

# プラズマ中の活性粒子を用いたTiO<sub>2</sub>スパッタ膜の形成 (II)

柴 田 明\*

## TiO<sub>2</sub> Sputtered Film Growth using Active particles in Plasma (II)

Akira Shibata

In this paper we propose a simple method to ionize sputtered Ti and added oxygen gas by introducing He gas in reactive sputtering. Rutile (110) rich TiO<sub>2</sub> films were prepared at a low temperature by using this method. The optimum gas pressure ratio providing the richest rutile composition to deposited film was He:O<sub>2</sub>:Ar=1:0.42:2.39 for a total gas pressure of 0.27 Pa. The rutile (110) phase was grown by the reaction between sputtered Ti and active oxygen species O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>. The former is generated by the penning ionization of oxygen molecules by He\*. The latter is produced from the decomposition process of O<sub>2</sub><sup>+</sup>. This film indicated the greatest crystalline size and the highest refractive index. Furthermore, the film consists of the uniform crystalline sizes of 20~30 nm.

### 1. 緒 言

プラズマを用いた薄膜形成技術は、特定のガスと効率よく反応し、熱化学では進行が困難な反応を容易にする。その代表的な成膜技術としてスパッタリング法があり、応用範囲の広さと装置の簡便さから広く工業的に利用されている。しかし、通常のスパッタリング法で得られるスパッタ粒子は電氣的に中性であり、結晶性のよい緻密な膜を得ようとする、スパッタ粒子またはこれと反応するガスをイオン化またはラジカルなどに活性化する必要がある。それには、非平衡マグネトロン法およびECRスパッタリング法があるが、いずれも通常のスパッタリング装置を大幅に改良しなければならず、操作が複雑で高価な装置になる。

そこで、通常のスパッタリング装置を用い極めて簡単な方法で、スパッタ粒子と反応ガスを活性化する新しい二つの方法を考えた<sup>1,2)</sup>。第一は、プラズマ空間中に加熱プローブを挿入し、放出される熱電子をプラズマ電位または外部に印加したDC電圧により加速し、スパッタ粒子または反応ガスを活性化する方法、第二はプラズマの特性を利用して、Heガスを混合してHeの準安定励起原子によるペニング電離を用いて、プラズマ中の活性粒子をより増加させる方法である。第一の方法による成果は昨年度の研究紀要に発表した<sup>3)</sup>ので、今回は第二の方法を用いて、高誘電率を有する二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)膜を得ることを目標に、成膜を試み膜の物理的特性を調べた。

### 2、実験方法

図1は実験装置の概略図を示す。真空チャンバー内は円状平板型マグネトロンが設置され、そ

\* 経営工学科

の上に径125mmのTiターゲット(4N)が取り付けられている。ターゲットと基板間の距離は170mmであり、基板温度は200℃一定になるよう制御した。ターゲットにRF 1KW(13.56MHz)を加え、スパッタ時間は膜厚が0.2~0.3 $\mu$ mになるよう2時間に設定した。使用した基板は鏡面仕上げされた2~5 $\Omega$ cmのp形Siウェハ―および石英ガラスとした。Ar、O<sub>2</sub>およびHeガスの流量はマスフローコントローラで制御した。基板にTiO<sub>2</sub>を成膜する前に、あらかじめ真空層内を1.3 $\times 10^{-4}$ Paに排気し、その後基板表面の自然酸化膜または表面汚染を除去するため、ArでRF500W、10分間エッチングした。Heガスが酸素およびスパッタされたTiにどのような影響を与えるかを調べるため、プラズマ発光分光分析(OES)を行った。TiO<sub>2</sub>膜の結晶構造はX線回折(XRD)法により調べた。膜の組成はX線光電子分光分析(XPS)で調べ、Arエッチングにより深さ方向のスペクトルを得た。

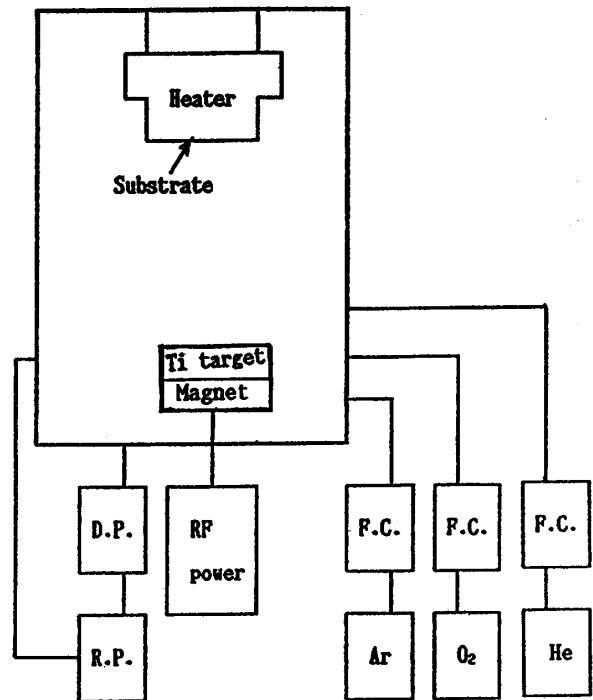


図1 スパッタリング装置の概要

D. P=Diffusion pump, R. P=Rotary pump, F. C.=Flow controller, Ar=Argon gas, O<sub>2</sub>=Oxygen gas

Si基板上に作成したTiO<sub>2</sub>膜の膜厚および屈折率をエリプソメータで測定した。また、膜の表面構造を見るため、走査型プローブ顕微鏡(SPM)により、ルチル成分の最も豊富な膜に対し、結晶粒の大きさおよび配列状態を観察した。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) プラズマ発光分光分析

酸素分圧 $3.0 \times 10^{-2}$ Paは一定にして、Ar分圧 $1.7 \times 10^{-1}$ Paの場合および同一分圧のHeで置き換えた場合の発光スペクトルをそれぞれ図2(a)および図2(b)に示す。図2(b)から分かるように、Heを混合した場合、プラズマ中にイオン化された酸素分子O<sub>2</sub><sup>+</sup>による発光が520nm、557nm、597nmおよび635nmの波長の位置で観測される。また、Tiおよび酸素原子Oの励起種、Ti\*およびO\*による発光がそれぞれ295nm

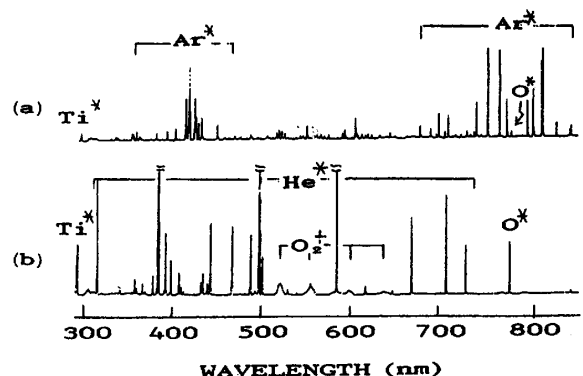


図2 混合ガスプラズマ中の発光スペクトル

(a) Ar= $1.7 \times 10^{-1}$ Pa, O<sub>2</sub>= $3.0 \times 10^{-2}$ Pa

(b) He= $1.7 \times 10^{-1}$ Pa, O<sub>2</sub>= $3.0 \times 10^{-2}$ Pa

および 777nm の位置でみられる。それらの発光強度は図 2 (a) の Ar でスパッタした場合よりも強いことが分かる。He を混合することにより、多くの O<sub>2</sub><sup>+</sup> および O<sup>\*</sup> が発生して Ti との反応を促進させているとみられる。O<sub>2</sub><sup>+</sup> の増加は高エネルギー状態をもつ準安定準位に励起された He<sup>\*</sup> によるペニング電離によるものと考えられる。

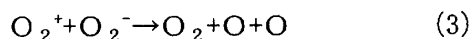
一般的に、準安定準位に励起された原子、A<sup>\*</sup> はプラズマ中で次式のようなペニング電離を引き起こすことが知られている<sup>4, 5)</sup>。



ここで、B は任意の分子あるいは原子、B<sup>+</sup> はそのイオンおよび e は電子を表す。(1) 式は励起状態にある A 粒子が B 粒子との衝突により、A 粒子のエネルギーが B 粒子に転移し、B 粒子がイオン化されていることを示している。このとき B 粒子が電離するためには、A<sup>\*</sup> の励起エネルギーが B 粒子のイオン化エネルギーよりも高くなければならない。

He の準安定状態 2<sup>3</sup>S<sub>1</sub> および 2<sup>1</sup>S<sub>0</sub> (He<sup>\*</sup>) に対する励起エネルギーはそれぞれ 19.82 および 20.1eV であり、かつその寿命はそれぞれ ~20ms および 150min と長い<sup>5)</sup>。一方 Ar の準安定状態 4<sup>3</sup>P<sub>2</sub> および 4<sup>3</sup>P<sub>0</sub> (Ar<sup>\*</sup>) に対する励起エネルギーはそれぞれ 11.55 および 11.72eV であり<sup>6)</sup>、He<sup>\*</sup> のそれよりも低い。O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub><sup>+</sup> へのイオン化エネルギーは 12.06eV であり<sup>6)</sup>、Ar<sup>\*</sup> との衝突では O<sub>2</sub><sup>+</sup> へのイオン化エネルギーの方が高いので O<sub>2</sub> はイオン化されない。しかし、He<sup>\*</sup> との衝突では O<sub>2</sub><sup>+</sup> へのイオン化エネルギーの方が低いので、O<sub>2</sub> はイオン化されることになる。

活性種である酸素分子は次式に従い、ペニング電離により生成した O<sub>2</sub><sup>+</sup> が電子や O<sub>2</sub> の負イオン O<sub>2</sub><sup>-</sup> と衝突し生成されたと考えられる<sup>7)</sup>。



ここで、O<sub>2</sub><sup>-</sup> はプラズマ中の 5eV 以下の比較的遅い電子が O<sub>2</sub> に付着して形成される。

次に、O<sub>2</sub> 分圧は 3.0 × 10<sup>-2</sup> Pa に一定にし、Ar + He 分圧を 4.0 × 10<sup>-1</sup> Pa 一定で He 分圧を 2.0 × 10<sup>-2</sup> Pa から 2.0 × 10<sup>-1</sup> Pa まで変えて測定した。図 3 はプラズマ中における O<sub>2</sub><sup>+</sup> (522nm)、O<sup>\*</sup> (777nm)、Ti<sup>\*</sup> (295nm) および Ar<sup>\*</sup> (750nm) からの発光強度の He 分圧に対する依存性を示す。O<sub>2</sub><sup>+</sup> および Ar<sup>\*</sup> は他に多くの発光波長を持つが、その内最も強い発光強度を示す波長を選んだ。O<sub>2</sub><sup>+</sup> および O<sup>\*</sup> は He 分圧とともに単調に増加するが、He = 9.0 × 10<sup>-2</sup> Pa を境に急激に増加する。

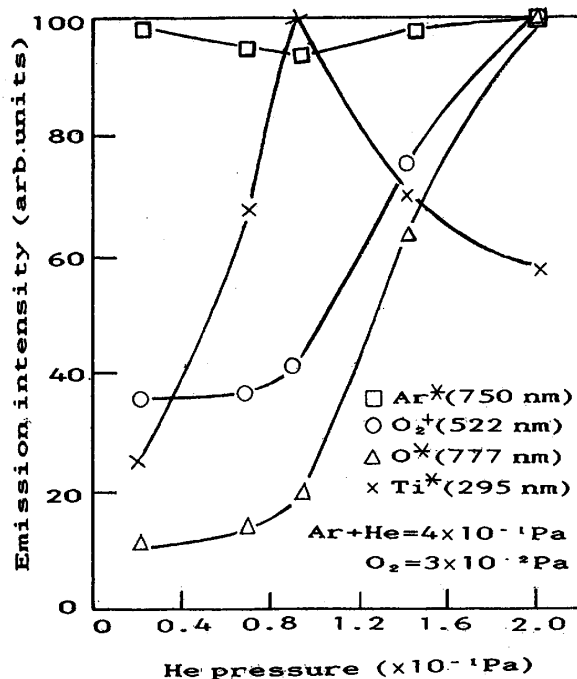


図 3 O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>\*</sup>, Ti<sup>\*</sup>, Ar<sup>\*</sup> からの発光強度の He 分圧依存性

両者の発光強度の大きさを比較し、 $O^*$ の方が $O_2^+$ よりもHe分圧の増加とともに4から10倍まで大きくなることを確かめた。 $Ti^*$ は $He=9.0 \times 10^{-2} Pa$ まではHe分圧とともに増加するが、その分圧を超えると減少すること、また $Ar^*$ は $He=9.0 \times 10^{-2} Pa$ のときやや減少するが、He分圧により大きく変化しないことが分かる。

酸素分子イオンおよび酸素原子の急激な増加にともないTiターゲットの酸化が促進され、ターゲットのTi部分が減少し、実効的スパッタ率が減少しTi原子も減少したと考えられる。この時、ターゲット表面の色を見ると、 $He=9.0 \times 10^{-2} Pa$ まではTi特有の金属光沢を示すが、その分圧を超えるとターゲットの色は黄色味を帯び酸化されていることが判明した。従って、この分圧を超えると、 $TiO_2$ 膜はTi原子の減少により膜成長速度が低くなる。

## (2) X線回折

図3と同じ条件で、HeとArの分圧比を変えて作成した膜のXRDの測定結果を図4に示す。Heの分圧が低いと(101)面に強いピークをもつアナターゼ型(A(101)と記す)の成長が主になり、ルチル(110)面(R(110)と記す)の成長は弱い。He分圧の増加とともにR(110)が成長し、A(101)のピークは減少する。更に、He分圧が増加するとR(110)、A(101)とも成長しなくなることが分かる。

図5にHeガス圧に対するA(101)とR(110)の含有量の相対値の変化および結晶粒の大きさとの関係を示す。含有量の相対値はX線ピークを示す曲線図形の面積(積分強度)から求め、また結晶粒の大きさdは次のSherrerの関係式から求めた<sup>8)</sup>。

$$d = 0.94 \lambda / (X \text{ rad} \cdot \cos \theta) \quad (4)$$

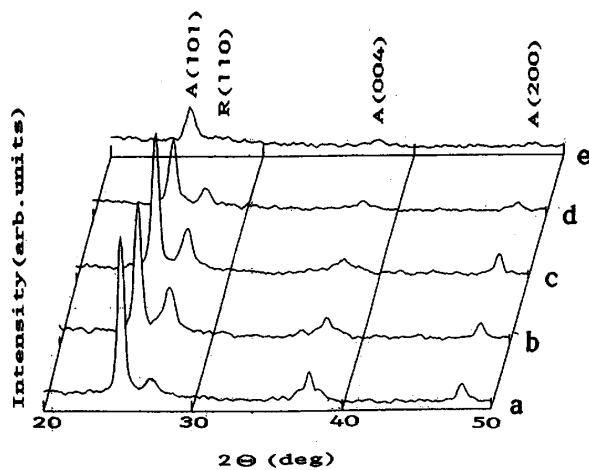


図4 各種He混合ガス圧のもとで作成した  
 $TiO_2$  膜のX線回折

( $O_2=3.0 \times 10^{-2} Pa$ ,  $Ar+He=4.0 \times 10^{-1} Pa$ )

- (a)  $2.0 \times 10^{-2} Pa$  (b)  $7.0 \times 10^{-2} Pa$   
(c)  $9.0 \times 10^{-2} Pa$  (d)  $1.3 \times 10^{-1} Pa$   
(e)  $2.0 \times 10^{-1} Pa$

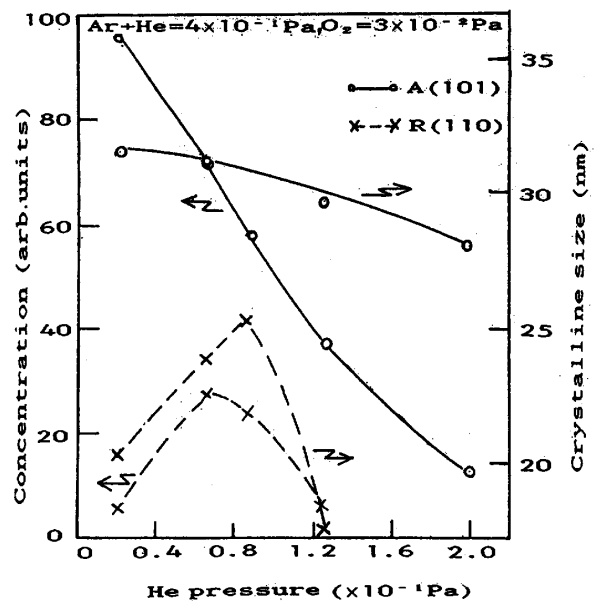


図5 A(101) およびR(110) の含有量  
と結晶粒のHeガス圧依存性

ここで、 $\lambda$  はX線の波長、 $X_{\text{rad}}$  は半値幅および  $\theta$  はブラッグ角を表す。図から A(101) の含有量の相対値および結晶粒の大きさは  $\text{He}$  の分圧の増加とともに減少する。一方、R(110) の含有量の相対値および結晶粒の大きさの  $\text{He}$  分圧に対する変化をみると、特定の  $\text{He}$  分圧でいずれも最大になることが分かる。

R(110) のXRDピークは  $\text{He}$  の分圧が  $7.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  前後で最大になる。そこで、 $\text{He}$  分圧を  $6.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  から  $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ずつ増加し、かつ  $\text{O}_2^+$  および  $\text{O}^*$  の平均自由行程を増加するため、 $\text{Ar}$  の分圧を  $1.7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  に低下して  $\text{TiO}_2$  膜の作成を試みた。XRDの結果を図6に示す。R(110) のピーク値は  $\text{He}$  分圧が  $7.1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  のとき最大になり、それよりも圧力を増加および減少してもピーク値は下がる。図7に A(101) および R(110) の  $\text{He}$  分圧に対する含有量の相対値および結晶粒の大きさの分布を示す。特長的なことは、R(110) の含有量の相対値が特定の  $\text{He}$  分圧で最大になり、その値は図5にみられる R(110) の含有量の相対値の最大値 ( $\text{He} = 7.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 $\text{Ar} = 3.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  および  $\text{O}_2 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  のとき) よりも約 2.2 倍大きくなっている。 $\text{He}$  および  $\text{O}_2$  の分圧は殆ど変わらず、 $\text{Ar}$  分圧のみ  $3.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  から  $1.7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  と 2 分に 1 にした結果である。従って、 $\text{O}_2^+$  および  $\text{O}^*$  の平均自由行程が長くなり、基板上により多く到達したこれらの粒子と  $\text{Ti}$  が反応して含有量の相対値が増加したものと考えられる。

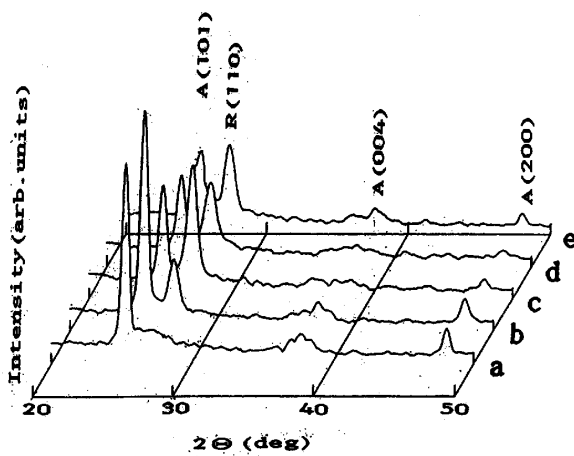


図6 各種  $\text{He}$  混合ガス圧のもとで  
作成した  $\text{TiO}_2$  膜のX線回折  
( $\text{O}_2 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $\text{Ar} = 1.7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ )

- (a) 0 Pa
- (b)  $6.9 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
- (c)  $7.1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
- (d)  $7.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
- (e)  $7.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$

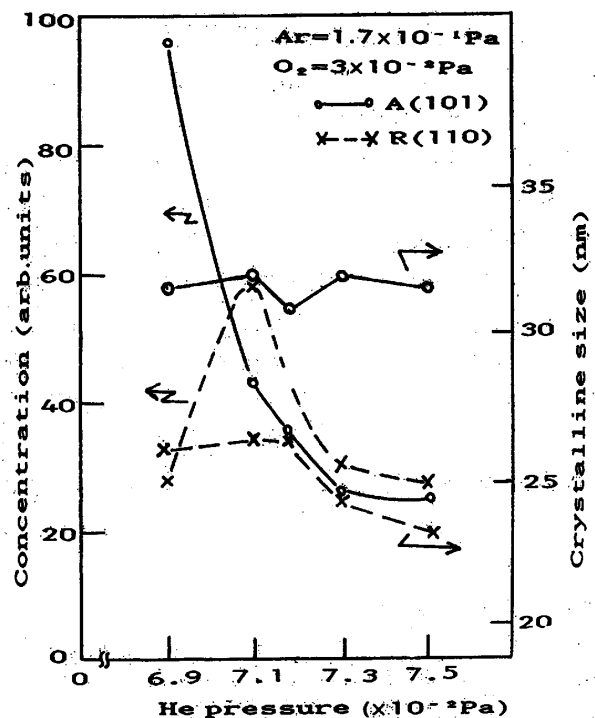


図7 A (101) および R (110) の含有量  
と結晶粒の  $\text{He}$  ガス圧依存性

## (3) 膜厚および屈折率のHeガス分圧依存性

Si基板上に作成したTiO<sub>2</sub>膜の膜厚および屈折率をエリプソメータで測定した。その結果を図8に示す。図8の結果は成膜時間を一定(2時間)のもとで得られた。この場合、基板の屈折率および吸収係数はそれぞれ3.84および-0.02であった。膜厚はHe分圧が $9.0 \times 10^{-2}$  Paまでは270nmから260nmへとわずかに減少するが、 $9.0 \times 10^{-2}$  Paを越えると210nm以下へと急激に減少する。また屈折率もHe分圧が $7.0 \times 10^{-2}$  Paで2.64と最高値をとるものの、 $9.0 \times 10^{-2}$  Paを越えると2.6から2.33に減少する。He分圧が $9.0 \times 10^{-2}$  Pa以上になると、酸素分子イオンおよび酸素原子が増加し、ターゲットの酸化部分の増加によりTiのスパッタ量が減少し膜厚が薄くなる。

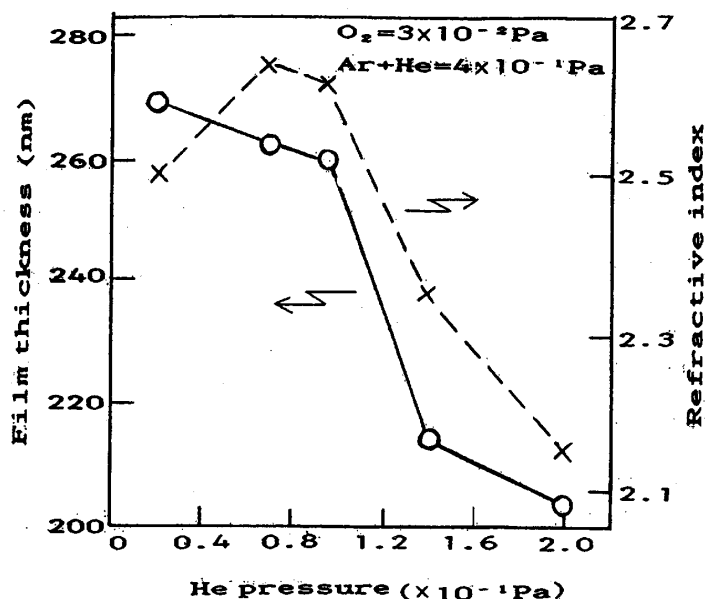


図8 膜厚および屈折率のHeガス圧依存性

## (4) 膜の表面観測

代表的な2つの試料、即ちAr =  $1.7 \times 10^{-1}$  PaとO<sub>2</sub> =  $3.0 \times 10^{-2}$  Paは同一で、He = 0 Pa (アナターゼ型)とHe =  $7.1 \times 10^{-2}$  Pa (最高ルチルピーク)の試料を対象に、SPMにより試料表面の凹凸を測定し3次元表示とした。その結果を図9(a)および図9(b)に示す。図9(a)から、アナターゼTiO<sub>2</sub>膜は結晶粒が均一に配列されてなく、10数個の結晶粒の塊が凹凸に林立している。一方、図9(b)から、ルチルリッチなTiO<sub>2</sub>膜は結晶粒の塊もなく、20~30nmの均一な粒径から成ることが分かる。

## 4. 結言

スパッタガスArおよび反応ガスO<sub>2</sub>の他にHeガスを混合して、基板温度200℃でTiO<sub>2</sub>膜を作成し、成膜に与えるHeガスの効果について調べた。励起されたHeの準安定粒子によるペリグ電離により、プラズマ中の酸素分子がイオン化され、更に活性化した酸素原子が発生し、通常のAr+O<sub>2</sub>ガスによる反応性スパッタリングで200℃の基板温度では形成できなかったルチルリッチな膜が作成可能になった。その膜を得るのに最適なHeガス分圧が存在することが判明した。この最適条件で得られた膜は結晶粒の大きさおよび含有量の相対値は最大になり、屈折率も最高の値を示し、かつその表面は均一な粒径をもった膜であることがわかった。

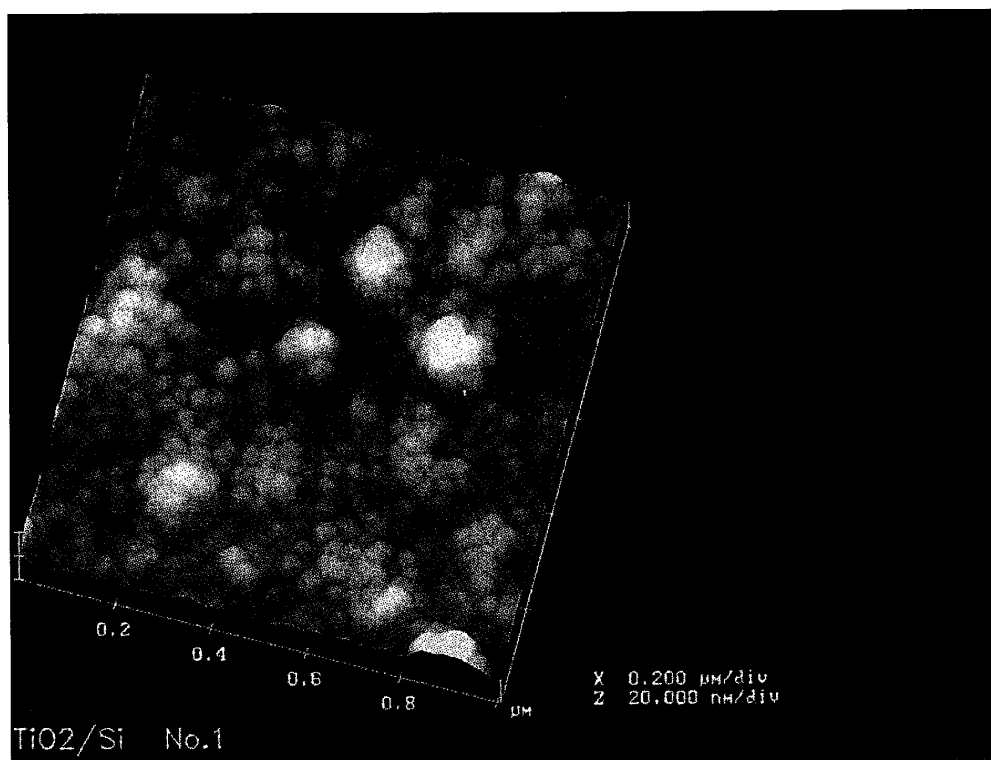


図9 (a)  $\text{He}=0 \text{ Pa}$ ,  $\text{Ar}=1.7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ,  $\text{O}_2=3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  の混合ガス圧のもとで作成した  $\text{TiO}_2$  膜のSPM 3次元写真

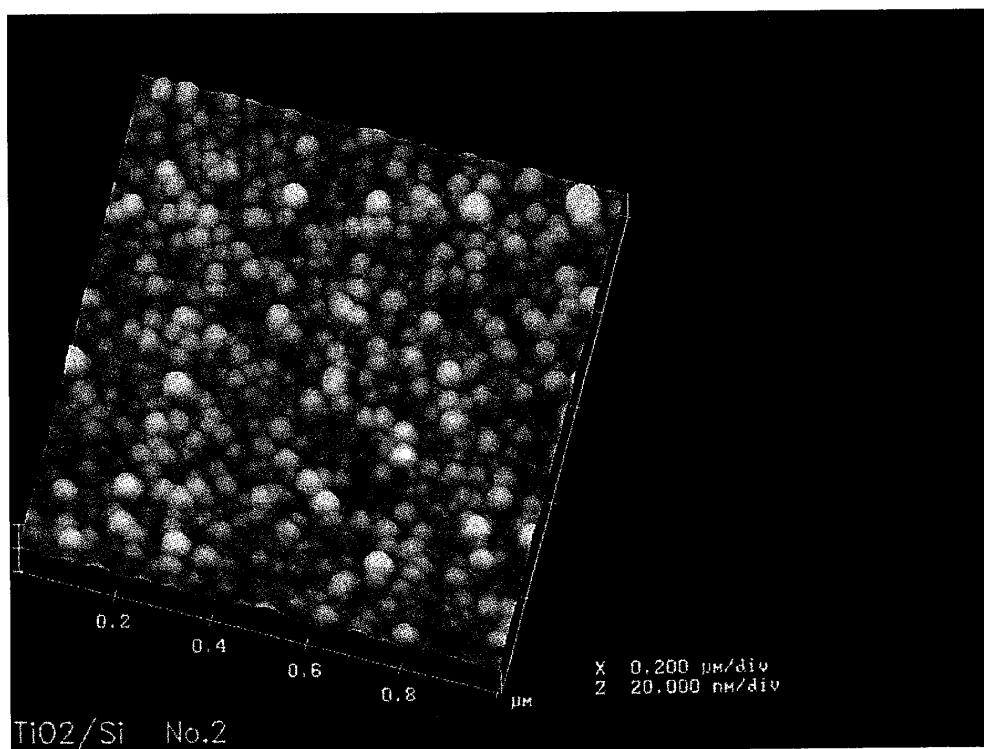


図9 (b)  $\text{He}=7.1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $\text{Ar}=1.7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ,  $\text{O}_2=3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  の混合ガス圧のもとで作成した  $\text{TiO}_2$  膜のSPM 3次元写真

## 参考文献

- 1) A. Shibata K. Okimura and K. Matsubara: Jpn J. Phys. 32 (1993) 5666
- 2) 柴田明 沖村邦雄 松原覚衛、真空 第37巻 第10号 826 (1994)
- 3) 柴田明、福井工業大学研究紀要 第33号 297 (2002)
- 4) H. Fujii, H. Nakamura and M. Mori: J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 1030
- 5) D. V. Tsu, G. N. Parsons and G. Lucovsky: J. Vac. Sci. Technol. :A6 (1988) 1849
- 6) 小沼光春: プラズマと成膜の基礎、日刊工業新聞社 (1986) 2章
- 7) 藤井隆満: 薄膜成長過程におけるプラズマ活性粒子の効果に関する研究 山口大学博士論文(1994)
- 8) B. D. Cullity: Element of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, 2<sup>nd</sup> edn., 1978
- 9) Li-jian Meng, M. Andritshky and M. P. dos Santos: Thin Solid Films, 223 (1993) 242

(平成15年12月25日受理)