

# 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

柴 田 明\*

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

Akira Shibata

In this paper we propose a simple method to ionize sputtered Ti and added oxygen gas, by inserting a heating probe into the plasma space. The effect of bias voltage applied to the heating probe on the crystalline structure and optical properties was investigated for the TiO<sub>2</sub> films deposited by reactive sputtering using this method. In the films deposited with the heating probe applying positive bias voltage to the substrate, the rutile phase was grown on the Si(111) substrate at a low temperature, and this film showed better optical properties than the films prepared without bias voltage. These changes in crystalline and optical properties were attributed to the ionization and acceleration of Ti and oxygen particles.

### 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。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。今回は第一の方法を用いて、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

\* 経営工学科

170 mmであり、加熱プローブは基板の下50 mmの位置にあり、熱電子を放出するためにDC 5 Aの電流を流している。その動作温度は1253 Kと見積もられる。加熱プローブは径0.3 mmのタングステン線を用い、径50 mmの円状にして基板に対し正または負のDCバイアス電圧を加えられるようになっている。

酸素 (5 N) およびAr (5 N) ガスの流量はそれぞれ6および50 sccmとし、全ガス圧は0.8 Pa (6 mTorr) 一定とした。このガスの流量は、ターゲットの酸化を防止すること、低温基板温度で緻密な膜を得ること、および放電維持可能な全ガス圧であることから決められた。また、各ガスの流量は流量計で制御した。基板は石英および $2-5 \Omega \text{ cm}$ のp-Si (111) を用い、基板温度は200℃、ターゲット出力はRF 1 kW、スパッタ時間は膜厚が0.2  $\mu\text{m}$ になるよう2時間に設定した。成膜する前に、基板の自然酸化膜または表面汚染物を除去するために、Arガスを250 sccm流しRF 500 Wで10分間エッチングした。

次の4種類の条件のもとで成膜した。これ以外の条件は全て同じである。

- (1) 加熱プローブのない場合、(2) 加熱プローブのみがある場合、(3) 基板に対し負のバイアス電圧を印加した加熱プローブの場合、(4) 基板に対し正のバイアス電圧を印加した加熱プローブの場合。

結晶構造は薄膜X線回折で行い、光学特性は分光光度計およびフーリエ変換赤外分光計で測定した。

### 3. 結晶構造

膜の結晶構造を、入射角を低角度 (1度) に設定して測定した。その結果を図2に示す。

#### (1) 加熱プローブがない場合

(101) 方向に強いピークをもつアナターゼ型の構造を示す。スパッタされたTiは、約10 eVの高いエネルギーをもった中性の原子からなる。この中性Tiはプラズマ空間中で酸化されず、Si基板表面で酸素と反応してTiO<sub>2</sub>を形成し、一部のTiはSi基板に入りドナー状のトラップを生成する<sup>1)</sup>。

#### (2) 加熱プローブのみがある場合

アナターゼ (101)、(004) および (200) とルチル (110) および (101) の混

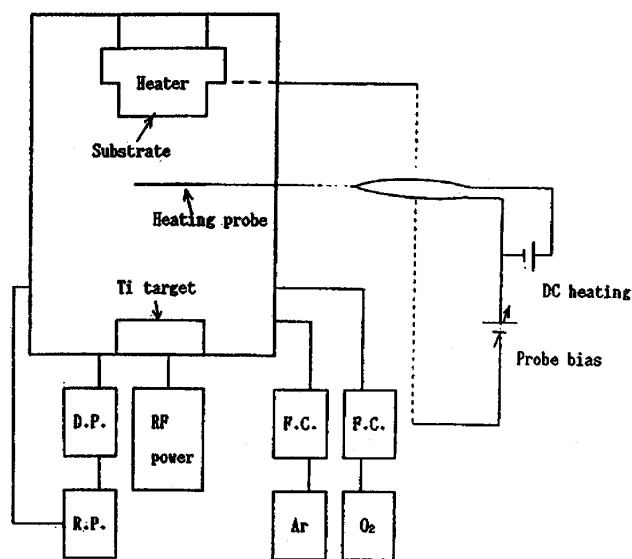


図1 スパッタリング装置の概要

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

合相を示す。加熱プローブに到達するTiの量は $6.3 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ と見積もられ<sup>2)</sup>、プローブに流入する酸素分子の量は $1.1 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ になる。

一方、加熱プローブから放出される熱電子の量は $2.4 \times 10^{17} \text{ sec}^{-1}$ と計算される。放出熱電子が全てTi原子および酸素分子と衝突すると、それぞれに対し22個および4個の電子が衝突することになり、Ti原子の方が酸素分子よりも電子と衝突する機会が多いことが分かる。

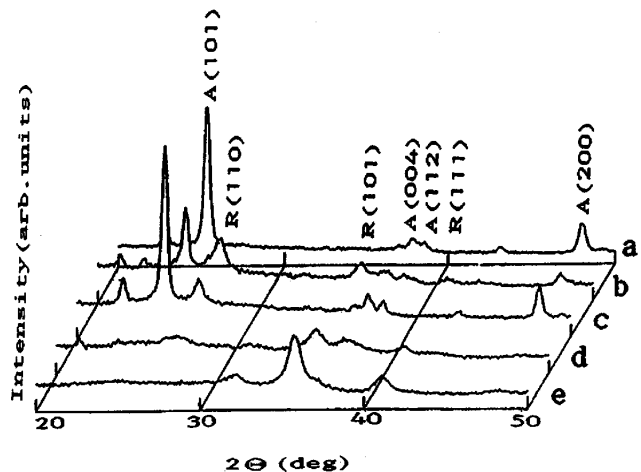


図2 TiO<sub>2</sub>膜のX線回折

(a) 加熱プローブなし、(b) 加熱プローブあり、  
バイアスされた加熱プローブ：(c) - 50 V、  
(d) + 40 V、(e) + 80 V

### (3) 加熱プローブに負のバイアス電圧を印加した場合

アナターゼとルチルの混合相を示し、アナターゼ(101)のピークは加熱プローブのみで作成された膜のそれよりも鋭い。加熱プローブの位置でのプラズマのDC電位は10eVと測定され、Ti<sup>+</sup>とO<sub>2</sub><sup>+</sup>のイオン化エネルギー(それぞれ6.82eV<sup>3)</sup>、12.06eV<sup>4)</sup>)およびO<sub>2</sub>の電子付着エネルギー(3.8eV<sup>5)</sup>)から見て、加熱プローブから放出された熱電子は、プラズマ電位により加速され、TiをTi<sup>+</sup>にイオン化し、O<sub>2</sub>をO<sub>2</sub><sup>-</sup>にイオン化することになる。結局加熱プローブに負のバイアス電圧を加えると、O<sub>2</sub><sup>-</sup>を基板に加速することになり、基板に到達したO<sub>2</sub><sup>-</sup>は電子を失いTiと反応し、アナターゼ(101)を形成する。ルチル(110)の弱いピークは、5eV程度のエネルギーをもつ電子がO<sub>2</sub>に吸収されて、原子状の酸素Oが生成し、この活性酸素がTiと反応して形成されたものと考えられる。

### (4) 加熱プローブに正のバイアス電圧を印加した場合

Ti<sup>+</sup>が基板へ加速され、Si基板上では(101)に主ピークをもつルチル膜が形成される。Si基板上ではSiの導電性のため電子は蓄積されず、基板上のTi<sup>+</sup>の表面移動度が大きくなって、Si(111)基板上の第一および第二近接Si原子に固着し、O<sub>2</sub>と反応してルチル(101)および(111)相が成長されたと考えられる。

## 4. 紫外・可視光学特性

前節と同じ条件のもとで、石英基板上に成膜したTiO<sub>2</sub>膜の透過率を、波長領域250-850nmにおいて測定した。その結果を図3に示す。加熱プローブのない場合に形成した膜に対する最大透過率の値は、他の条件のもとで形成した膜のそれよりも小さく、より吸収性であることを示している。これは成膜中の酸素欠陥に起因した吸収と見られる<sup>6)</sup>。

膜厚の違いを考慮して、加熱プローブのない場合の膜に対し、透過率の最大値を膜厚により規格化し、これを基準として他の三つの試料の規格値と比較してみる。加熱プローブのみの時は、0.996倍となり差はない。しかし加熱プローブに負または正のバイアス電圧を印加した場合は、それぞれ1.09および1.21倍となり、加熱プローブなしの場合よりも膜中に多くの酸素が供給されていることを示している。

膜の均質性は膜および基板自体の相対反射率から判定できる<sup>7, 8)</sup>。図3と同じ条件で形成した膜の相対反射率を図4に示す。その反射率の最小値が基板の反射率と比較され、その差が最も大きい膜は、加熱プローブがない場合の膜であることが分かる。膜が均質ならば相対反射率の最小値は基板のそれに等しく、その差は膜の不均質の目安となる。

## 5. 赤外特性

### (1) 赤外透過率

Si基板上に形成したTiO<sub>2</sub>の赤外(IR)透過率を図5に示す。点線のスペクトルは基板自体の透過率を示す。共通して現れるピークは610 cm<sup>-1</sup>と1180

cm<sup>-1</sup>の波数の位置にある。前者の波数の吸収はSiの格子振動に起因し、後者の波数は基板に導入されて解離した酸素原子による吸

収である。一方、基板自体には見られない450 cm<sup>-1</sup>と520 cm<sup>-1</sup>の二つの吸収ピークが観測される。前者は加熱プローブのない場合と負バイアス電圧を印加した場合に現れ、これは高エネルギーをもった中性のTi原子がプラズマ空間中で酸化されずに基板に入り込み、Si中にTiによるドナー状のトラップが形成されるためと考えられる。後者は加熱プローブのみと正バイアス電圧を印加した場合に現れ、熱電子によりイオン化されたTi<sup>+</sup>とSiとの反応によるTi-Si結合物の吸収によると推定される<sup>9)</sup>。

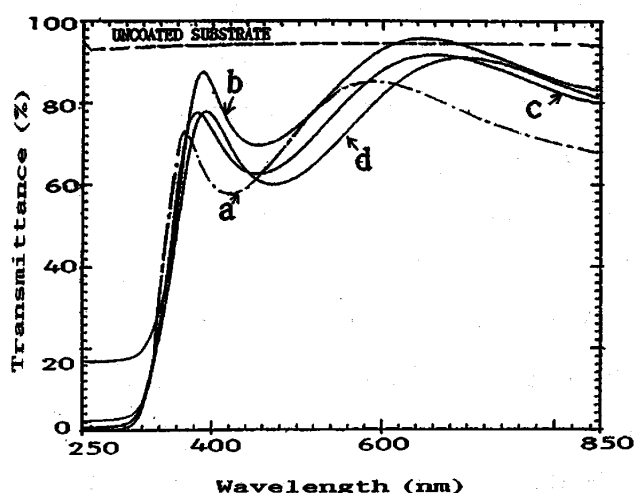


図3 TiO<sub>2</sub>膜の透過率特性

(a) 加熱プローブなし、(b) 加熱プローブあり、バイアスされた加熱プローブ：(c) - 50 V、(d) + 80 V

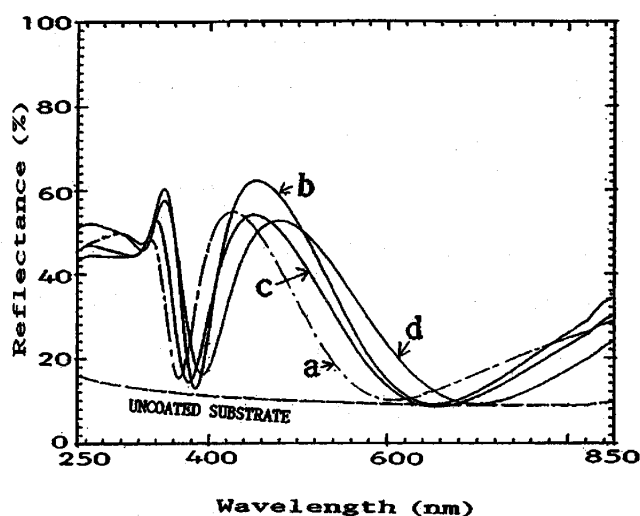


図4 TiO<sub>2</sub>膜の相対反射率特性

(a) 加熱プローブなし、バイアスされた加熱プローブ：(b) 0 V、(c) - 50 V、(d) + 80 V

## (2) 赤外反射吸収

Si 基板上に形成した  $\text{TiO}_2$  膜の結合状態を反射吸収分光 (RAS) 法により調べた。入射角は  $70^\circ$  に設定し、平行・垂直偏向の赤外光を照射し反射吸収を測定した。

その結果を図 6 (平行偏向特性) および図 7 (垂直偏向特性) に示す。平行偏向スペクトルでは  $870\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークが観測されるが、垂直偏向スペクトルでは見られない。

また、垂直偏向スペクトルで、負および正バイアス電圧を印加した場合、 $673\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークが観測される。一般的に垂直偏向を用いた RAS スペクトルは、同じ振動数をもつことから透過スペクトルに似てくる。しかし、透過スペクトルでは  $673\text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークは観測されない。これは以下の理由による。

RAS の測定時の入射光は膜面の法線方向に対し  $70^\circ$  度、言換えれば膜面に  $30^\circ$  度の低い角度で入射するので膜自体に一部吸収される。そのため吸収の大きなピークが高波数側へシフトされる。従って、垂直偏向スペクトルにおける  $673\text{ cm}^{-1}$  は透過スペクトルでは逆により低い波数の位置に観測されるはずである。計算では  $70\text{ cm}^{-1}$  シフトすることになり、結局  $603\text{ cm}^{-1}$  の位置に観測される。ところが  $600\text{ cm}^{-1}$  の波数近くでは Si 固有の吸収があり、それに重なって観測不能になったと考えられる。同様に、透過スペクトルで観測された  $520\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{Ti-Si}$  の吸収ピークは垂直偏向の RAS スペクトルでは、 $590\text{ cm}^{-1}$  の近傍に見られるはずであるが、これもまた Si の吸収帯と重なり観測されな

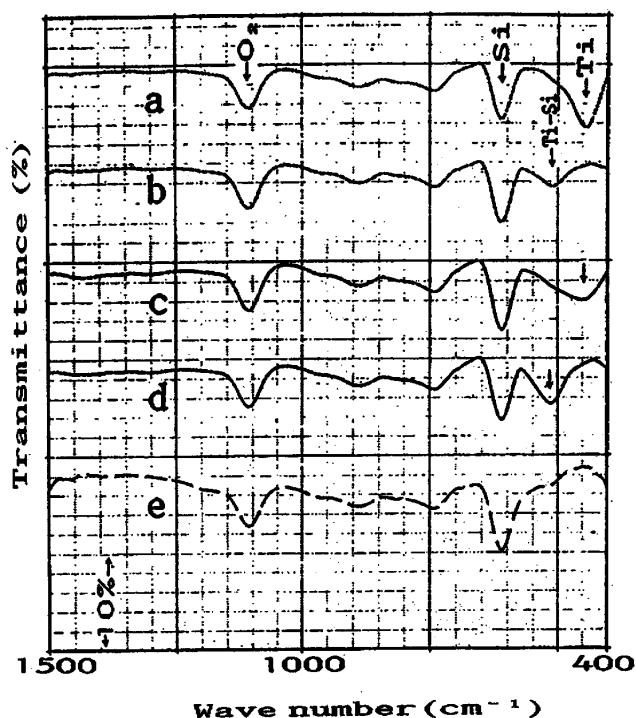


図 5  $\text{TiO}_2$  膜の赤外透過率特性

- (a) 加熱プローブなし、バイアスされた加熱プローブ：  
(b) 0 V, (c) - 50 V, (d) + 80 V

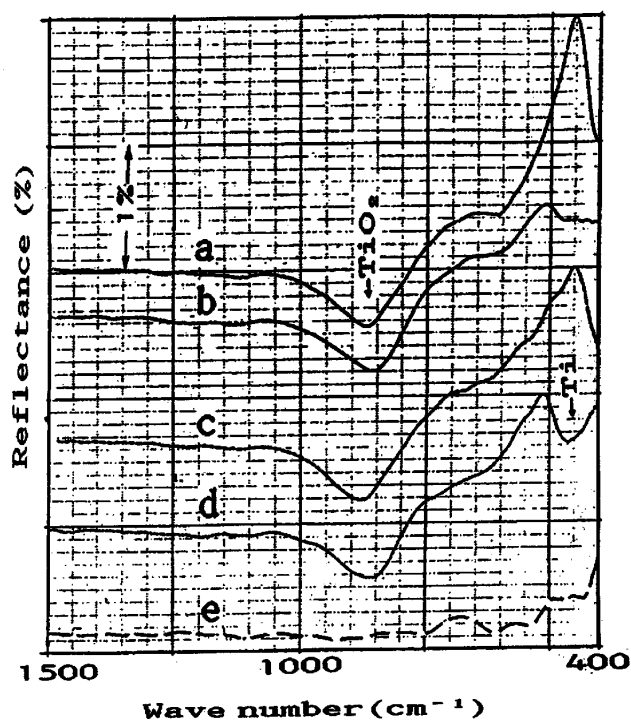


図 6  $\text{TiO}_2$  膜の赤外反射率の平行偏向特性

- (a) 加熱プローブなし、バイアスされた加熱プローブ：  
(b) 0 V, (c) - 50 V, (d) + 80 V

かった。

### (3) 膜の光学モード

平行偏向のRASスペクトルにおける  $870\text{ cm}^{-1}$  の吸収は、 $\text{TiO}_2$  分子の長軸方向のモーメントによるもので、長軸が基板に垂直に立っていると見られ、縦波光学モード (LO) に対応する。一方、垂直偏向のRASスペクトルにおける  $673\text{ cm}^{-1}$  は、横光学モード (TO) に対応している。

振動理論によると、結晶の吸収機構は固有共振周波数およびダイポールモーメントを有する減衰高調波振動システムに帰せられる。これから単一共振周波数 (TOモード) の複素誘電率が求められる<sup>10)</sup>。この複素誘電率から各種パラメータを変化させ、波数-反射率特性が測定値と一致するまで計算し、決定したパラメータの値からLOとTOモードの比を求める。その結果、両者の測定値の比と一致することが判明した。

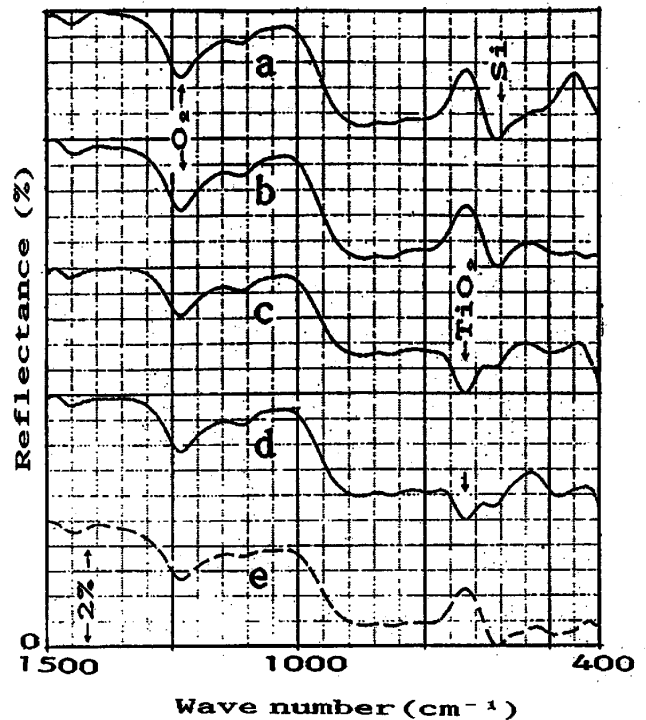


図7  $\text{TiO}_2$  膜の赤外反射率の垂直偏向特性

- (a) 加熱プローブなし、バイアスされた加熱プローブ：  
(b) 0 V, (c) - 50 V, (d) + 80 V

## 6. 結言

反応性スパッタリング法において、プラズマ空間中に加熱プローブを挿入することにより、スパッタされたTiターゲット粒子および反応性ガスを、プローブから放出された熱電子でイオン化することを考えた。この方法で $\text{TiO}_2$ 膜を作成し、膜の構造をX線回折および光学測定から調べ、以下の結果が得られた。

- (1) バイアスで電圧を印加した加熱プローブ法で作成された膜は、通常の反応性スパッタリング法で作成された膜よりも均質性に優れている。
- (2) 基板に対し負のバイアス電圧を印加した加熱プローブ法では、負にイオン化された酸素分子を加速して、アナターゼとルチル (110) の混合相の膜が形成される。
- (2) 逆に、基板に対し正のバイアス電圧を印加した場合は、正の一面にイオン化されたTiが加速されて、ルチル (101) および (111) の膜ができる。これはそれぞれの格子間隔がSi (111) の第一および第二近接原子間隔に近いことに起因する。
- (3) 加熱プローブに正または負のDCバイアス電圧を印加して作成した膜には、縦波と横波の光学モードが共存する。しかし、これ以外の条件で作成した膜には、縦波のみが現れ横波モードは確認されない。前者の条件で作成した膜は、後者のそれよりも基板と平行方向に

結合力の強い膜になることが分かった。

以上、加熱プローブを挿入し基板との間にDCバイアス電圧を加えるだけで、通常の反応性スパッタリング法では得られない特性の良い膜が得られる。この方法は他の酸化物、窒化物にも応用のきく極めて有用な方法と考えられる。

## 参考文献

- 1) A. Shibata : Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L650.
- 2) R. V. Stuart and G. K. Wehper: J. Appl. Phys. 33 (1962) 2345.
- 3) 国立天文台編：理科年表、丸善 (1999) 542.
- 4) 小沼光春：プラズマと成膜の基礎、日刊工業新聞社 (1986) 28.
- 5) J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男：電離気体・分子過程、東京電気大学出版会 (1999).
- 6) H. Kuster and Ebert: Thin Solid Films 70 (1980) 43.
- 7) D. P. Arndt: Appl. Opt. 33 (1984) 3571.
- 8) M. H. Snhail, G. Mohan-Rao and S. Mohan: J. Appl. phys. 71 (1992) 421.
- 9) B. Pajot: Analyst 5 (1977) 32.
- 10) 吉田貞史：薄膜、倍風館 (1990) 220.

(平成14年11月26日受理)