最適設計により均一なエロージョンが達成できると考えられる。

更に、図 4-11 で注目すべきことは、 $z=8\text{mm}$ のとき、いずれの全圧においても $r=35\text{mm}$ に窪みが見られることである。換言すれば、 $r=35\text{mm}$ の両側で N_e は高くなっている。そして $z=25\text{mm}$ になると、両側のピークは $r=25\text{mm}$ と $r=40\text{mm}$ に見られ、両者の間隔は広がっていることがわかる。このような N_e の変化は、水平方向磁場の最大点で生成された電子が、磁場強度が弱くなる側方から基板電極方向へ拡散することを示していると考えられる。磁場を横切る拡散は抑制されるために、 $r=30\text{mm}$ 付近の垂直方向への拡散は小さい。本研究と同時期に真壁らは、マグネトロン放電のシミュレーション計算を行い、最大水平磁場領域で電離生成された電子がその両側へ拡散して、図 4-11 と同様な密度分布を形成することを報告している [15]。図 4-12 は空間電位 V_s の径方向分布である。 V_s はガス圧の減少と共に低下しており、この図中では 2mTorr における V_s が最も低い値となっている。 2mTorr における V_s は、 $z=8\text{mm}$ では 10V 前後であるのに対して $z=25\text{mm}$ では 15V 程度へ上昇している。これは V_s がプラズマ領域からカソードへ向けて低下するために、その境界付近の $z=8\text{mm}$ においてやや低くなっているものと考えられる。 20mTorr では $z=8\text{mm}$ および $z=25\text{mm}$ のいずれの位置においても V_s は 25V 程度である。

4.3.3 電子エネルギー分布

4.3.2 においてプローブ特性から導いた電子温度を示したが、 O_2^+ の生成に寄与するような 10eV 以上のエネルギーを有する電子成分は特に役割が大きい。図 4-13 は、グリッド型エネルギー分析器で測定した電子エネルギー分布のガス圧依存性の結果である。測定位置は $z=25\text{mm}$ の基板付近であり、エネルギー分析器のコレクタは上向きである。これより、ガス圧の低下と共に 20eV 以上の高エネルギー電子が増加し

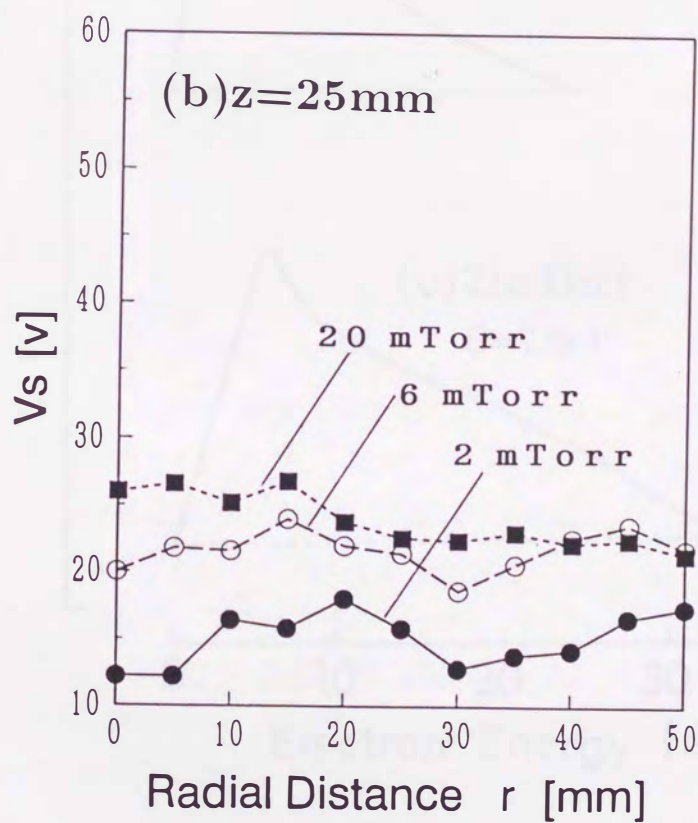
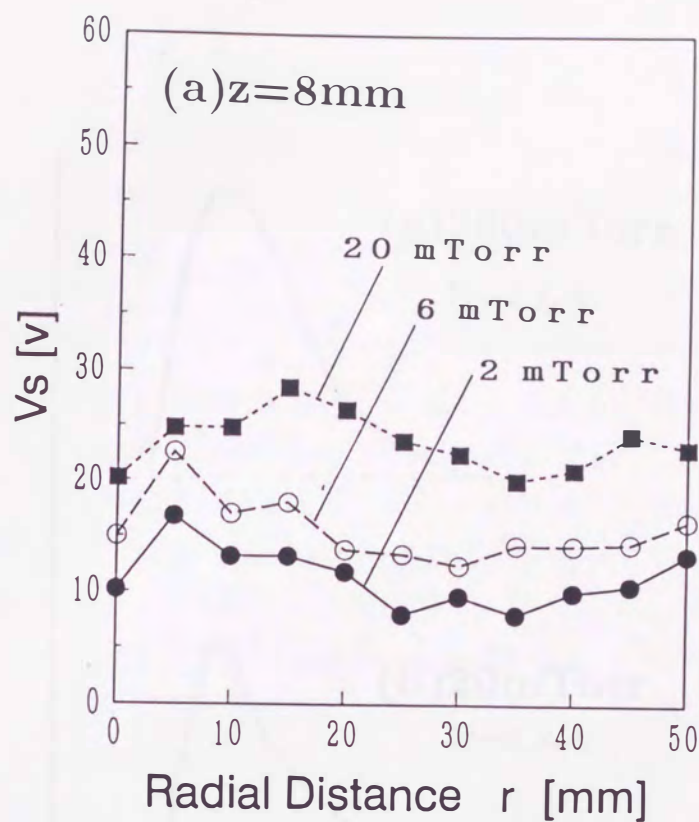


図 4-12 (a) $z=8\text{mm}$ のターゲット付近および(b) $z=25\text{mm}$ の基板付近における空間電位 V_s の径方向分布。図 4-10, 11 に対応している。

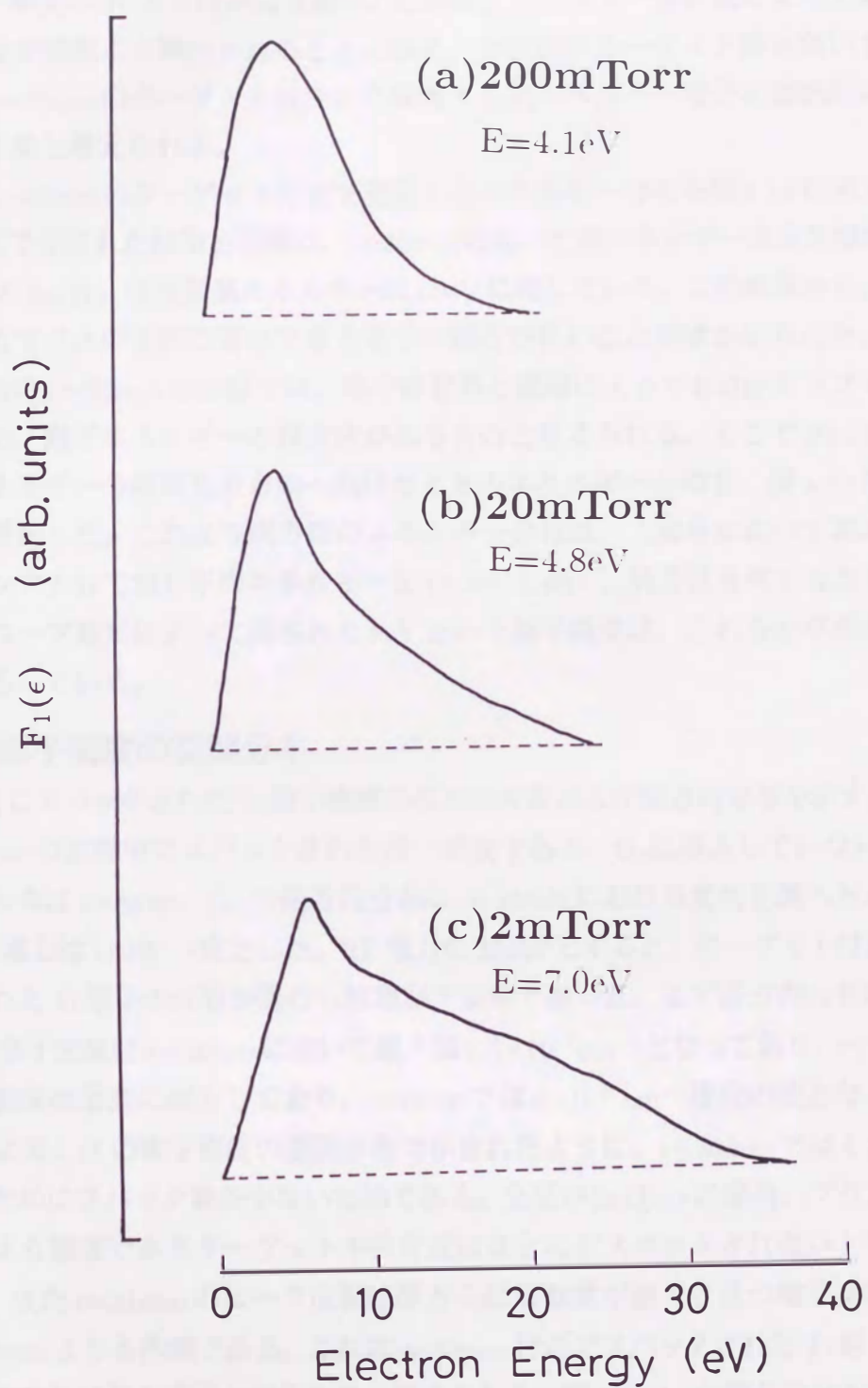


図 4-13 $z=25\text{mm}$ の基板付近においてグリッド型エネルギー分析器で測定した一次元電子エネルギー分布の全圧依存性。分析器のコレクタは上向きである。

ていくことが明確にわかる。各ガス圧における平均エネルギーの値は図4-10で示したプローブ測定の結果よりかなり高い。これは、エネルギー分析器によって高エネルギー成分が感度よく検出されることに加え、分析器がターゲット側を向いているために、 $r \sim 30\text{mm}$ のターゲット近傍から拡散する高エネルギー電子を選択的に検出しているためと考えられる。

一方、 $z=8\text{mm}$ のターゲット付近で測定したエネルギー分布を図4-14に示す。プローブ測定で示された結果と同様に、 $z=25\text{mm}$ に比べて高エネルギー成分が増加しており、(c)の 2mTorr では最高エネルギーは 50eV に達している。この結果から、ターゲット付近で O_2^+ の生成に寄与できる電子の割合が多いことが確かめられた。ターゲット付近の $r \sim 30\text{mm}$ の位置では、電子は電界と磁場によって $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ ドリフト運動をするため、電子エネルギーの異方性があるものと考えられる。そこで 20mTorr のとき、エネルギー分析器を周方向へ向けたときのエネルギー分布を、図4-14中に一点破線で併記した。これより周方向のエネルギー分布は、上向きに比べて高エネルギー側へシフトしており平均エネルギーも 12.2eV と高く、異方性を有することがわかる。プローブ測定によって得られた 9eV という電子温度は、これらの平均的な値によく対応している。

4.3.4 Ti原子密度の空間分布

図4-15にスパッタされたTi原子密度の径方向分布および軸方向分布を示す。これは $\text{Ar}50\text{sccm}$ の放電中でスパッタされた原子密度であり、 O_2 は導入していない。(a)の径方向分布は $z=8\text{mm}$ 、(b)の軸方向分布は $r=30\text{mm}$ における変化を調べたものである。RF電力は 180W 一定とした。RF電力を 200W とすると、ターゲット付近でスパッタされたTi原子の付着が進行し放電が不安定であった。まず径方向分布に注目するとTi原子密度は $r=24\text{mm}$ において最大値 $1.5 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ となっており、 $r \leq 20\text{mm}$ ではその密度は急激に減少しており、 $r=8\text{mm}$ では $4 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ 程度の値となっている。これは図4-11の電子密度の空間分布で示されたように、 $r \leq 20\text{mm}$ ではイオン密度が低いためにスパッタ量が少ないためである。全圧が 2mTorr の場合、プラズマの局在性がより顕著でありターゲット中央付近はほとんどスパッタされないと考えられる[16]。また $r=24\text{mm}$ のピーク位置は横方向磁場強度が最大で且つ電子密度も最大の $r=30\text{mm}$ よりも内側である。これは $r=30\text{mm}$ 付近でスパッタされたTi原子が気相中で熱化されて最大密度となるためと考えられる。図4-15(b)の軸方向分布において、Ti原子密度は $z=8\text{mm}$ で最大値となっており、それよりターゲット寄りでは減少

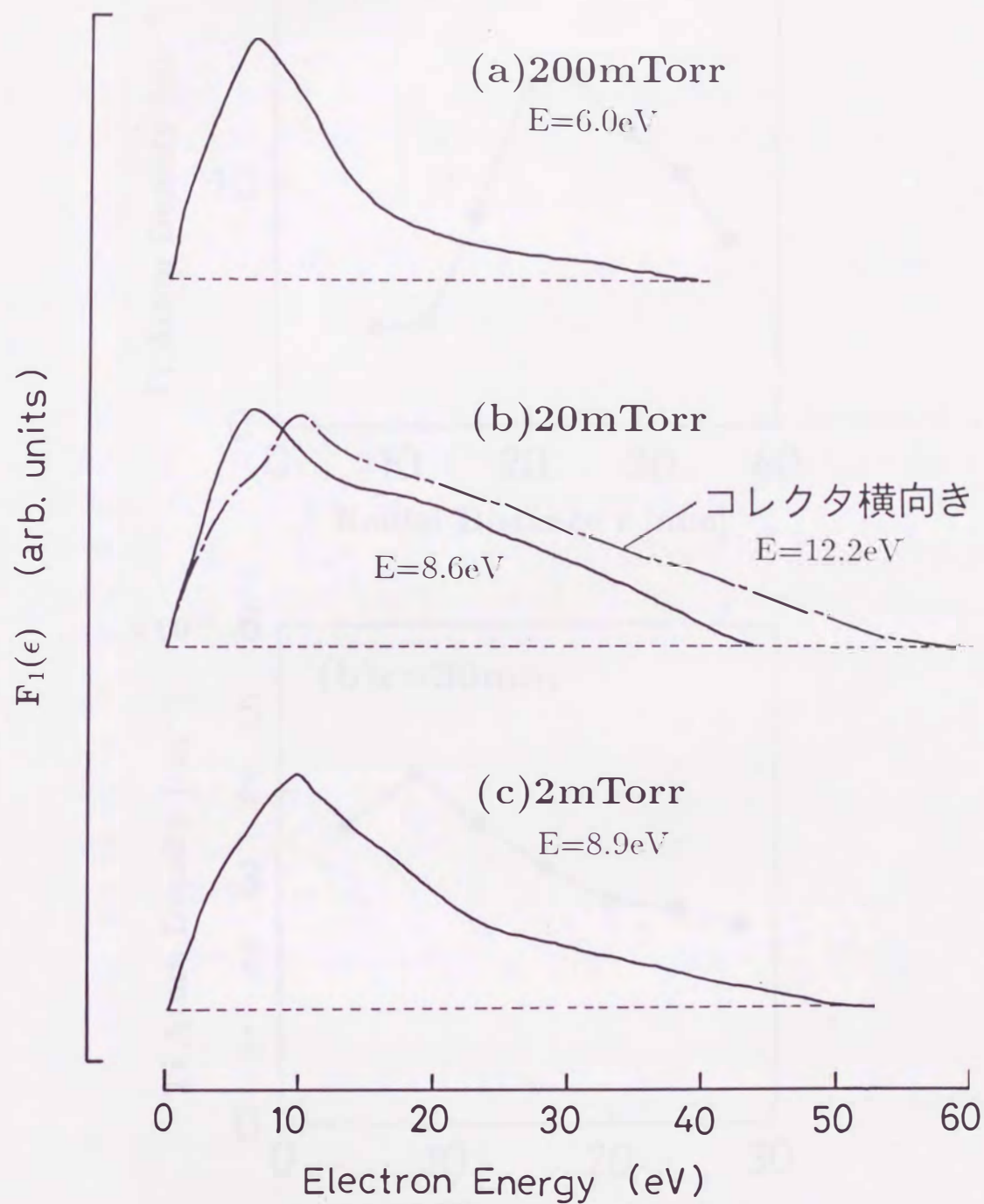


図 4-14 $z=8\text{mm}$ のターゲット付近における一次元電子エネルギー分布の全圧依存性。分析器のコレクタは上向きであるが、(b)の一点破線のみコレクタを横向きとして異方性を測定した結果。

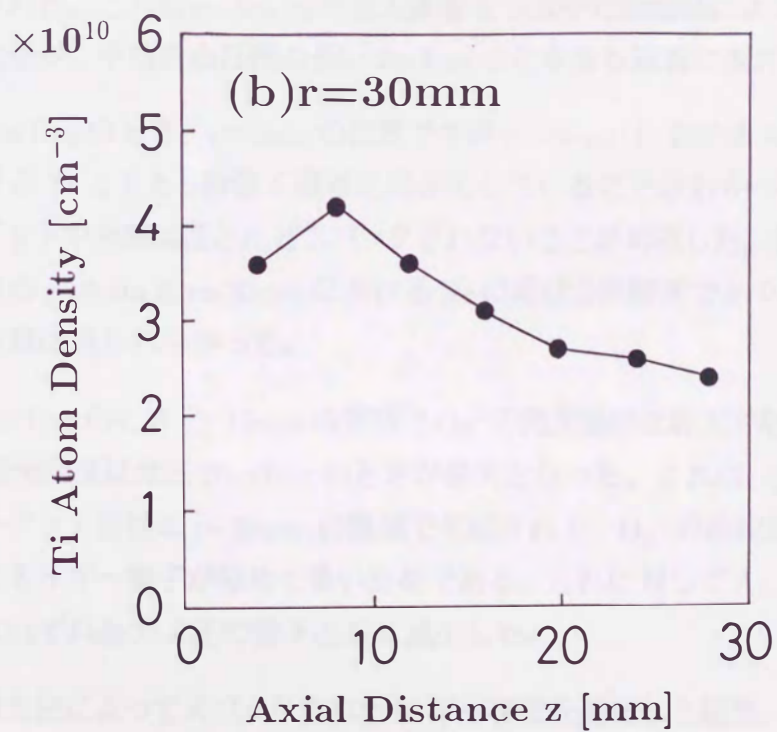
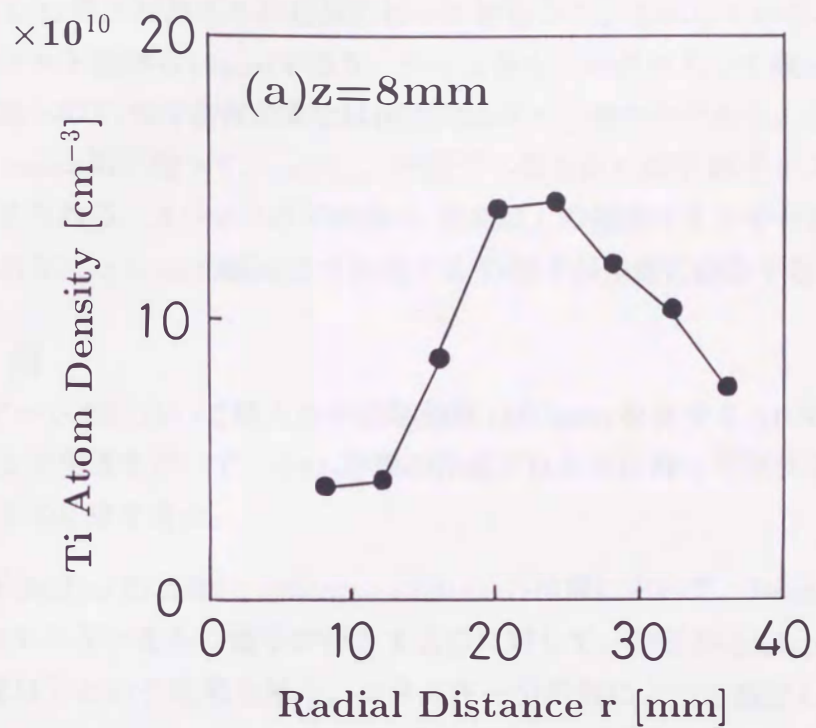


図 4-15 Ar 放電中においてスパッタされた Ti 原子密度の (a) $z=8\text{mm}$ における径方向分布、
(b) $r=30\text{mm}$ における軸方向分布。Ar ガス圧 20mTorr , RF 電力 180W 。

することも Ti 原子が熱化された後にピークをもつことを示している。z=8mm の位置はターゲット面から 13mm であり、シースからバルクへ入って数 mm の位置である。軸方向への Ti 原子密度の変化は径方向に比べて緩やかである。これはよく知られている cosine 則に従って、r=30mm の直下へ最も多くの Ti 原子がスパッタされるためと考えられる。スパッタ原子は数 eV 程度以上の初期エネルギーを有することが知られており、 $r \geq 8\text{mm}$ の領域まで到達する Ti 原子が多量に存在すると考えられる。

4.4 結 言

ターゲット面において最大水平磁場強度 160Gauss を有する RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、TiO₂ 薄膜の作成プロセスに対してプラズマ診断を行った結果以下の成果を得た。

1. 全圧 2mTorr のとき、r=30mm、z=8mm の位置において、Te=9eV と極めて高いエネルギーをもつ電子が存在するのに対して、全圧が 6mTorr 以上では 4eV 程度以下という結果を得た。エネルギー分析器によって測定した電子エネルギー分布も同様の結果であり、2mTorr では 50eV のエネルギーを有する電子が検出された。これは r=30mm で最大値をもつ水平方向磁場による電子の閉じ込めの効果が、平均自由行程の長い 2mTorr のとき最も顕著に現れるためである。
2. 全圧 2mTorr のとき、z=8mm の位置で中央 (r=0mm) における Ne は、r=30mm における Ne よりも 2 桁低く顕著に局在化していることがわかった。このため、ターゲット中央部はほとんどスパッタされないことが判明した。全圧が 20mTorr のときの r=0mm と r=30mm における Ne の差は 3 倍程度であり、2mTorr 程大きな差異は見られなかった。
3. 全圧 2mTorr のとき $r \geq 15\text{mm}$ の領域で $\bullet_2^+$ の発光強度は最大であるのに対して、Ti の発光強度は全圧 20mTorr のときが最大となった。これは、全圧 2mTorr ではターゲット近傍の $r \sim 30\text{mm}$ の領域で生成される、O₂⁺ の励起のしきい値以上の高エネルギー電子が極めて多いためである。これに対して Ar、O、O₂ の発光強度はいずれもガス圧の低下と共に減少した。
4. 原子吸光法によってスパッタされた Ti 原子密度を測定した結果、Ar 放電において $r \sim 24\text{mm}$ および $z \sim 8\text{mm}$ の位置で最大値となることがわかった。Ti 原子密度は RF 電力 180W において $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-3} \sim 1.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ の範囲であった。O₂

を導入すると吸収率は測定限界付近まで低下し、Ti原子密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 以下になると推定された。これは O_2 導入によってターゲット表面が酸化されスパッタリングレートが低下するためと考えられる。

参考文献

- [1] A.H. Sato and M.A. Lieberman: J. Appl. Phys. 68(1990) 6117.
- [2] Y. Okuno and H. Fujita: J. Appl. Phys. 70(1991) 642.
- [3] W. Kern and J.A. Thornton (eds.): Thin Film Processes (Academic Press, 1978).
- [4] B.N. Chapman: Glow Discharge Processes - Sputtering and plasma etching, John Wiley & Sons, (1980).
- [5] J.W. Coburn and E. Kay: J. Appl Phys. 43(1972) 4965.
- [6] J.A. Thornton: J. Vac. Technol. 15(1978) 171.
- [7] F.F. Chen: Introduction to Plasma Physics (Plenum Press, New York, 1974).
- [8] S.P. Fusselman, H.K. Yasuda, J.B. Javedani, J. Chiang and M.A. Prelas: J. Vac. Sci. Technol. A12(1994) 3115.
- [9] P.J. Martin: J. Mater. Sci. 21(1986) 1.
- [10] W.L. Wiese, M.W. Smith and B.M. Miles: Atomic Transition Probabilities, vol.2, NSRDS-NBS 22, Washington, D.C.(1969).
- [11] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon: The Identification of Molecular Spectra, John Wiley & Sons Inc., (1976).
- [12] K.Okimura, N.Maeda, A.Shibata and K.Tachibana: Proc. 12th Symp. on Plasma Processing(1995)477.
- [13] Y. Matsuda, T. Kido, K. Ano, K. Shirakata and H. Fujiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994) 4469.

- [14] 大竹浩人、柴垣威、伊藤昭彦、真壁利明：電気学会プラズマ研究会資料、ED-94-159(1994) 21.
- [15] H. Ohtake, T. Shibagaki, A. Ito and T. Makabe: Proc. 12th Symp. on Plasma Processing(1995) 309.
- [16] K.Okimura and A.Shibata: Proc. 3rd Int. Symp. on Sputtering and Plasma Processes (to be published)

第5章 RFマグネトロンスパッタリングによる TiO₂薄膜の性質とプラズマ特性の相関

5.1 諸言

TiO₂ (二酸化チタン) は、優れた隠ぺい性・着色力を有することから白色顔料として広く利用されている。これらの優れた特長は、TiO₂の高い屈折率によるものであり、近年になって薄膜コーティングによる光学材料への応用が実用化され始めている [1]。更に、TiO₂は高い比誘電率をもち絶縁特性にも優れているため、誘電材料や層間絶縁膜等の電気材料への応用が期待されている [2]。TiO₂は3つの結晶形態、アナターゼ (Anatase)、ルチル (Rutile)、ブルーカイト (Brookite) を有する特異な化合物である。既に第1章の表 1-1 [3] に示したように、ルチル結晶から成る TiO₂は屈折率が2.7程度と最も高く光学材料に最適である。ルチル TiO₂は密度が他に比べて高く、これが高い屈折率をもたらしている。更に、ルチル TiO₂は誘電率も100以上と他に比べて高いことに加え、最も安定であり、アナターゼ・ブルーカイトへ熱転位することはない。一方、アナターゼは915°C以上でルチルに転位することが知られている。

したがって、ルチル TiO₂薄膜の低温形成を目指して、スパッタリング法 [4]-[7]、イオン支援蒸着 (IAD) 法 [8][9]、クラスターイオンビーム (ICB) 法 [10] 及びプラズマ CVD 法 [11] 等多くの研究が行われてきた。しかしこれらの方法で作成された TiO₂膜は、ほとんどが非晶質かアナターゼ型である [4]。ICB法およびIAD法では、300~400°Cの基板温度においてルチル相の成長が報告されているが、いずれもアナターゼとの混晶である。またDC反応性スパッタリングにおいて、基板温度400°Cで堆積した後850°Cの高温で熱処理 (アニール) を施した場合にルチル TiO₂が得られている [7] が、このような高温処理の繰り返しは多くの場合材料に深刻なダメージを与える。一般的に各種基板材料の耐熱性や熱的ストレスの影響を考慮すると、実用化のためには200°C程度以下の低温で作成することが必須の条件と考えられる。以上のように TiO₂薄膜の研究経過を振り返ると、200°C以下の低い基板温度で完全なルチル TiO₂薄膜の成長に成功した例は見受けられない。

本章では、既製のRFマグネトロンスパッタリング装置による TiO₂薄膜作成に関する研究成果 [12] を踏まえて、新たに製作したRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて基板を加熱することなく TiO₂薄膜の作成を行い、膜質を評価した結果について述べる。そして、気相診断結果との相関からルチル結晶の成長条件について考

察する。第2節でTiO₂薄膜の作成方法と評価方法について述べ、第3節で実験結果を示している。第4節においてルチルTiO₂の成長条件を考察している。第5節は結言である。

5.2 実験方法

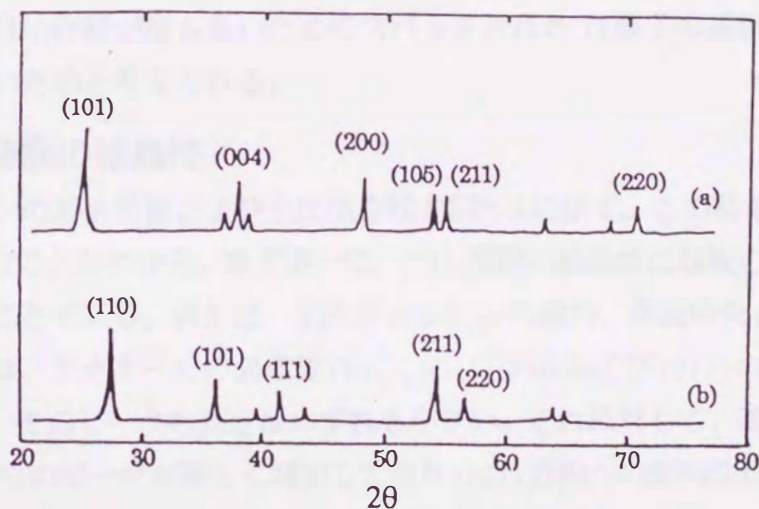
作成に使用したRFマグネトロンスパッタリング装置については、既に4.2節で述べた通りである。成膜は、第4章で述べたプラズマ診断と全く同一の条件で行った。したがって、ターゲットと基板電極との距離は35mm一定、ArおよびO₂の流量は50sccmおよび30sccm一定に保ち、全圧のみを2mTorr、6mTorr、20mTorr、200mTorrの4種類に設定した。全圧は、ターボ分子ポンプ開口のパタフライバルブの開度を調整することによって行った。表5-1に成膜の条件をまとめて示した。RF電力は200W一定とした。これは4.2節で述べたように、薄膜作成・評価の予備実験を行ったところ、RF電力が150~200Wになると全圧に依存して良質のTiO₂膜が作成できるのに対して、100W程度では全圧によらず良質な膜は作成できなかったためである。基板には、主としてカバーガラス(18×18mm²)を使用し、一部厚さ1mmの石英ガラス(15×15mm²)を用いた。石英ガラスを併用したのは、透過率および屈折率を測定する際に、基板の透過率および屈折率が必要となるためである。基板電極は300℃まで加熱が可能であるが、本研究では諸言で述べたように基板の加熱は行わずに成膜を行った。このように非晶質のガラス基板を加熱せずに用いることによって、プラズマ特性と膜質との相関をより明確に検討することができる。更に、プラズマの空間的構造が堆積速度や膜質に与える影響を調べるために、基板を電極上の異なる径方向位置に5~6枚配置して成膜を行った。

薄膜の結晶性は、X線回折(X-ray Diffraction, XRD)法によって調べた。使用した装置は、理学電機薄膜X線回折装置(RINT-1000)であり、非常に浅い入射角(~1°)でX線を入射することにより100Å程度の厚さから、薄膜の結晶性を分析することができる。X線源はCuK α 放射である。また、XRDの結果から結晶粒の大きさおよび特定の結晶相の含有率を評価することができる。薄膜の光学的性質は、分光透過特性を調べて検討した。使用したのは島津製作所自己分光光度計UV-3100Sであり、波長範囲200~850nmについての分光特性を調べることができる。薄膜の屈折率および膜厚は、分光透過特性から計算で求めた。更に、一部の試料についてエリブソメトリ法で屈折率を測定してクロスチェックを行った。本節の最後に、工業的に合成さ

Sputtering Condition

Target	Ti 99.99%, 100mm ϕ
Gases	Ar(5N) 50ccm constant O ₂ (5N) 3ccm constant
Substrate	Cover glass, Quartz glass non-heated($\rightarrow$ 50 $\sim$ 80 $^{\circ}$ C)
T-S distance	35mm
RF power	200W constant(0.73W/cm ³)
Total pressure	200mTorr, 20mTorr, 6mTorr, 2mTorr
Base pressure	5 $\times$ 10 ⁻⁷ Torr(by 500l/s TMP)
Sputtering time	90min(3000 $\sim$ 6000 $\text{\AA}$)

表5-1 TiO₂薄膜作成のスパッタリング条件



Standard XRD patterns of TiO₂ powder:

(a) anatase; (b) rutile.

図5-1 TiO₂標準試料のXRDパターン^[13]

れた TiO_2 の標準試料の XRD パターンを図 5-1 に示す [13]。アナターゼ TiO_2 はミラー面指数 (101) の強度が一般に最強であるのに対して、ルチル TiO_2 では一般に (110) の強度が最も強い。次節での XRD ピークの同定はこの XRD パターンに基づいて行っている。

5.3 実験結果

5.3.1 TiO_2 堆積速度の空間分布

図 5-2 に堆積速度の基板位置に対する変化を示す。基板は有限のサイズを有するが、値はいずれも基板中央における膜厚を堆積時間で割って求めた値である。これより、いずれの全圧においても $r \leq 33\text{mm}$ の内側領域では堆積速度は r によらずほぼ一定値であることがわかる。 $r \geq 43\text{mm}$ の周辺部では、堆積速度は r の増加と共に急激に減少している。一般に、スパッタリング法では最大エロージョン点の直下での堆積速度が最大になると考えられている。本研究の結果においてもそのような傾向は認められるが、中央でもある程度高い堆積速度である。これは、4.3 節に示したようにプラズマ中の電子密度は、最大エロージョン点 ($r \sim 30\text{mm}$) で最大値を有するが、基板へ近づくと共に中央寄りにそのピークがシフトしていく構造に起因するものと考えられる [14]。加えて中央では全域からの寄与が重なるために、比較的高い堆積速度が達成されるものと考えられる。また、堆積速度は 2mTorr の場合に最も高い。これは、原子の平均自由行程が最も長いためにスパッタされた Ti 原子の基板へのフラックスが最も大きいためと考えられる。

5.3.2 TiO_2 薄膜の結晶性

XRD パターンの基板位置および全圧依存性を図 5-3 に示す。この結果から、2 つの極めて特徴的なことがわかる。まず第一に、 TiO_2 薄膜の結晶性は基板の径方向位置に強く依存することである。例えば、全圧が 20mTorr の場合、基板中央 ($r=0\text{mm}$) で作成された薄膜は、アナターゼの面指数 (101), (004), (200) および (211) の回折ピークを示しているが、そのピークの高さはいずれも小さい。これに対して、基板位置が外側になると、(101) のピークが著しく増加しており (101) 方向への配向性が極めて高い良質なアナターゼ型構造に変化している。このとき (004) のピークは r の増加と共に消失しており、(211) ピークも小さくなっている。(101) 方向への配向性は、 $r=43\text{mm}$ のとき最も強くなっている。これは 4.3 で示したように、 $z=25\text{mm}$ における Te およ

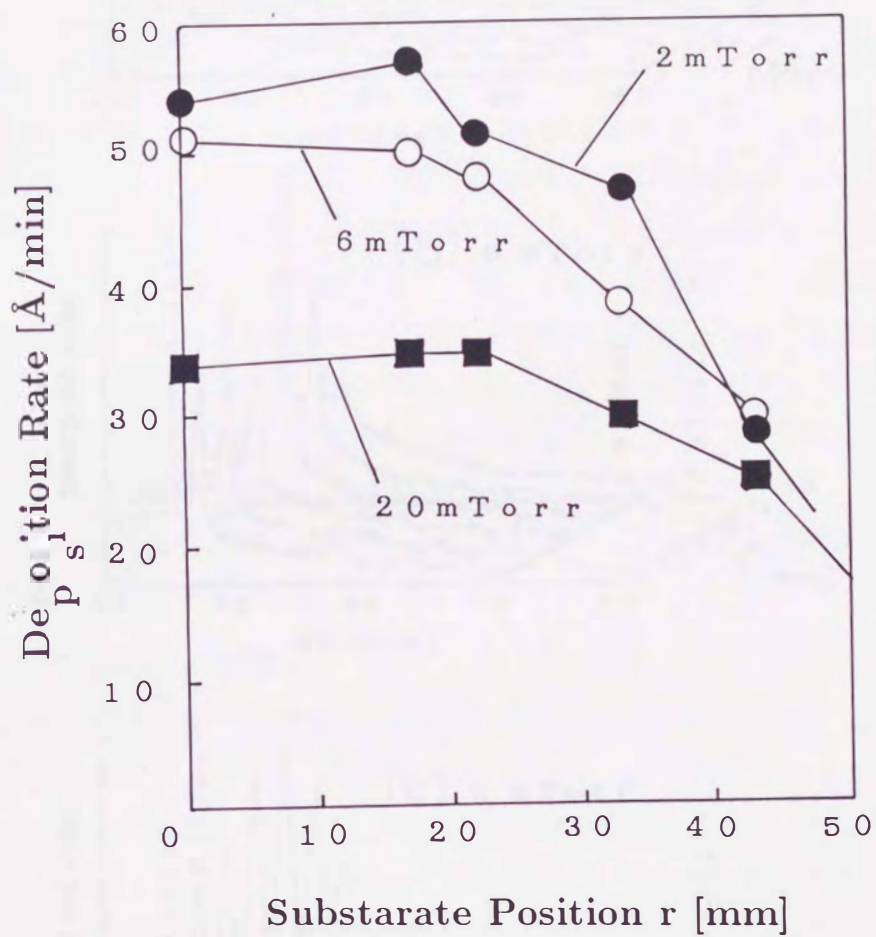


図 5-2 TiO_2 堆積速度の基板位置依存性。堆積速度は基板中央の膜厚と堆積時間から求めた。

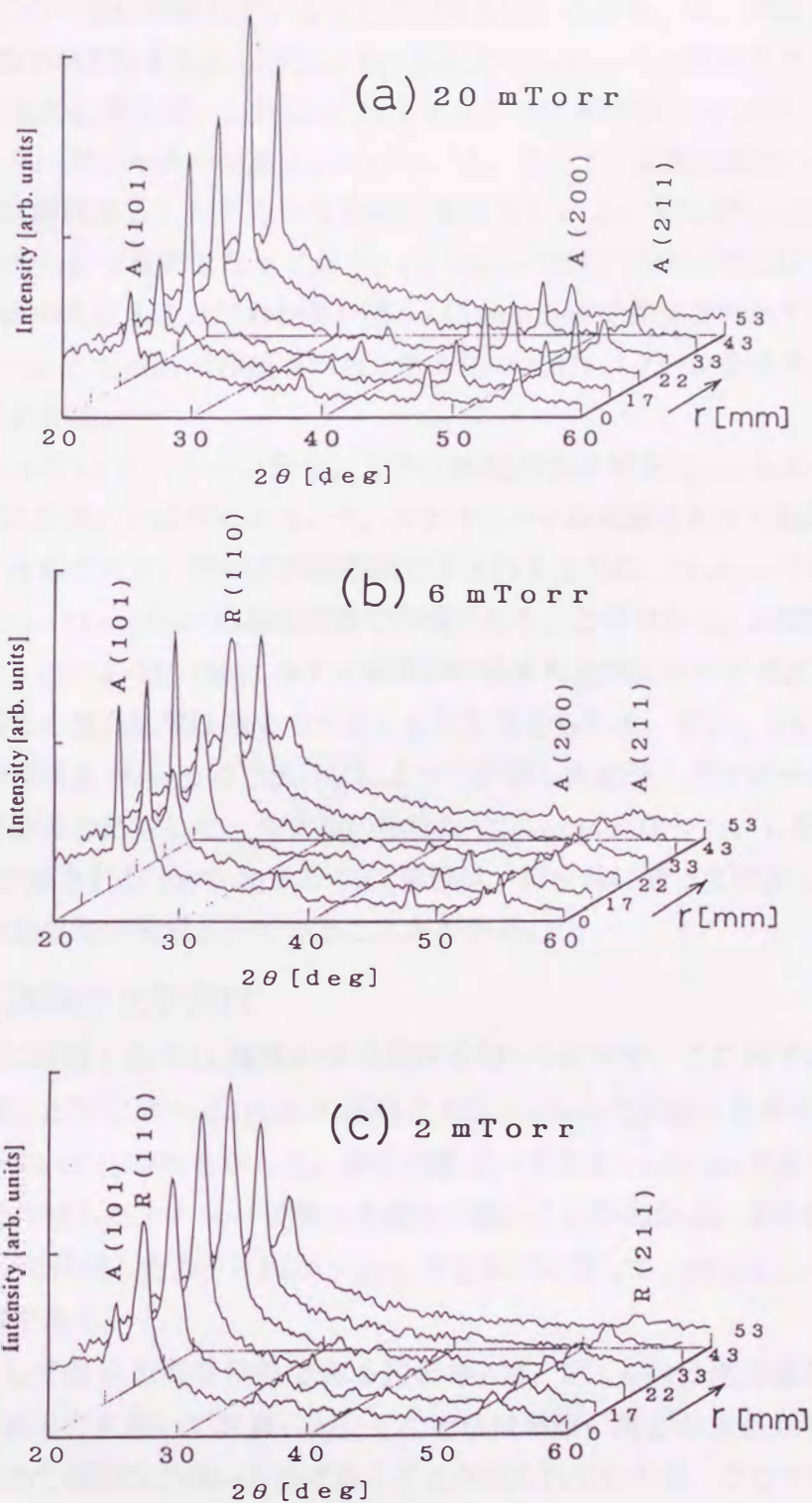


図 5-3 全圧が (a)20mTorr, (b)6mTorr, (c)2mTorr で作成された TiO_2 薄膜の XRD 分析結果。
 r は基板の径方向位置を示している。基板は cover glass であり基板加熱はしていないが 90min 程度の成膜後には $50\sim 70^\circ\text{C}$ 程度まで温度上昇した。

びNeの極値がこの付近に存在していることと対応している。第二に、全圧の変化と共にTiO₂の結晶型が変化することがわかる。全圧が20mTorrのときはアナターゼのピークのみであるのに対して、6mTorrになるとルチルの面指数(110)のピークが現れており、アナターゼとルチルの混晶となっている。そして、基板位置のrの増加と共にルチル(110)が成長し、ルチルが支配的に変化している。全圧が2mTorrでは、全域に渡ってルチルが支配的となっており、 $r \geq 22\text{mm}$ ではアナターゼのピークはなく、ルチル相のみから成ることがわかる。図5-4に20mTorrで作成されたアナターゼ型のXRDパターンと2mtorrで作成されたルチル型のXRDパターンを示す。結晶型の変化が明瞭にわかる。

図5-5は図5-3のXRDパターンから、ルチル結晶の含有率をSpurrらの方法[15]によって定量的に評価した結果である。今、ルチルリッチな薄膜をルチル結晶が80%以上の含有率と定義すると、図中の斜線領域で示されるように、2mTorrでは全領域で、6mTorrでも $r=33 \sim 43\text{mm}$ の基板位置で作成できることがわかる。非加熱のほぼ室温の基板の上に、このように100%ルチル薄膜が作成された例は初めてであり、光学膜等への応用面での波及効果は極めて大きいものと考えられる。更に、XRDパターンより結晶粒の粒径をSherrerの方法[16]によって評価した結果、アナターゼの粒径は30~38nmであるのに対して、ルチルの粒径は15~20nmとなった。したがって、全圧2mTorrで作成された100%ルチルTiO₂薄膜は、膜全体に渡って粒径15~20nmの、よりち密な結晶粒で構成されていることがわかる。

5.3.3 TiO₂薄膜の光学特性

石英基板上に堆積したTiO₂薄膜の分光透性を図5-6に示す。この図では、全圧20mTorrで作成したアナターゼ100%の試料と全圧2mTorrで作成したルチル100%の試料の2つについての特性を示した。基板位置はいずれも $r=33\text{mm}$ である。これより20mTorrで作成したアナターゼ膜の透過率が高いことがわかる。また吸収端の波長は、2mTorrで作成したルチル膜が340nm付近なのに対して、20mTorrのものは320nmと短波長である。

光学材料として最も重要な特性である屈折率 n は、図5-6の分光透過特性からSwanepoelの方法[17]を用いて計算した。この方法は薄膜の厚さが300nm程度以上の場合には、極めて信頼性の高い方法であることが知られているが、ここではクロスチェックのためにエリプソメータによる測定も行った。図5-7に屈折率 n の波長依存性を示す。この結果から、全圧20mTorrで作成されたアナターゼTiO₂の屈折率は、

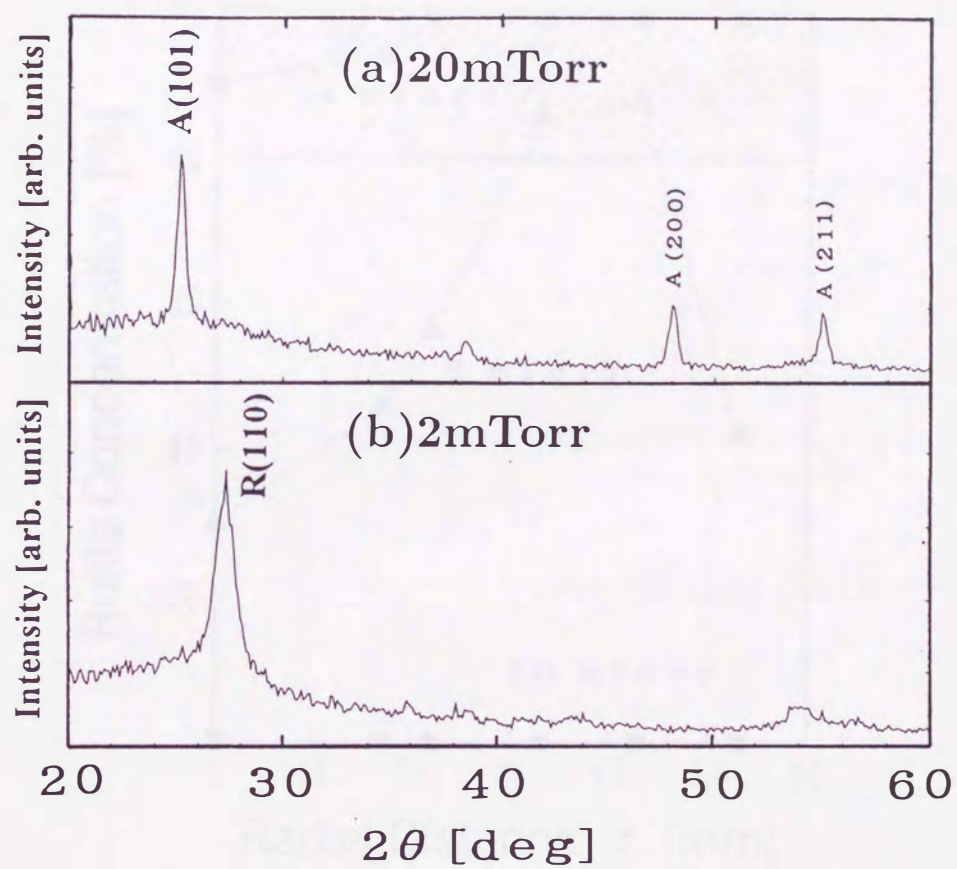


図 5-4 (a) 全圧 20mTorr で作成されたアナターゼ TiO_2 薄膜と
 (b) 全圧 2mTorr で作成されたルチル TiO_2 薄膜の XRD パターンの比較
 (a) は図 5-3(a) $r=22\text{mm}$ 、(b) は図 5-3(c) $r=22\text{mm}$ の XRD パターンである。

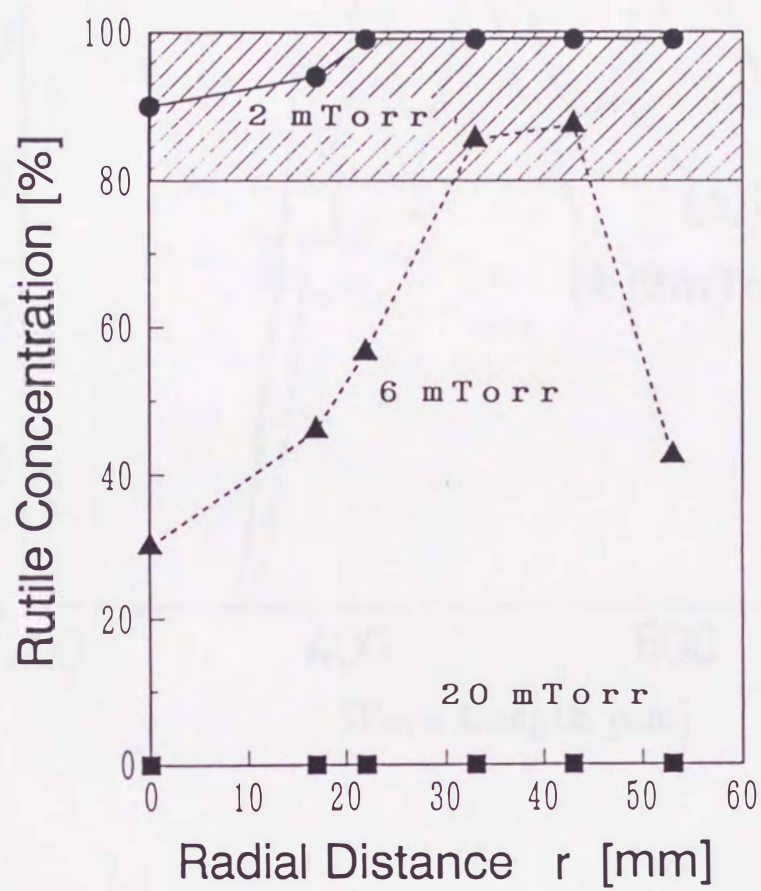


図 5-5 図 5-3 の XRD パターンから算出したルチル結晶の含有率。
斜線域は含有率 80% 以上のルチルリッチな TiO_2 を示している。

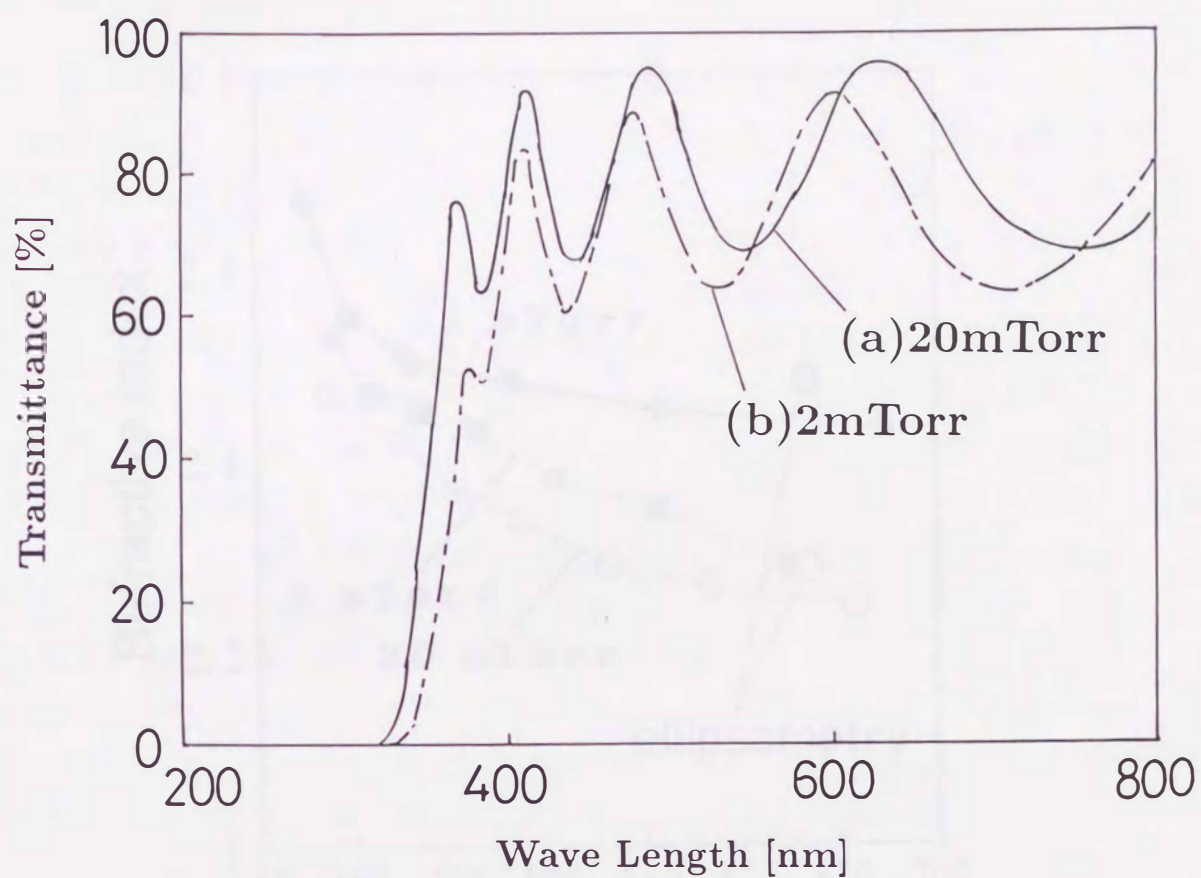


図 5-6 (a) 全圧 20mTorr で作成されたアナターゼ TiO_2 薄膜と
 (b) 全圧 2mTorr で作成されたルチル TiO_2 薄膜の分光透過特性の比較
 (a) は図 5-3(a) $r=22\text{mm}$ 、(b) は図 5-3(c) $r=22\text{mm}$ の試料である。

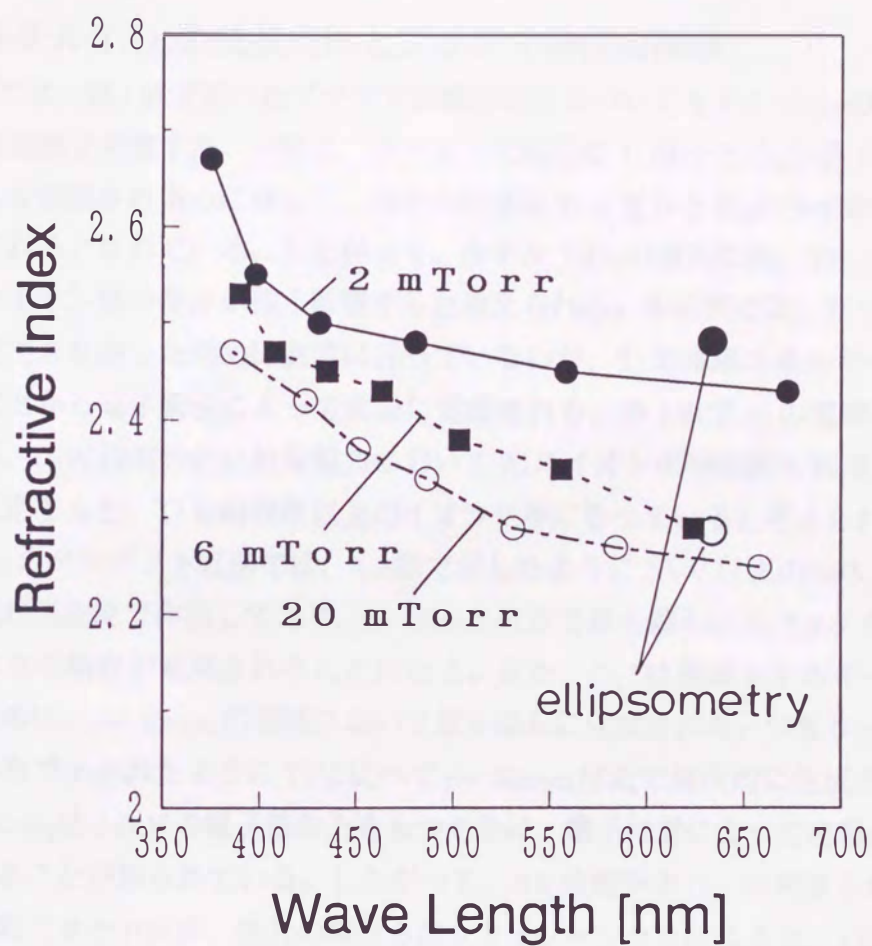


図 5-7 作成された TiO_2 薄膜の屈折率の波長依存性。分光透過特性から Swanepoel の方法^[17]によって求めた。エリプソメトリによる 633nm における測定値を併記した。

2.25~2.47の範囲にあるのに対し、2mTorrで作成されたルチル TiO_2 では2.44~2.67の範囲にあり、アナターゼ TiO_2 よりも0.2程度大きいことがわかる。2.67の屈折率は、標準試料の2.72にほぼ匹敵する値である。尚、633nm波長のHe-Neレーザーを光源とするエリプソメータによる測定結果は、上記の値をやや上回っており、本研究で作成されたルチル薄膜が極めて高い屈折率をもつことが確認できた。

5.4 ルチル TiO_2 の成長条件とプラズマ特性の関係

本節では、第4章で述べたプラズマ診断結果に基づいてルチル TiO_2 の成長条件および成長機構を考察する。一般に、アナターゼ結晶はTi原子と O_2 分子イオンとの結合によって形成されるのに対して、ルチル結晶はTiイオンと O_2 分子イオンが結合して形成されるとされている。したがって、ルチル TiO_2 の成長には、 Ti^+ 、 O_2^+ 、 O_2^- といったイオン種の存在が強く影響すると考えられる。本研究では、 Ti^+ の発光は明確に同定できなかったために測定は行っていないが、Tiの電離エネルギーは6.82eVと低いことから電子衝突によって容易に電離される。第3章でAlの電離について調べた結果、10W程度の低い放電電力においてAlのイオン化率は数%程度であったことから推定すると、Tiも同程度以上のイオン化率になっていると考えられる。特に、 $r \sim 30\text{mm}$ のターゲット近傍では、4.3節で示したように20eV以上のエネルギーを有する電子が高密度で存在しており、 $r \sim 30\text{mm}$ 付近で最も盛んにスパッタされたTi原子のかなりの割合が電離されることになる。また、 O_2^+ は電離エネルギーが12.2eVと高いために、 $r \sim 30\text{mm}$ の領域において最も盛んに生成される。つまり4.3.1節の発光強度分布で示されたようにTiに比べて $r \sim 30\text{mm}$ 付近で局所的に生成される。

一般に O_2 は3.8eVの電子親和力をもつために、電子付着によって容易に負イオン O_2^- になることが知られている。したがって、RF放電中の O_2^- の密度もかなり高いと考えられてきた[18]が、最近の柴田らのシミュレーションによると、1Torrの O_2 放電中において O_2^- 密度は、 O_2^+ に比べ、2~3桁低いことが指摘されている[19]。ルチル成長に対する O_2^- の寄与の可能性は排除できないものの、最近になって O_2^+ イオンを基板に入射させるイオンビーム法でルチル TiO_2 が成長することが報告されており[20]、 O_2^+ の寄与が主であるといつてよいと考えられる。

次に、基板へ入射する粒子束のエネルギーについて考える。全圧が20mTorrのとき、Ti原子の平均自由行程はおよそ4mmであり、ターゲットと基板間の距離35mmの1/10程度である。これに対して全圧が2mTorrでは、40mm程度となってターゲッ

トと基板間の距離よりも大きい。一般的に、スパッタされた原子は、数eV~10eVの初期エネルギーを有することがわかっている。20mTorrの場合には、Ti原子は基板へ到着するまでに数回以上の衝突を経て初期エネルギーの大部分を失い、基板へ到着するエネルギーは最終的に1eV以下に低下すると考えられる。200mTorrでは、Ti原子は基板到着前に十分な衝突を繰り返して熱速度($\sim 0.03\text{eV}$)まで緩和されることになる。これに対して2mTorrの場合には、Ti原子の多くは衝突を経ずに数eV以上の初期エネルギーをもって基板へ入射する。加えて重要と考えられることは、捕捉領域を中心に電離生成された Ti^+ や O_2^+ はプラズマ中の電界による加速を受けるために、より大きなエネルギーをもって基板へ突入することである。本研究で対象としたRFマグネトロンスパッタリング装置では、空間内のプラズマ空間電位は4.3.2で示したように、2mTorrの場合基板付近においておよそ15V程度であるため、 Ti^+ および O_2^+ は15eV程度のエネルギーを得て基板へ入射すると考えられる。このような高いエネルギーをもつ原子やイオンは基板表面に到達した後、そのエネルギーを表面移動(マイグレーション)に費やして安定なサイトを見つけて結合する。この表面移動の効果は、均一且つ結晶性のよい薄膜の成長に大きく貢献する[21]。

以上の検討から、ルチル TiO_2 の成長の要因として2つ挙げることができる。一つは、結晶核の形成に直接結び付く Ti^+ や O_2^+ といったイオン種の密度が高いことである。現段階でルチル成長に最も影響を及ぼす粒子種を指摘するには到っていないが、電離エネルギーの高い O_2^+ の生成が鍵となっていると推測される。もう一つは、基板へ入射する粒子のエネルギーが高いことである。 Ti^+ や O_2^+ は電界によって加速されて10eV以上のエネルギーで基板へ入射するために、例えフラックスは小さくともルチル結晶成長に決定的な寄与を果たすと考えられる。以上の考察に立脚して考えれば、全圧が20mTorr以上の場合にもTiおよび O_2 の電離を促進することでルチル TiO_2 を作成することができると考えられる[22]。そこで、電子エネルギーの高いプラズマを生成すること、あるいは基板付近での電子衝突を増加させることという観点から、次章で述べるプラズマの能動的制御によるルチル TiO_2 作成の試みが生まれるに到った。

5.5 結言

既製の従来型装置に比べ強い磁場強度を有するRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて、 O_2 との反応性スパッタリング法により TiO_2 薄膜を作成した結果、以

下の成果を得た。

1. TiO_2 薄膜の結晶性は、基板の径方向位置に強く依存し、水平方向磁場強度が最も大きい $r=30\text{mm}$ 、あるいはその近傍において最も強い配向性を示すことが明らかとなった。これは、 $r \sim 30\text{mm}$ のターゲット近傍のプラズマが局所的に高温・高密度であるというマグネトロンプラズマ特有の構造に起因するものである。
2. TiO_2 薄膜の堆積速度は、 $r \geq 30\text{mm}$ の周辺部では低下が著しいが、それより内側の領域ではほぼ一定であった。これは $r=30\text{mm}$ のターゲット付近で主に電離生成された高密度のプラズマがその直下ではなく内側領域へ拡散していくために、 $r \leq 30\text{mm}$ の領域で反応性が維持されているためと考察された。
3. TiO_2 薄膜の結晶性は全圧に強く依存し、全圧の低下に伴いアナターゼ型からルチル型へと結晶型が変化することが判明した。全圧が 20mTorr のとき、作成された薄膜は 100% アナターゼ TiO_2 であったが、 2mTorr の全圧では 100% ルチル TiO_2 が得られた。全圧低下によるルチル結晶の成長は、 $r \sim 30\text{mm}$ のターゲット近傍で生成される高エネルギー電子による Ti や O_2 の電離の増加と、長い平均自由行程による基板入射粒子のエネルギーの増加に起因すると考察された。
4. 従来、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 以上の基板温度での成膜と、成膜後の $600 \sim 800^\circ\text{C}$ の熱処理を組み合わせで作成されてきた 100% ルチル TiO_2 薄膜が、非加熱のほぼ室温基板上に作成できることが初めて明かとなった。得られたルチル薄膜は、波長 350nm において 2.67 の高い屈折率を有しており、光学特性に優れていることがわかった。

参考文献

- [1] S. Schiller, G. Beister, S. Schneider and W. Sieber: Thin Solid Films 72(1980) 475.
- [2] W.T. Pawlewicz and R. Busch: Thin Solid Films 63(1979) 251.
- [3] 清野学：酸化チタン—物性と応用技術，技報堂出版 (1993).

- [4] P. Loble, M Huppertz and D. Mergel: Thin Solid Films 251(1994) 72.
- [5] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber and E. Hacker: Thin Solid Films 83(1981) 239.
- [6] K.G. Geraghy and L.F. Donaghy: Thin Solid Films 40(1977) 375.
- [7] D. Wicaksana, A. Kobayashi and A. Kinbara: J. Vac. Technol. A10(1992) 1479.
- [8] S. Miyake, K. Honda, T. Kohno, Y. Setsuhara, M. Satou and A. Chayahara: J. Vac. Sci. Technol. A10(1992) 3253.
- [9] P.J. Martin: J. Mater Sci. 21(1986) 1.
- [10] K. Fukushima, I. Yamada and T. Takagi: J. Appl. Phys. 58(1985) 4146.
- [11] L.M. Williams and D.W. Hess: J. Vac. Sci. Technol A1(1983) 1810.
- [12] A. Shibata, K. Okimura, Y. Yamamoto and K. Matsubara: Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993) 5666.
- [13] T. Zhang, L. Zhang and X. Yao: Proc. Int. Conf. Electron Compon. Mater. 1992 (CHN).
- [14] K. Okimura, N. Maeda and A. Shibata: Proc. 12th Symp. on Plasma Processing (1995) 477.
- [15] R.A. Spurr and H. Myers: Anal. Chem. 29(1957) 760.
- [16] B.D. Cullity: Element of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, 2nd eds., 1978.
- [17] R. Swanepoel: J. Phys. E: Sci. Instrum. 16(1983) 1214.
- [18] A. Kono, M. Havelag, G.M.W. Kroesen and F.J. de Hoog: J. Appl. Phys. 70(1991) 2939.
- [19] M. Shibata, N. Nakano and T. Makabe: Proc 12th Symp. on Plasma Processing (1995) 79.

- [20] A.Caballero, D.Leinen, A.Fernandez, A.Justo, J.P.Espinos and A.R.Gonzalez-Elise: J. Appl. Phys. 77(1995)591.
- [21] T. Takagi: Thin Solid Films 92(1982) 1.
- [22] K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi and K. Tsuchida: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.

第6章 プラズマの能動的制御によるTiO₂膜質の制御

6.1 諸言

プラズマプロセッシングにおいて、プラズマ特性を能動的に制御する研究は、プラズマ診断法の進展と相まってプラズマCVD法を中心に近年盛んに行われている[1]。特に、反応ガスの分解や電離を促進することや高速膜の目的から、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ[2]や誘導結合型プラズマ(ICP)[3]を用いて高温($T_e \geq 5\text{eV}$)、高密度($N_e \geq 10^{11}\text{cm}^{-3}$)のプラズマを発生する技術が急速に進展してきた。一方で、プロセスにおいて最適な反応を効率よく進行させるために、電子温度を幅広く制御する方法も研究されており、放電をパルス化してそのデューティ比を変える方法[4]や、ホローカソードの形状を工夫する方法[5]などが知られている。しかしながら、これらの技術は既存の装置への応用という面では装置や電源系の改造を要する欠点もある。

プラズマCVD法において、反応に直接寄与しないHe、Ar、Xeといった希ガスを希釈ガスとして用いる方法は、簡便且つ安価なプラズマ制御法として注目されている。希釈ガスとプラズマ特性との関係は、シミュレーション計算等によって基礎研究が進められているが[6][7]、実際に膜へ応用して膜質との相関を調べた例は少ない[8]。

本章では、RFマグネトロンスパッタリング法において混合ガスとしてHeを加えることによるTiO₂薄膜の結晶性の変化について調べる。尚、スパッタリングを対象としているので、ここでは混合ではなく混合という言葉を用いることとする。Heは、24.6eVの高い電離エネルギーを有する希ガスであり、Arの電離エネルギー15.8eVとの差が大きいことから、プラズマの電子温度の増加が予想される。また、Arと同様に2つの準安定準位を有するためその効果も期待できる。第4章、第5章で明らかになったように、より優れた物性を有するルチルTiO₂薄膜はプラズマ中の電子エネルギーに強く依存する。

本章の第2節において、He混合によって電子エネルギーがどのように変化するかを明らかにする。第3節では、He混合スパッタリングによってTiO₂薄膜を作成し結晶性を評価した結果を示し、He混合が膜質に及ぼす効果を明らかにする。また、既製の量産用スパッタリング装置に対してHe混合を適用した結果を併せて示す。更に第4節では、もう一つのプラズマの能動的制御法として試みた熱電子アシストによる

TiO₂薄膜作成について述べる。第5節は結言である。

6.2 He混合プラズマの診断

使用したRFマグネトロンスパッタリング装置については、既に第4章および第5章で述べた通りである。本研究ではHe混合の方法として、ArとHeの全流量を50sccm一定に保ち、Heの流量を10sccm刻みで変化させた。また、成膜時と同一の条件とするためにO₂の流量は3sccm一定に保った。ターゲットと基板間の距離は35mm一定、RF電力は200W一定とした。そして第4章、第5章の実験と同様に、全圧のみを2mTorr、6mTorr、20mTorr、200mTorrの4種類に設定した。第5章で明らかになったように、全圧が2mTorrのとき100%ルチルTiO₂が作成できるのに対して、20mTorrでは100%アナターゼTiO₂でありルチル結晶の成長は見られなかった。そこで20mTorrにおけるHe混合の効果に特に注目することとした。He混合時のプラズマ診断は発光分光、エネルギー分析器によって行った。以下に、20mTorrにおけるデータを中心に実験結果を示していく。

6.2.1 発光強度の空間分布

Heの流量を30sccm、Arの流量を20sccmとしたときのTi(395nm)の発光強度の径方向空間分布を図6-1に、また同条件におけるO₂⁺(523nm)の径方向分布を図6-2に示す。比較のためにAr50sccmでHe混合なしの場合の分布も測定して併記した。図6-1より、Tiの発光強度はターゲットからの距離が10mm、25mmいずれの場合もAr-O₂系の法が全域に渡ってやや高い。これに対して図6-2より、O₂⁺の発光強度は $r \geq 15\text{mm}$ の領域でHe-Ar-O₂系の方が強くなっており、 $z=25\text{mm}$ ではAr-O₂系の2倍程度となっている。つまり、励起エネルギーの高いO₂⁺の発光強度はHe混合によって増加することがわかる。この結果は、4.3で示した結果において、2mTorrの場合20mTorrに比べTiの発光強度は小さいが、O₂⁺は逆に大きいという結果と同様である。これよりHe混合によってO₂⁺の発光に寄与するような高エネルギーの電子成分が増加したと考えられる。

6.2.2 電子エネルギー分布

全圧は20mTorr一定のまま、Heの流量を10sccm刻みで変えたときの電子エネルギー分布を図6-3に示す。測定位置は $r=30\text{mm}$ 、 $z=8\text{mm}$ であり、エネルギー分析器は上向きとした。図6-3よりHe流量の増加と共に、10~20eV以上の高エネルギー電

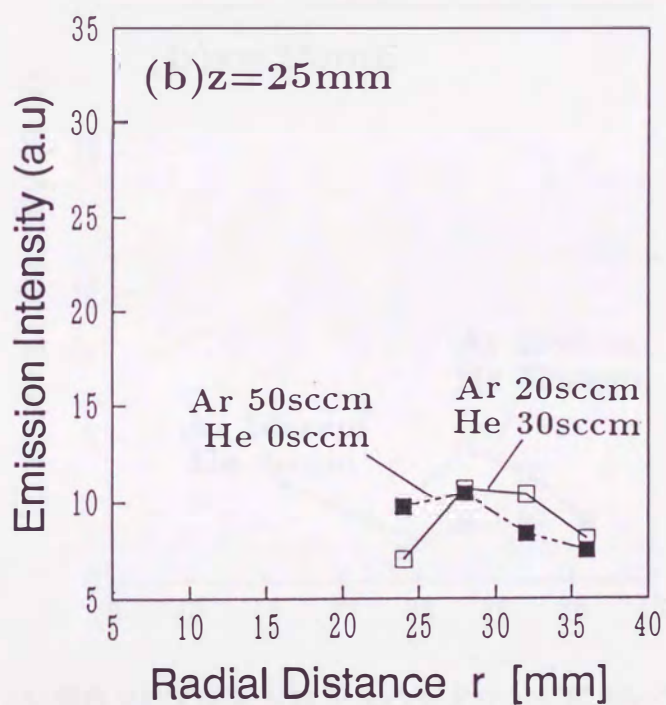
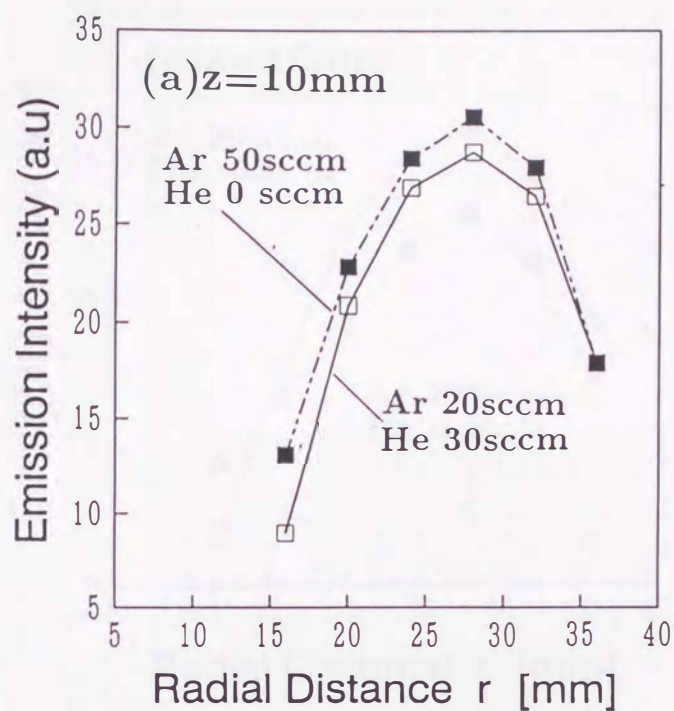


図 6-1 He 混合 RF マグネトロンスパッタリングにおいて (a) $z=10\text{mm}$ (b) $z=25\text{mm}$ で測定した Ti(395nm) の発光強度の径方向分布。He30sccm, Ar20sccm の場合と Ar50sccm の場合を比較している。全圧 20mTorr、RF 電力 200W。

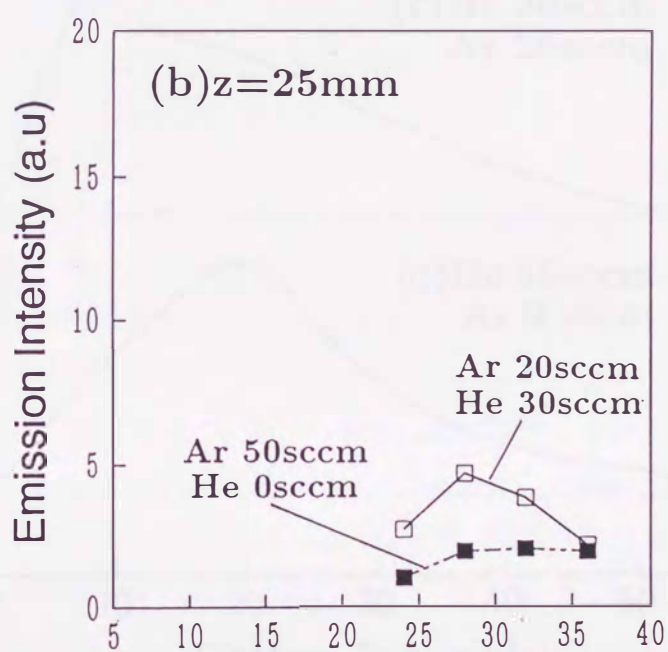
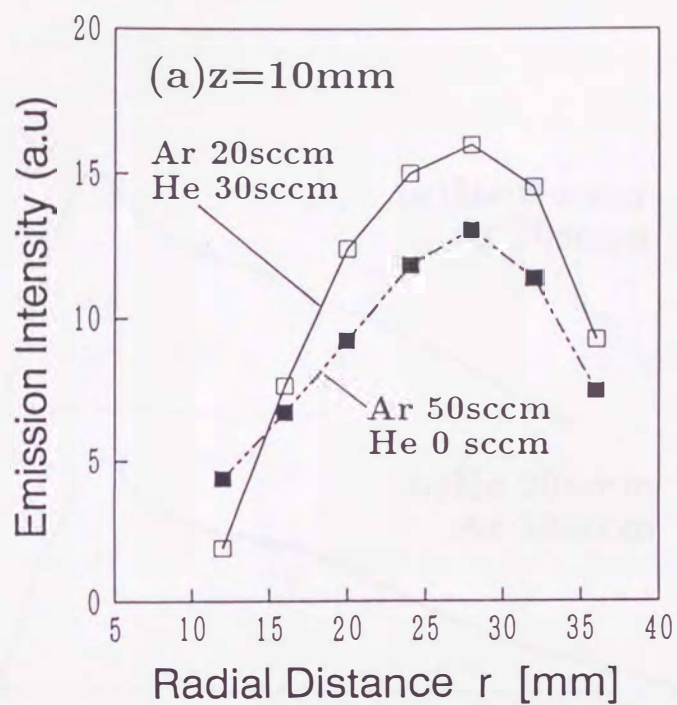


図 6-2 He 混合 RF マグネトロンスパッタリングにおいて (a) $z=10\text{mm}$ (b) $z=25\text{mm}$ で測定した $\text{O}_2^+(523\text{nm})$ の発光強度の径方向分布。He30sccm, Ar20sccm の場合と Ar50sccm の場合を比較している。全圧 20mTorr、RF 電力 200W。

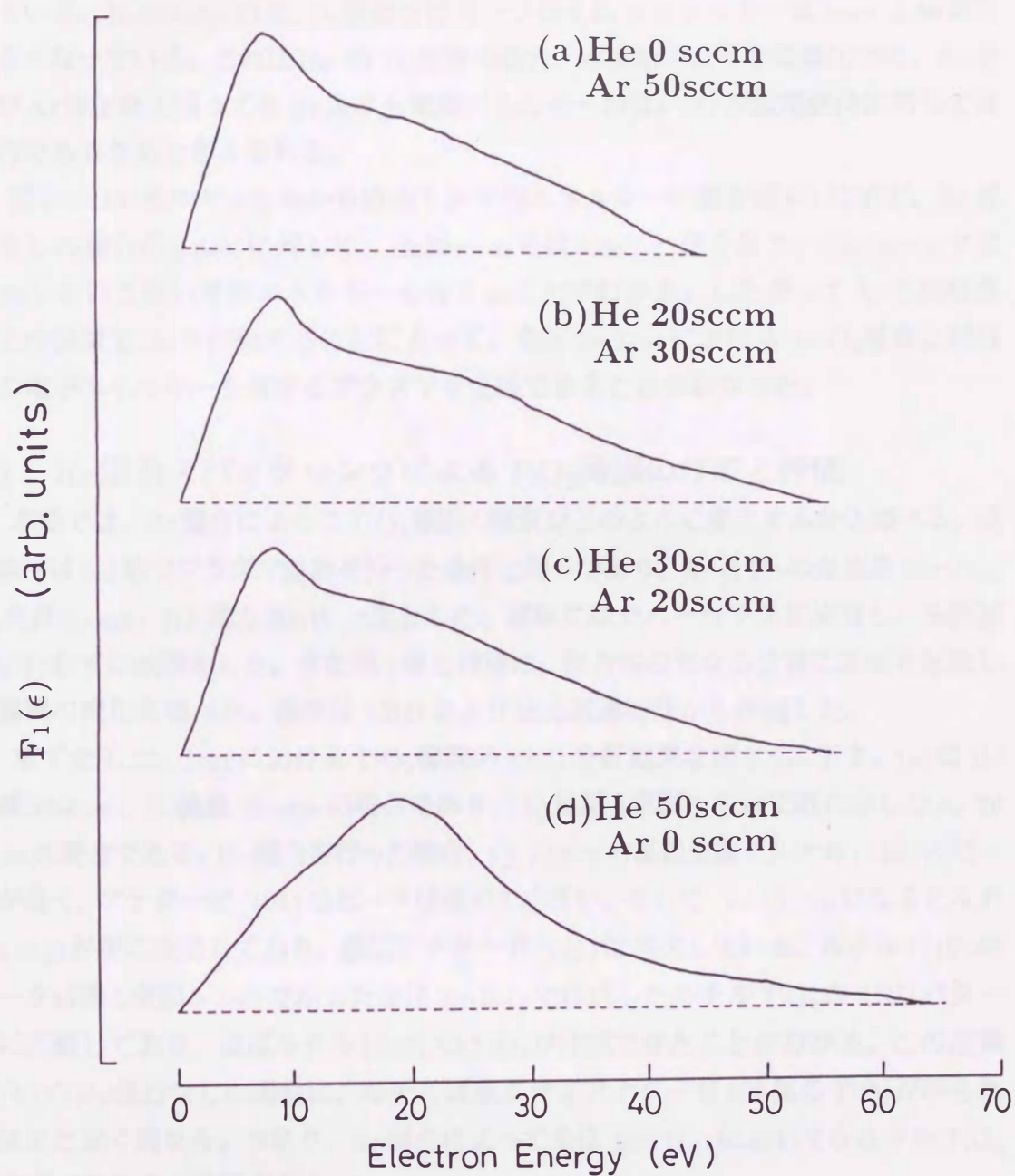


図 6-3 He 混合 RF マグネトロンスパッタリングにおける一次元電子エネルギー分布の He 流量依存性。グリッド型エネルギー分析器の位置は $r=30\text{mm}$, $z=8\text{mm}$ で上向き。He と Ar の全流量を 50sccm 一定としている。

子成分が増加していく様子がわかる。例えば、検出された電子の最高エネルギーは He 混合なしの場合 42eV であるのに対して、He20sccm では 52eV に達している。またピーク値を取るエネルギーも He 混合によって高エネルギー側の 8eV 程度へシフトしている。He50sccm の He-O₂ 放電ではピーク値を取るエネルギーは 18eV と極めて大きくなっている。これは He-Ar-O₂ 放電の場合、本実験のような流量比では、He 分圧が Ar 分圧を上回っても He よりも電離エネルギーの低い Ar が放電維持に対して支配的であるためと考えられる。

図 6-3 のエネルギー分布から算出した平均エネルギーの値を図 6-4 に示す。He 混合なしの場合の 8.6eV に対して、He30sccm では 9.8eV と高くなり、He50sccm では 11.6eV という高い平均エネルギーを有することがわかる。したがって Ar と同程度以上の流量で He を供給することによって、全圧 2mTorr における Ar-O₂ 放電と同程度の電子エネルギーを有するプラズマを生成できることがわかった。

6.3 He 混合スパッタリングによる TiO₂ 薄膜の作成と評価

本節では、He 混合によって TiO₂ 薄膜の膜質がどのように変化するかを調べる。成膜条件は 6.2 節でプラズマ診断を行った条件と同一であり、Ar と He の全流量 50sccm、O₂ 流量 3sccm、RF 電力 200W 一定とした。基板にはカバーガラスを使用し、基板加熱は行わずに成膜をした。また第 4 章と同様に、径方向の異なる位置に基板を配置して膜質の変化を調べた。膜質は XRD および分光透過特性から評価した。

まず全圧 20mTorr における TiO₂ 薄膜の XRD 分析結果を図 6-5 に示す。(a) は He 流量 30sccm、Ar 流量 20sccm の場合であり、(b) は第 5 章図 5-3(a) で既に表示した Ar 50sccm の場合である。He 混合を行った場合、 $r \geq 22\text{mm}$ の基板位置でルチル (110) のピークが高く、アナターゼ (101) のピークは極めて小さい。そして、 $r=33\text{mm}$ になるとルチル (110) が更に成長しており、逆にアナターゼ (101) は消失している。ルチル (110) のピークは第 5 章図 5-3(c) で示した全圧 2mTorr で作成したルチル TiO₂ の XRD パターンに匹敵しており、ほぼルチル 100% の TiO₂ が作成できたことがわかる。この結果は (b) の He 混合なしの場合に、ルチルは成長せずアナターゼ 100% の TiO₂ が得られた結果と全く異なる。つまり、He 混合によって全圧 20mTorr においてもルチル TiO₂ が作成できることが示された [9]。

6.2 節で明らかになったように、He 混合によって放電中に 10~20eV 以上のエネルギーをもつ電子が増加し、O₂ の電離・励起が促進される。このためターゲット近傍

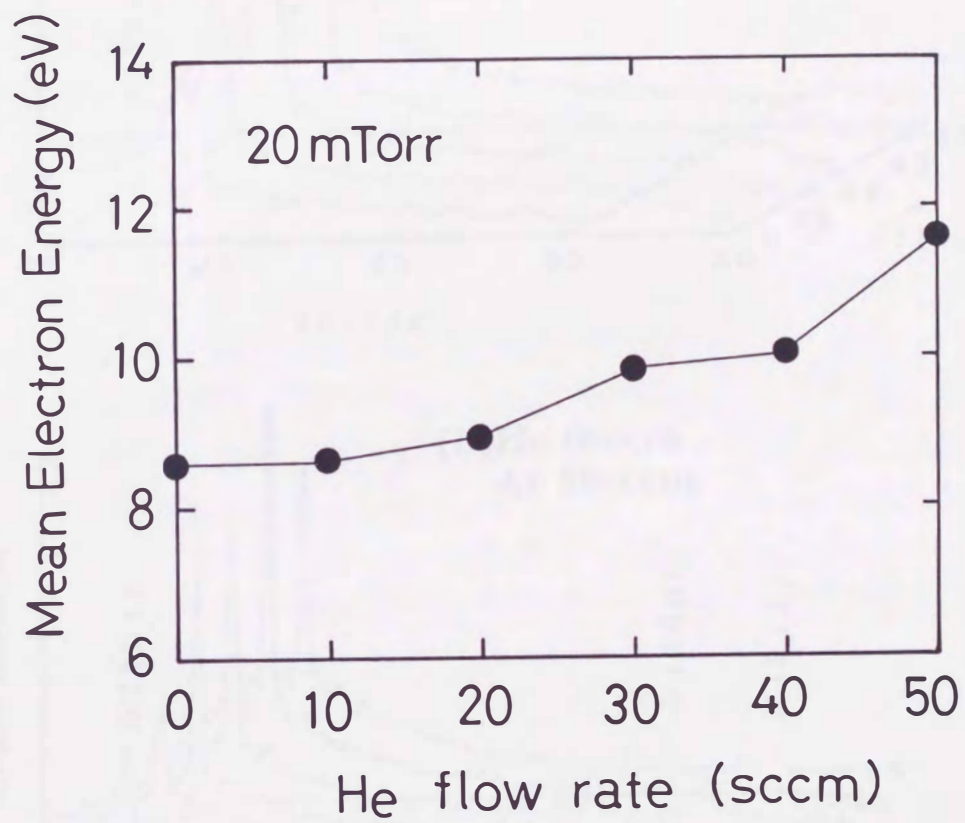


図 6-4 図 6-3 の電子エネルギー分布から算出した平均電子エネルギーの He 流量依存性。グリッド型エネルギー分析器の位置は $r=30\text{mm}$, $z=8\text{mm}$ で上向き。He と Ar の全流量を 50sccm 一定としている。

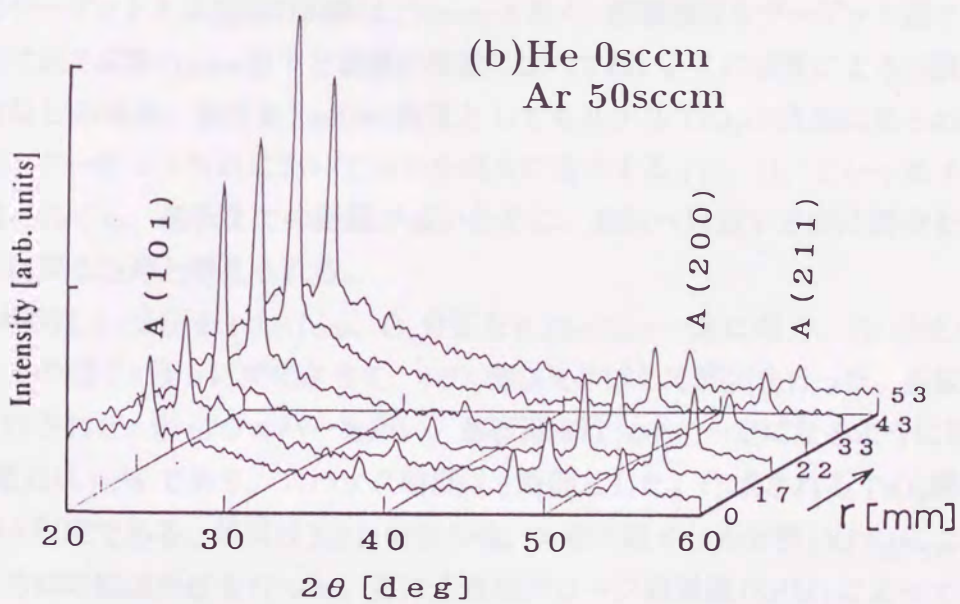
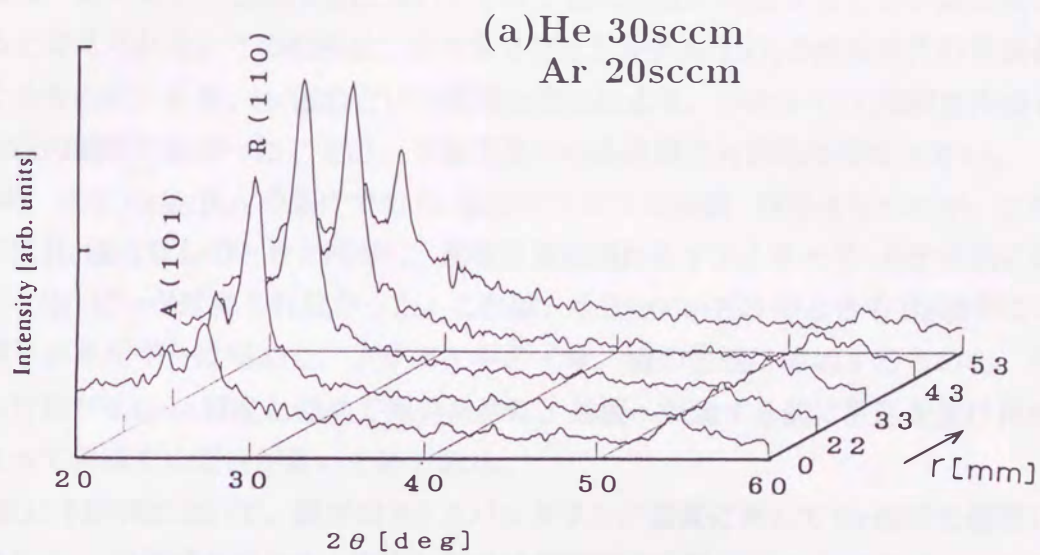


図 6-5 (a)He30sccm,Ar20sccm および (b)Ar50sccm で作成した TiO_2 薄膜の XRD パターン。全圧はどちらも 20mTorr 一定。(b)は図 5-3(a) と同一。

の $r \sim 30\text{mm}$ 付近のみならず、基板付近においても Ti^+ 、 O_2^+ といったイオン種が増加するために、結果的に基板へ入射するフラックスも大きくなりルチル結晶の成長をもたらすと考えられる。全圧は 20mTorr に保たれているため、粒子の平均自由行程はほぼ一定であり、基板付近においてイオン種の密度が増加することが最も効いていると考えられる。この結果は、第5章で行ったルチル TiO_2 の成長条件の考察を支持するものといえる。He 混合という簡便な方法により、ルチル TiO_2 薄膜を作成できる全圧の範囲が広がったことは、工業生産への応用面でも波及効果は大きい。

尚、全圧 200mTorr の条件でも He 混合プラズマで成膜・評価を行ったが、この場合には He 混合なしのときと同様に、基板位置に関わらずアナターゼ・ルチル共に結晶化の XRD ピークは見られなかった。これは、全圧 200mTorr のときも He 混合によって電子エネルギーは増加し、プラズマ中のイオン種の生成は増加するものの、平均自由行程が 0.4mm 程度と極めて短いために、基板へ到達する前に散乱を受け再結合によって消滅する割合が高いためである。

更に本研究において、既存の RF スパッタリング装置に対して He 混合を適用してルチル TiO_2 の作成を試みた。使用したのは徳田製作所製 CFS-8ES である。この装置ではターゲットと基板間の距離は 170mm と長く、磁場強度もターゲット面で 90gauss 、基板付近では数 Gauss 以下と前述の装置に比べて弱い。この装置による成膜では、He 混合なしの場合、全圧を 2mTorr 程度としてもルチル TiO_2 の成長は見られない。これは、ターゲット付近においてルチル成長に寄与する Ti^+ 、 O_2^+ といったイオン種が生成されても、基板までの距離が長いために、基板へ到達する前に衝突を経て中性粒子に戻るためと考えられる。

実験は Ar 分圧を 1.3mTorr 、 O_2 分圧を 0.23mTorr 一定に保ち、He 分圧を $0 \sim 0.56\text{mTorr}$ の間で5通りに変化させて、 TiO_2 薄膜を作成して評価を行った。基板には鏡面仕上げされた p 形 Si ウェハを用い、基板温度は 200°C 一定になるように制御した。RF 電力は 1kW であり、スパッタ時間は2時間とした。作成される TiO_2 膜の膜厚は $3000\text{\AA}$ 程度である。膜質は XRD 分析の他、X 線光電子分光分析 (XPS) によって膜の深さ方向の組成分析を行った。更に走査型プローブ顕微鏡 (SPM) によって膜の表面構造を観察した。

図6-6(a)に He 分圧を変化させたときの XRD パターンを示す。He 混合なしの場合、 $\text{A}(101)$ の強いピークをもつアナターゼ Ti であるが、He 分圧の増加とともに $\text{R}(110)$ が成長し、 $\text{A}(101)$ のピークは減少する。He 分圧が 0.53mTorr のとき $\text{R}(110)$ のピーク

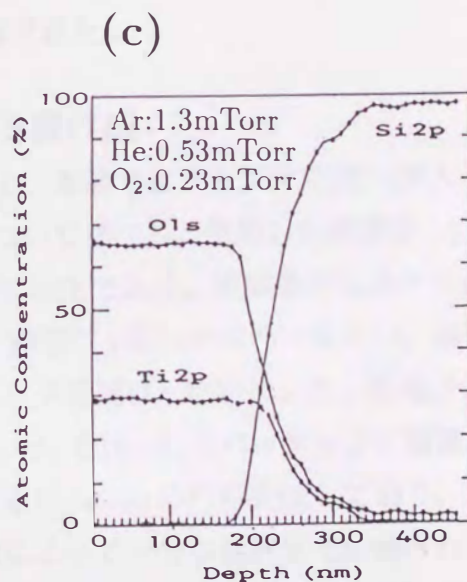
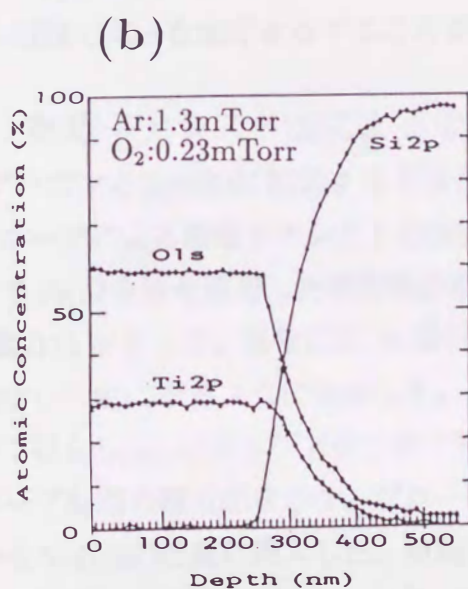
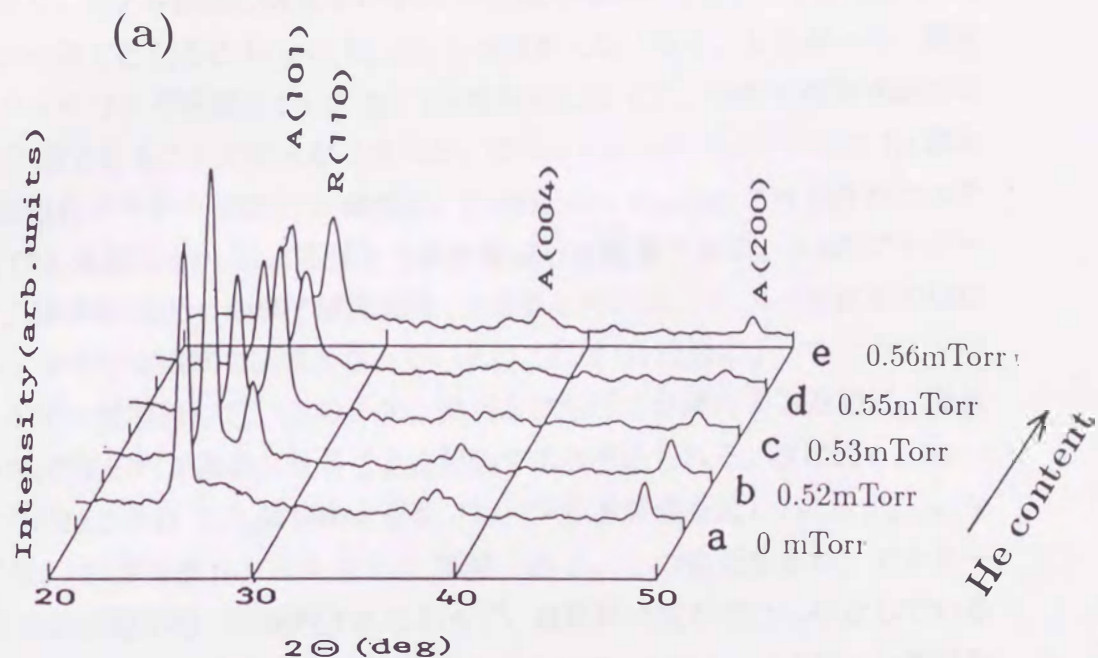


図 6-6 (a) 既製のスパッタリング装置において、He 分圧を変化させたときの TiO_2 薄膜の XRD パターン。He 分圧を 0~0.56mTorr まで変化させている。
(b) He 混合なし、および (c) He 分圧 0.53mTorr の場合の TiO_2 薄膜の XPS による深さ方向の組成分析結果。

クが最も大きく、ルチル結晶の含有率が多いTiO₂膜が得られることがわかる。He分圧が0.55mTorr以上となるとA(101),R(110)とも成長しなくなる。したがって、既存の量産型スパッタリング装置においても、He混合法によって、ルチル相が支配的なTiO₂薄膜を作成できることが明らかにされた。図6-6(b)(c)は、(a)に示したHe混合なしで作成されたアナターゼ型TiO₂薄膜と、He分圧が0.53mTorrで作成されたルチルリッチなTiO₂薄膜のXPSによる深さ方向の組成分析結果である。(b)のアナターゼ型の場合、膜中のTiとOの原子組成比は1:2であるのに対して、(c)ではその比は1:2.2であり、ややOが過剰な組成となっている。これはHe混合によってプラズマ中の電子エネルギーが増加して、O₂のイオン化および活性化が進行するために、基板面におけるO₂の反応性が高められることに起因すると考えられる。次に図6-6(b)(c)と同一条件で作成されたTiO₂薄膜の走査型プローブ顕微鏡像を図6-7に示す。(a)がアナターゼ型、(b)がルチルリッチなTiO₂薄膜である。この表面像より、アナターゼ型TiO₂では結晶粒が均一に配列されておらず、結晶粒の塊が凹凸に林立しているのに対して、ルチルリッチなTiO₂では結晶粒の塊もなく、20~30nmの均一な粒径から成ることがわかる。この結果は、5.3.2節において分光透過特性から求めた100%ルチルTiO₂の粒径が15~20nmであったこととほぼ一致しており、ルチルTiO₂薄膜は20nm程度の均一な粒径を有することが確認できた。

6.4 熱電子アシスト法によるTiO₂薄膜作成

プラズマを能動的に制御する方法として、本節ではプラズマ空間へ挿入した加熱プローブによる熱電子アシストの効果について述べる。使用した装置は、6.3節の後半でHe混合法を適用した徳田製作所CFS-8ESである。実験条件は全圧6mTorr、RF電力1kWとした。基板にはHe混合法と同様にp形Siウェハーを用い、基板温度は200°C一定になるように制御した。スパッタ時間は2時間とした。熱電子放出プローブは0.3mmφのタングステン線で製作した。図6-8にスパッタリング装置およびプローブ回路の構成図を示す。プローブは直径50mmの円形を成しており、基板電極から50mmの位置に挿入した。直流電流によって十分な温度まで加熱されるとプローブ表面からは熱電子が放出され、プローブとプラズマ空間との電位差で加速される。したがって、本実験ではプローブ回路を接地電極(GND)に対してバイアスし、そのバイアス電位を変化させてTiO₂の成膜・評価を行った[10]。

図6-9にプローブバイアスを変えた場合のXRDパターンを示す。(a)はプローブ

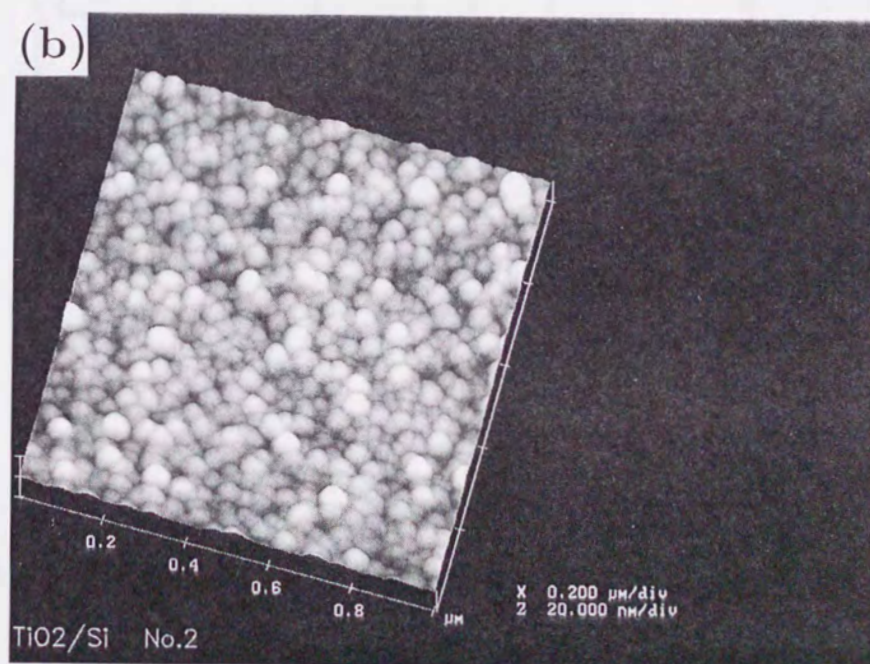
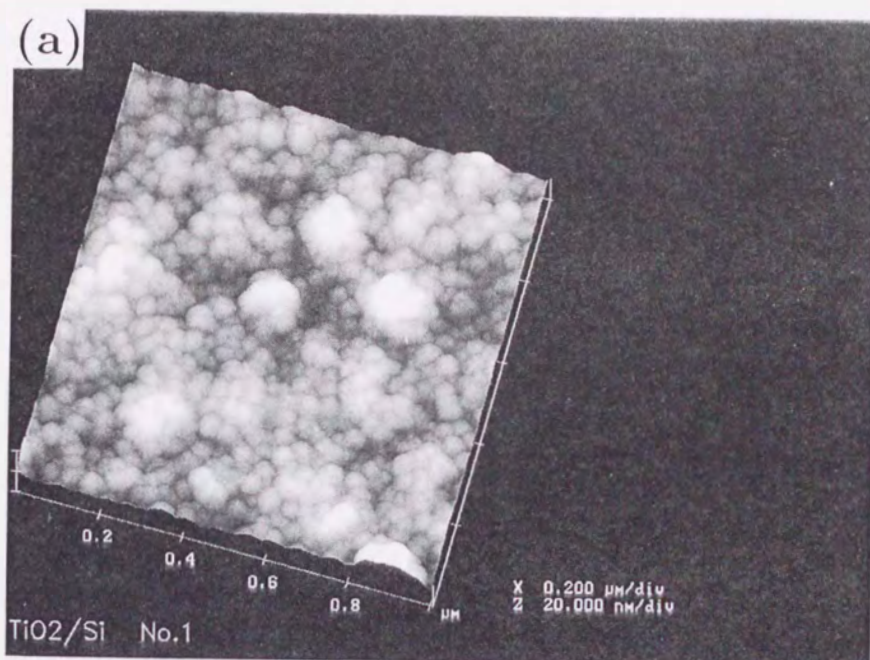


図 6-7 既製のスパッタリング装置において作成した (a) アナターゼリッチな TiO₂ 薄膜と (b) ルチルリッチな TiO₂ 薄膜の走査型プローブ顕微鏡像。

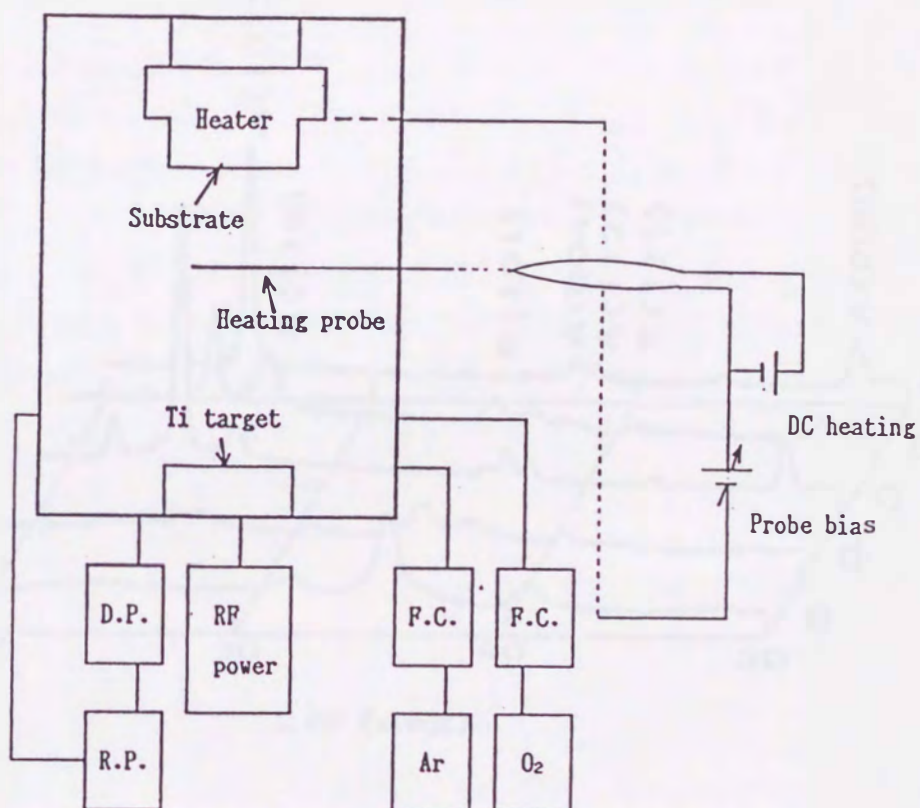


図 6-8 既製のスパッタリング装置に対する熱電子アシスト法の適用の構成図。ターゲットと基板電極の間隔は 190mm で、プローブは基板電極から 50mm の位置に挿入されている。プローブにはループ状の 0.3mmφ のタングステン線を用いている。

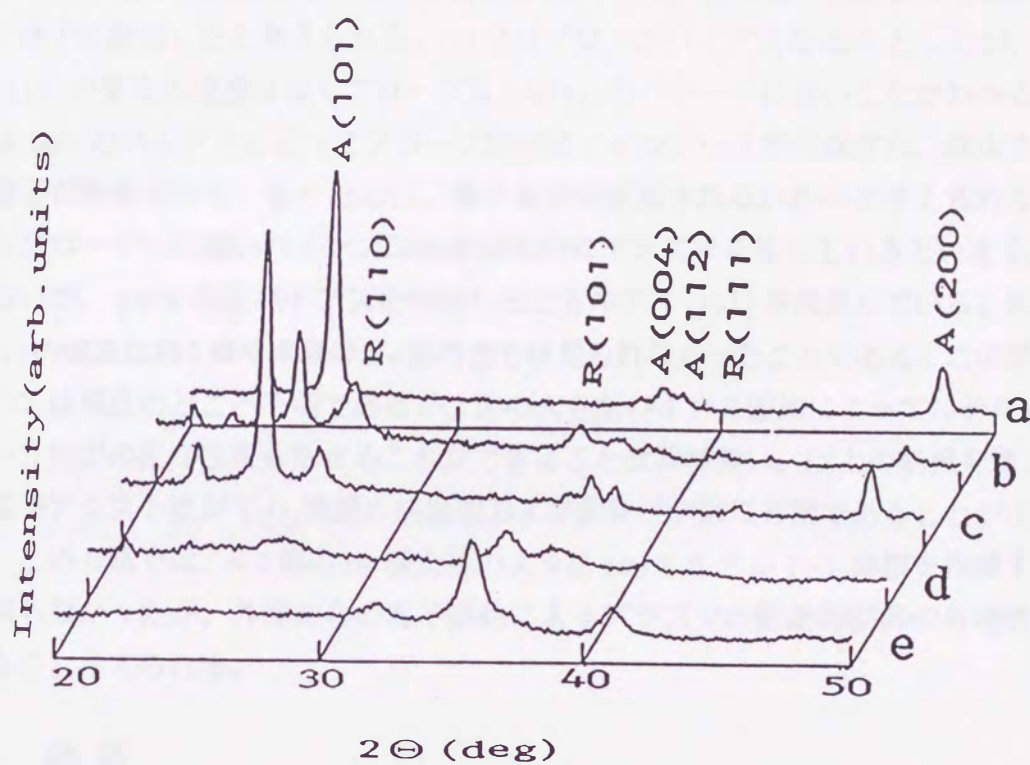


図 6-9 既製のスパッタリング装置において、熱電子放出プローブのアースに対するバイアス電圧を変えた場合の XRD パターン。
 (a) はプローブなし、(b) はバイアス 0V、(c) はバイアス -50V、
 (d) はバイアス +40V、(e) はバイアス +80V である。
 全圧は 6mTorr、RF 電力 1KW 一定。

を使用しないときであり、アナターゼ(101)の配向性が強い TiO_2 となっている。これに対してプローブを用いると、バイアスによってルチルのピークが現れてくることがわかる。(b)のプローブバイアスが0Vの場合、ルチル(110)が成長しアナターゼ(101)のピークが小さくなっていることがわかる。これは、6-3節においてHe混合によってルチル(110)が成長したと類似しており、プラズマ空間へ放出された熱電子がTiや O_2 の電離に寄与したことを示している。プラズマの空間電位はプローブ測定によれば20V程度であるので、熱電子は20eV程度の電位差で加速されて周囲の原子・分子に衝突したと考えられる。(c)ではプローブバイアスを-50Vとしたが、ルチル(110)の更なる成長はなくプローブなしの(a)のパターンに近いことがわかる。これは-50Vのバイアスによってプローブ周囲にイオンシースが形成され、放出される熱電子が中和されてしまうために、電子衝突が促進されないためと考えられる。つまりプローブへの深いバイアス印加が局所的にプラズマを乱しているといえる。(e)において、+80Vの正バイアスを印加したときルチル(101)が成長している。ルチル(101)の成長は第5章や本章のHe混合法では見られなかったことである。この原因については現在のところ不明であるが、正の大きなバイアス印加によってルチル(101)という特定の配向性をもたせることができることは興味深い。以上の結果を通して、熱電子アシスト法が TiO_2 薄膜の結晶型および配向性制御に有効であることが示された。この方法では、6-3節のHe混合法のように100%ルチル TiO_2 薄膜を作成するには到らなかったが、外部からの電子供給によるプラズマの能動的制御の有効性を示すものと考えられる。

6.5 結言

RFマグネトロンスパッタリングによる TiO_2 薄膜作成において、Heを混合ガスとして用いることによってプラズマ特性を能動的に制御して、より広範囲の全圧でルチル TiO_2 薄膜を作成することを試みた。また既製のスパッタリング装置を用いて熱電子アシストの効果を調べた。得られた成果は以下のようにまとめられる。

1. Ar流量を減らしHe流量を増加していくと、高エネルギー電子が増加し平均エネルギーも大きくなることがわかった。このような変化はAr流量を上回るHe流量の時に顕著であり、Ar50sccmの平均エネルギー8.6eVに対して、He流量30sccm、Ar流量20sccmの場合には9.8eVへ上昇した。これはHeがある程度混合すると、電離エネルギーの高いHeが放電維持に寄与するようになるためで

ある。このような電子エネルギーの増加によって、He 混合を行った場合の O_2^+ の発光強度は $r \geq 15\text{mm}$ の領域で大きく増加した。

2. He 流量 30sccm、Ar 流量 20sccm、 O_2 流量 3sccm として成膜を行った結果、He 混合なしでは 100% アナターゼ TiO_2 が成長する全圧 20mTorr において、ルチル相が支配的な TiO_2 が作成できることがわかった。基板位置が $r=33\text{mm}$ では、ほぼ 100% ルチル TiO_2 薄膜が得られた。更に既製の量産型 RF マグネトロンスパッタリング装置へ He 混合を適用した結果、混合なしでは作成できなかったルチルリッチな TiO_2 薄膜の作成が可能となった。作成されたルチル薄膜は、粒径 20~30nm の均一な粒径で構成されていることが確認できた。
3. 既製の量産型スパッタリング装置へ熱電子アシスト法を適用して、熱電子放出プローブのバイアス変化によって TiO_2 の結晶型および配向性が変化することを見出した。プラズマ空間における熱電子によるイオン化や励起の促進効果があることがわかった。
4. 1~3 の成果を通して、ルチル TiO_2 の成長は 4~5eV 程度以上の高い電子温度を有するプラズマによってもたらされることを実証すると共に、プラズマの能動的制御によって基板表面での現象である薄膜の結晶化を制御できることを示した。

参考文献

- [1] 板谷良平：応用物理 59(1990) 912.
- [2] M.Murata, S.Uchida, K.Kishimoto, M.Tanaka, A.Komori and Y.Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992) 1499.
- [3] A.J. Perry and R.W. Boswell: Appl. Phys. Lett. 55(1989) 148.
- [4] K. Murayama, S. Fukushima, T. Sumitomo A. Hatta, Y. Yasaka and R. Itatani: Proc 9th Symp. on Plasma Processing (1992) 323.
- [5] S. Iizuka, T. Koizumi and N. Sato: Proc. 7th Symp. on Plasma Processing (1990) 313.

- [6] M. Yamamuka, C. Weiming, K. Tachibana, A. Yuuki and Y. Matsui: Proc. 9th Symp. on Plasma Processing (1992) 351.
- [7] 茅根崇弘、加藤一司、小野茂、堤井信力、J.S.Chang: 電気学会プラズマ研究会資料 EP-94-42(1994) 83.
- [8] T. Fujii, T. Koyanagi, K. Morofuji, T. Kashima and K. Matsubara: Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994) 4482.
- [9] 柴田明、沖村邦雄、松原覚衛: 真空 37(1994) 826.
- [10] A. Shibata, K.Okimura, Y.Yamamoto and K.Matsubara: Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993)5666.

第7章 総 括

スパッタリング法に代表される物理的気相蒸着 (Physical Vapor Deposition, 略して PVD) 法は、半導体製造プロセスにおける電極形成や各種の機能性電子材料の作製を中心に、薄膜作成の分野で重要な基礎技術になっている。しかしながら、PVD 法の気相診断に関しては未だに取り組みがほとんど行われておらず、気相のプラズマパラメータは未解明である。これは、PVD 法では多くの場合金属蒸気や反応性ガスが存在する混合放電であるため、気相診断を適用する上で問題点が多いことが大きな要因となっている。本論文はこのような現状を踏まえ、PVD 法における気相診断を総合的に行うと共に、気相状態と薄膜の物性との関連を明らかにすることを目的とした。研究対象として光学材料への応用が進みつつある TiO_2 を選び、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて総合的なプラズマ診断を行った上で TiO_2 薄膜の作成・評価を行った。その結果、RF マグネトロンスパッタリングのプラズマ特性を明らかにすることができた。加えて、基板を加熱することなく完全なルチル TiO_2 薄膜を作成することに初めて成功した。そして、気相診断結果との相関から、従来推測の域にとどまっていたルチル結晶の成長条件を明確に示すと共に、ルチル TiO_2 作成のための能動的制御の指針を与えることができた。以下に各章の成果を要約する。

第2章では PVD 法に対して有効なプラズマ診断法を確立した。各診断法の特徴をまとめると以下のようになる。

1. Al-Ar 混合気体放電において、プローブを清浄に保った状態で測定を行うことができるプローブ測定系を開発した。それは、-300V の深い負バイアスでイオン bombard を断続しながら、数秒以内でプローブ測定を行う間欠測定法である。
2. ドリベステン法によって電子エネルギー分布を測定するために、プローブ電流をオペアンプによって2階微分する方法を採用した。1. のプローブ測定系との組合せにより、リアルタイムでの電子エネルギーのモニタリングが可能となった。
3. 一枚グリッドをもつ小口径 ($\sim 5\text{mm}\phi$) のエネルギー分析器を製作して、Ar 直流放電に適用した結果、10eV 以上の高エネルギー電子を感度よく検出できることがわかった。

4. プラズマ空間電位変動を補償する共振回路を有する自己補償型シングルプローブをRF放電に適用し、補償効果を確認した。
5. Alを陰極とするホローカソードランプによる原子吸光法を適用して、プラズマ中のAl原子密度を定量的に評価した。原子密度の値は膜堆積速度から見積った値とほぼ一致しており、定量的評価法の妥当性が検証できた。

第3章では、Ar放電中でAlを蒸発させる直流Al-Ar混合気体放電に対して、分光法及び静電プローブ法を適用してAl原子密度、Ar準安定原子密度、電子密度および電子エネルギー分布関数を測定し以下の結論を得た。

1. Ar準安定原子密度は、陰極からの距離とArガス圧に強く依存しガス圧上昇と共に増加し、200mTorr程度で最大値($1.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$)となり、その後は逆に減少する事がわかった。これは、シース中の電界による電子の加速とガス圧上昇に伴う電子エネルギーの低下との兼ね合いによるものである。
2. Arガス圧が20mTorrのとき、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度のAl原子が混合すると、純Ar放電に比して電子エネルギーが低下すると共に電子密度が増加することがわかった。これは、Al-Ar混合放電ではArに比べて電離エネルギーが格段に低いAlによってプラズマ特性が決まるためである。
3. Arガス圧が20mTorrのとき、Alのイオン化率として $\sim 2\%$ を得た。これは、Alからの電子供給が支配的となることから、電子密度をAlイオン密度に等しいとして算出した値である。
4. Arガス圧が140mTorrのとき、20mTorrの場合と対照的にAlが混合すると電子密度の増加と共に電子エネルギー分布に高エネルギーテイル成分が生じて平均電子エネルギーが増加した。電離レートを定量的に評価した結果、Ar準安定原子によるペニング電離の寄与が現れることがわかった。PVD法においてペニング効果を積極的に利用するためには、最適なガス圧を見出すことが必要であるといえる。

第4章では、ターゲット面において最大横磁場強度160Gaussを有するRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて、 TiO_2 薄膜の作成プロセスに対してプラズマ診断を行った結果以下の成果を得た。

1. 全圧 2mTorr のとき、 $r=30\text{mm}$ 、 $z=8\text{mm}$ の位置において、 $T_e=9\text{eV}$ と極めて高いエネルギーをもつ電子が存在するのに対して、全圧が 6mTorr 以上では 4eV 程度以下という結果を得た。エネルギー分析器によって測定した電子エネルギー分布も同様の結果であり、2mTorr では 50eV のエネルギーを有する電子が検出された。これは $r=30\text{mm}$ で最大値をもつ水平方向磁場による電子の閉じ込めの効果が、平均自由行程の長い 2mTorr のとき最も顕著に現れるためである。
2. 全圧 2mTorr のとき、 $z=8\text{mm}$ の位置で中央 ($r=0\text{mm}$) における Ne は、 $r=30\text{mm}$ における Ne よりも 2 桁低く顕著に局在化していることがわかった。このため、ターゲット中央部はほとんどスパッタされないことが判明した。全圧が 20mTorr のときの $r=0\text{mm}$ と $r=30\text{mm}$ における Ne の差は 3 倍程度であり、2mTorr 程大きな差異は見られなかった。
3. 全圧 2mTorr のとき $r \geq 15\text{mm}$ の領域で O_2^+ の発光強度は最大であるのに対して、Ti の発光強度は全圧 20mTorr のときが最大となった。これは、全圧 2mTorr ではターゲット近傍の $r \sim 30\text{mm}$ の領域で生成される、 O_2^+ の励起のしきい値以上の高エネルギー電子が極めて多いためである。Ar、O、 O_2 の発光強度はいずれもガス圧の低下と共に減少した。
4. 原子吸光法によってスパッタされた Ti 原子密度を測定した結果、Ar 放電において $r \sim 24\text{mm}$ および $z \sim 8\text{mm}$ の位置で最大値となることがわかった。Ti 原子密度は RF 電力 180W において $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-3} \sim 1.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ の範囲であった。 O_2 を導入すると吸収率は測定限界付近まで低下し、Ti 原子密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 以下になると推定された。これは O_2 導入によってターゲット表面が酸化されスパッタリングレートが低下するためと考えられる。

第 5 章では、既製の従来型装置に比べ強い磁場強度を有する RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、 O_2 との反応性スパッタリング法により TiO_2 薄膜を作成した結果、以下の成果を得た。

1. TiO_2 薄膜の結晶性は、基板の径方向位置に強く依存し、水平方向磁場強度が最も大きい $r=30\text{mm}$ 、あるいはその近傍において最も強い配向性を示すことが明らかとなった。これは、 $r \sim 30\text{mm}$ のターゲット近傍のプラズマが局所的に高温・高密度であるというマグネトロンプラズマ特有の構造に起因するものである。

2. TiO_2 薄膜の堆積速度は、 $r \geq 30\text{mm}$ の周辺部では低下が著しいが、それより内側の領域ではほぼ一定であった。これは $r=30\text{mm}$ のターゲット付近で主に電離生成された高密度のプラズマが、その直下ではなく内側領域へ拡散していくために、 $r \leq 30\text{mm}$ の領域で反応性が維持されているためと考察された。
3. TiO_2 薄膜の結晶性は全圧に強く依存し、全圧の低下に伴いアナターゼ型からルチル型へと結晶型が変化することが判明した。全圧が 20mTorr のとき、作成された薄膜は 100% アナターゼ TiO_2 であったが、 2mTorr の全圧では 100% ルチル TiO_2 が得られた。全圧低下によるルチル結晶の成長は、 $r \sim 30\text{mm}$ のターゲット近傍で生成される高エネルギー電子による Ti や O_2 の電離の増加と、長い平均自由行程による基板入射粒子のエネルギーの増加に起因すると考察された。
4. 従来、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 以上の基板温度での成膜と、成膜後の $600 \sim 800^\circ\text{C}$ の熱処理を組み合わせで作成されてきた 100% ルチル TiO_2 薄膜が、非加熱のほぼ室温基板上に作成できることが初めて明かとなった。得られたルチル薄膜は、波長 350nm において 2.67 の高い屈折率を有しており、光学特性に優れていることがわかった。

第6章では、RF マグネトロンスパッタリングによる TiO_2 薄膜作成において、 He を混合ガスとして用いることによってプラズマ特性を能動的に制御して、より広範囲の全圧でルチル TiO_2 薄膜を作成することを試みた。また既製のスパッタリング装置を用いて熱電子アシストの効果を調べた。得られた成果は以下のようにまとめられる。

1. Ar 流量を減らし He 流量を増加していくと、高エネルギー電子が増加し平均エネルギーも大きくなることがわかった。このような変化は Ar 流量を上回る He 流量の時に顕著であり、 $\text{Ar} 50\text{sccm}$ の平均エネルギー 8.6eV に対して、 He 流量 30sccm 、 Ar 流量 20sccm の場合には 9.8eV へ上昇した。これは He がある程度混合すると、電離エネルギーの高い He が放電維持に寄与するようになるためである。このような電子エネルギーの増加によって、 He 混合を行った場合の O_2^+ の発光強度は $r \geq 15\text{mm}$ の領域で大きく増加した。
2. He 流量 30sccm 、 Ar 流量 20sccm 、 O_2 流量 3sccm として成膜を行った結果、 He 混合なしでは 100% アナターゼ TiO_2 が成長する全圧 20mTorr において、ルチル

相が支配的な TiO_2 が作成できることがわかった。基板位置が $r=33\text{mm}$ では、ほぼ 100% ルチル TiO_2 薄膜が得られた。更に既製の量産型 RF マグネトロンスパッタリング装置へ He 混合を適用した結果、混合なしでは作成できなかったルチルリッチな TiO_2 薄膜の作成が可能となった。作成されたルチル薄膜は、粒径 $20\sim 30\text{nm}$ の均一な粒径で構成されていることが確認できた。

3. 既製の量産型スパッタリング装置へ熱電子アシスト法を適用して、熱電子放出プローブのバイアス変化によって TiO_2 の結晶型および配向性が変化することを見出した。プラズマ空間における熱電子によるイオン化や励起の促進効果があることがわかった。
4. 1~3 の成果を通して、ルチル TiO_2 の成長は $4\sim 5\text{eV}$ 程度以上の高い電子温度を有するプラズマによってもたらされることを実証すると共に、プラズマの能動的制御によって基板表面での現象である薄膜の結晶化を制御できることを示した。

本論文で明らかになった、100% ルチル TiO_2 薄膜が非加熱のほぼ室温基板上に作成できることは、 TiO_2 薄膜の光学膜等への応用を加速するものと期待される成果である。また成膜の能動的制御法として試みた He 混合法および熱電子アシスト法は、既製の装置への適用が簡単で且つ安価な方法であることから、その波及効果が大きいものと期待される。

本論文ではバルクプラズマ特性に関する実験研究を主としたが、カソードシースは放電維持や原子・分子の解離、励起を担っているため、シース中における電界や励起種の発光強度を調べることは重要な課題であると考えられる。また、スパッタ原子の振る舞いを詳細に検討するには、より分解能の高い診断法である LIF 法やレーザー吸収法を適用することが必要と考えられる。また、本論文で扱った TiO_2 成膜においては膜物性とプラズマ特性に強い相関が見い出せたが、プラズマ特性のみならず、プラズマから基板表面への粒子輸送、および基板表面での成長過程などの測定・解析を並行して進めることが、更に高度なプロセスの制御のために必要と考えられる。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始御懇篤で熱心な御指導を賜りました、九州大学教授伊藤智之先生に、深甚なる感謝の意を表します。

本論文をまとめるに際し、御懇切な御指導および御助言を賜りました九州大学教授河合良信先生ならびに九州大学教授村岡克紀先生に、心より御礼申し上げます。

また、本論文をまとめる機会を与えて頂いた、福井工業高等専門学校長(京都大学名誉教授)田中茂利先生に厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究を開始して以来、常に御指導、御助言を頂いた京都工芸繊維大学教授(現京都大学教授)橘邦英先生に、心より感謝の意を表します。

また、数年前の京都工芸繊維大学橘研究室への内地留学の際に、色々とお世話になり暖かく接して頂きました、助教授林康明先生、白藤立先生、ならびに(株)サムコインターナショナル研究所立田利明氏に、心から御礼申し上げます。

福井工業高等専門学校電気工学科教授柴田明先生には、スパッタリング法におけるプラズマ診断の重要性、および二酸化チタンの興味深い性質を御教示頂くと共に、本研究を通して終始御助言を頂きました。ここに深く感謝致します。

また、福井県工業技術センター土田耕三氏には、平成4年度から3カ年の共同研究以来、薄膜の分析等で大変お世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

福井工業高等専門学校電子情報工学科教授藤原正敏先生、同教授澤井達夫先生、同機械工学科助教授安丸尚樹先生には、日頃から折りにふれ御配慮、御助言を頂くことを記し、心より御礼申し上げます。また、学生の頃より常に御助言、御激励を頂く、福井工業高等専門学校電気工学科教授新谷邦弘先生に、心より感謝の意を表します。さらに、福井工業高等専門学校電子情報工学科前田直宏氏には、本研究をまとめるにあたり、絶大なる御支援、御協力を頂きました。ここに記して厚く御礼申し上げます。

最後に、大学院において、プラズマに関する実験研究の御指導を賜った、現核融合科学研究所長飯吉厚夫先生、ならびに京都大学ヘリオトロン核融合研究センター岡田浩之先生に、心より感謝の意を表します。

福井工業高等専門学校に勤務して8年が過ぎ去りましたが、その間に、上記の方々以外にも、私の家族を含め多くの方々の御協力に恵まれました。本研究の成果はこれらの方々の御協力、御支援の賜物であると確信するものです。

