

# 反応性スパッタリングにおけるターゲットモード変化について

## —容器壁によるゲッターリングの影響—

阿部 良夫\*1・川村みどり\*1・佐々木克孝\*1

### Target Mode Transition for Reactive Sputtering —Effect of Gettering by Chamber Wall—

Yoshio ABE\*1, Midori KAWAMURA\*1 and Katsutaka SASAKI\*1

\*1Department of Materials Science and Engineering, Kitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami-shi, Hokkaido 090-8507, Japan

(Received April 29, 2013, Accepted October 15, 2013)

Reactive sputtering techniques have been widely used to fabricate compound thin films. Transition of the target between metallic mode and compound mode is a characteristic feature of reactive sputtering, and needs to be carefully controlled. In this paper, the critical condition for the target mode transition in the Al-O<sub>2</sub> system was studied. First, the conditions for the transition were investigated by varying the amount of sputtered Al atoms and O<sub>2</sub> gas introduced. The ratio of the number of sputtered Al atoms to the number of O atoms introduced was found to be one of the key parameters for the target mode change. Next, the time-dependent variation of the target mode was investigated. The transition time from metallic mode to oxide mode was found to depend on the amount of Al atoms deposited on the chamber wall during pre-sputtering. These results indicate the important role of the chamber wall, which getters reactive gas molecules.

## 1. はじめに

スパッタリング法は、代表的な薄膜作製技術の一つであり、高融点材料の薄膜作製や大面積化への対応も容易であるなどの利点があることから、各種金属およびセラミックス薄膜の作製に広く利用されている。金属薄膜を作製する場合は、希ガス（一般的には Ar）雰囲気中で金属ターゲットをスパッタする。一方、酸化物や窒化物などの化合物薄膜を作製する場合は、化合物ターゲットを希ガス雰囲気中でスパッタする方法と金属ターゲットを酸素や窒素などの反応性ガスを含む雰囲気中でスパッタする方法がある<sup>1-4</sup>。後者は、反応性スパッタリング法と呼ばれ、

- 1) 金属ターゲットは、酸化物や窒化物などの化合物ターゲットに比べ、安価で高純度化しやすい、
- 2) 金属ターゲットは大型化が容易で、平板形だけでなく、円筒形など複雑な形状も作製可能、さらに大電力を投入してもターゲットの割れが発生しない、
- 3) 反応ガスの組成をスパッタリング中に変えることで、厚さ方向に組成が傾斜した薄膜を作製できる、などの特長がある。

反応性スパッタリング法では、金属ターゲットが反応ガスのプラズマに曝されるため、ターゲット表面には化合物層が形成される。この様子を模式的に示したのが Fig. 1 である。スパッタガス（例えば、Ar と O<sub>2</sub> の混合ガス）中の反応ガス（例えば O<sub>2</sub>）流量が小さい領域では、ターゲット表面は金属状態であり、基板には金属膜が形成される。しかし、反応ガス流量が増加し、ある臨界値を超えると、ターゲット表面に化合物層が形成される。この変化をターゲットモード変化といい、反応性スパッタリング法に特有の現象で

ある<sup>5,6</sup>。Fig. 1 に示したように金属ターゲットモードから化合物ターゲットモードに変化すると、基板上に形成される薄膜も金属膜から化合物膜に変化する。さらに、反応ガス流量を増やした時と減らした時で、このモード変化が起こる臨界値が異なるというヒステリシス現象をとまなうことも大きな特徴である。また、多くの場合、Fig. 1 に示したように、金属モードから化合物モードに変化すると、薄膜の堆積速度が数分の 1 から 20 分の 1 程度に急激に低下する<sup>1-3,5-8</sup>。このため、1) プラズマ発光強度やターゲット電圧をモニタしながら、反応ガスの流量やスパッタ電力をリアルタイムで精密に制御し、ターゲットを金属モードに近い状態に保ちながら化合物薄膜を作製する方法<sup>9-14</sup>や、2) ごく薄い金属膜を形成後、酸化雰囲気中で金属膜を酸化させて酸化物薄膜を作製する方法<sup>3,15-18</sup>など、反応性スパッタリングの高速成膜技術の開発が進められている。

反応性スパッタリングにおけるターゲットモード変化については、すでに Schiller ら<sup>9,19</sup>、Berg ら<sup>20-23</sup>、Kusano ら<sup>24-28</sup>、Depla and De Gryse<sup>29-32</sup>、Musil ら<sup>33</sup>から、多くの理論的・実験的な研究成果が報告されている。しかし、詳細な理論的解析には、ターゲット材料のスパッタ率、Ar イオン束、反応ガス分子の基板やターゲット表面への付着確率、ポンプの排気速度など、多くのパラメータを導入する必要があり、モード変化の臨界値を予測することは必ずしも容易ではない。そこで、本解説では、ターゲットモード変化について、できるだけ単純で直感的な理解を深めることに重点を置いて行った我々の実験結果を紹介する。特に、表面積の大きな真空容器の壁によるゲッターリング効果（気体分子を吸着して、気相から排除する作用）が、重要な役割をはたすことを指摘する。

## 2. Al-O<sub>2</sub> 系反応性スパッタリングの実験方法

ターゲットモード変化を研究する反応性スパッタリングの

\*1 北見工業大学マテリアル工学科（〒090-8507 北海道北見市公園町 165）

モデル系として、AlターゲットをAr+O<sub>2</sub>混合ガス雰囲気中でスパッタするAl-O<sub>2</sub>系を採用した。これは、Alと酸素の反応では、熱的・化学的に安定で、生成エネルギーΔGの大きなAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（コランダム構造の場合、ΔG = -1582 kJ/mol<sup>34)</sup>のみが生成するためである。また、ターゲットのモード変化にともなって、スパッタ率や2次電子放出率が大きく変化し、放電電圧の変化幅も大きい<sup>4)</sup>ことも、Al-O<sub>2</sub>系を使った理由である。

スパッタ成膜に用いた装置は、Fig. 2に示すRFマグネトロンスパッタ装置である。Alターゲットの直径は50 mm、ターゲット-基板間距離は50 mm、真空容器は高さ300 mm、直径450 mmの円筒形である。リアルタイムでターゲットのモード変化を調べるために、ターゲット電圧、プラズマ発光スペクトル、容器内の圧力を測定した。なお、圧力は、キャパシタンス・マンメータにより全圧を測定した。

ターゲットのモード変化については、単にターゲット表面、あるいは基板表面における反応だけではなく、スパッタ室壁面での反応や真空排気系による排出も含めたスパッタ・システム全体における反応ガスの供給と排出を考慮する必要がある<sup>15,16)</sup>。このうち、反応ガスの供給量は実験的に容易に制御可能であるが、ターゲット、基板、容器壁における反応量や排気系からの排出量を正確に制御、あるいは評価することは容易ではない。そこで、我々は、比較的測定が容易なターゲットからスパッタされる全金属原子の量をもとに、反応に使われるガス量を検討する事にした。本解説では、特に、

- 1) 一定の反応ガス流量とスパッタ電力の下で、定常的にAlターゲットをスパッタした時に、金属モードから酸化物モードに変化する臨界条件と、
- 2) 金属モードのAlターゲットを酸化物モードの条件でスパッタした時に、金属モードから酸化物モードに変わるまでの遷移時間の2つについて検討

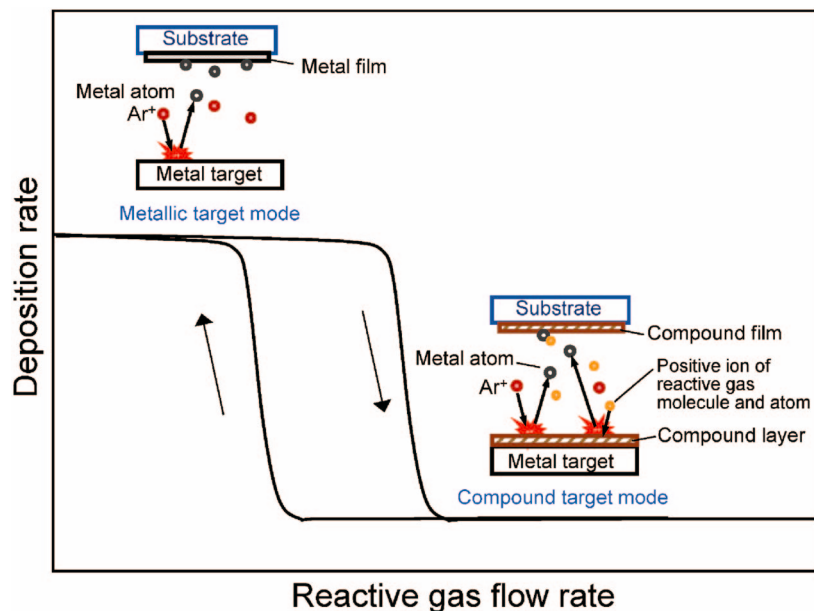


Fig. 1 Hysteresis behavior of the deposition rate during reactive sputtering.

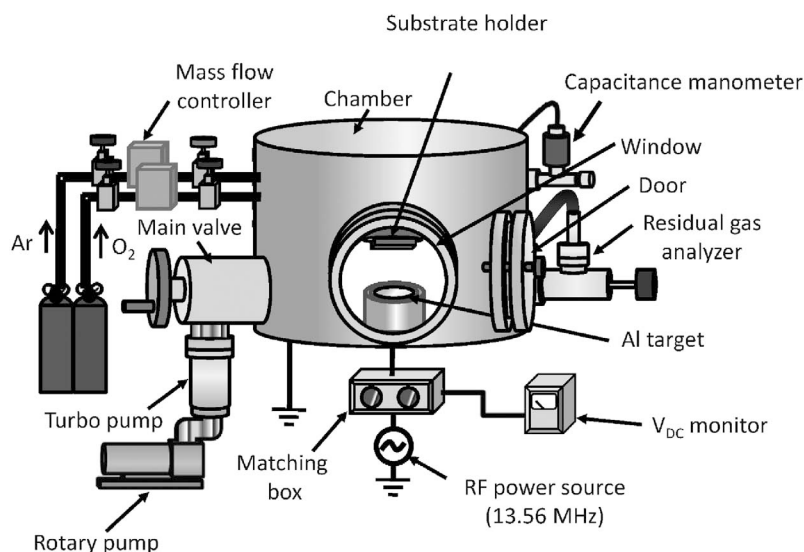


Fig. 2 Schematic diagram of the sputtering system used in this study.

した結果を紹介する。ターゲットモード変化の臨界条件は、反応性スパッタリング法によって化合物薄膜を作製するためのプロセス条件を決定する際に、最も基本となるデータのひとつである。また、スパッタ成膜の前に、Arガスによって金属ターゲットの表面をクリーニングするという操作も容器壁の状態を変化させ、モード変化に大きな影響を与える。このようなターゲットモード変化について基本的な理解を深めることは、反応性スパッタリング法を用いた薄膜作製の現場においても有用であると考えられる。

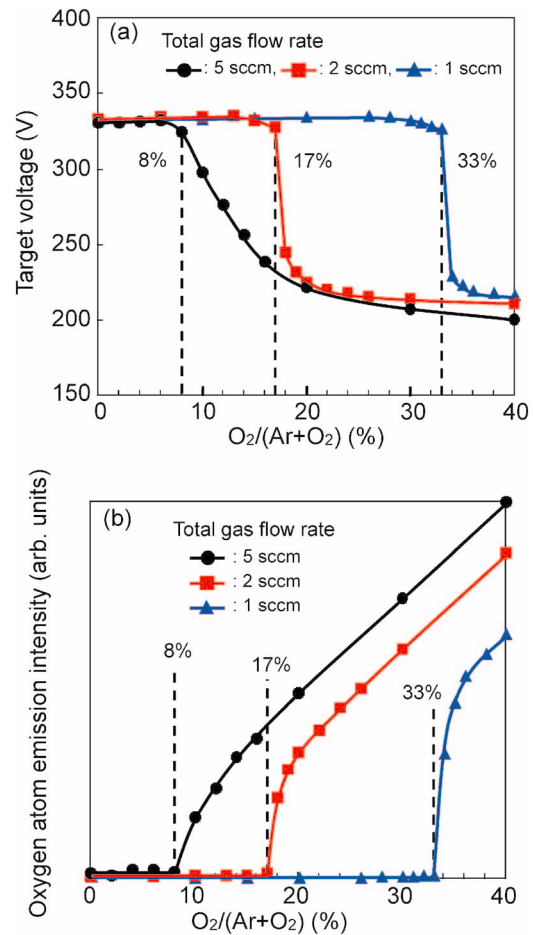
### 3. Al-O<sub>2</sub>系反応性スパッタリングにおけるターゲットモード変化

#### 3.1 定常状態における臨界条件

反応性スパッタリングでは、一定の反応ガス流量とスパッタ電力の下でスパッタを行っていても、ターゲットの状態が時間的に変化することがある。そこで本節ではまず、スパッタ開始後、十分に時間が経過して、安定した定常状態に達した時のターゲットモードについて検討する。スパッタガス流量やスパッタ電力、酸素流量比などのプロセス・パラメータによって、ターゲットモードがどのような影響を受けるか調べた結果<sup>36,37)</sup>を以下に示す。

まず、**Fig. 3(a)**は、スパッタ電力を50 W、圧力を0.67 Paで一定とし、全ガス流量をパラメータとして、1, 2, 5 standard cubic centimeter per minute (sccm) と変えたときのターゲット電圧と酸素流量比の関係を示す。全ガス流量が5 sccmの場合、酸素流量比0~8%の領域では、約330 Vの高いターゲット電圧を維持しているが、酸素流量比が10%以上では電圧が低下している。このターゲット電圧の低下は、酸化モードになり、金属ターゲットの表面に厚さ数nmの極く薄い酸化層<sup>5,35-38)</sup>が形成されると、ターゲット表面からの2次電子放出確率が増加<sup>3,4)</sup>することが原因である。そこで、全ガス流量が5 sccmのとき、Alターゲットが金属モードを維持する臨界酸素流量比は8%とした。全ガス流量を2 sccm、及び1 sccmと減らすと、臨界酸素流量比は17%、及び33%と増加した。**Fig. 3(b)**は、酸素原子のプラズマ発光強度(波長 $\lambda=777$  nm)と酸素流量比の関係を表す。金属モードである臨界酸素流量比8%以下では、Ar原子による発光ピークしか認められないが、10%以上で酸化モードに変わると、酸素流量比の増加とともに酸素原子による発光強度が増加することが確認できる。これらの結果をもとに、臨界条件における酸素ガスの導入流量を計算すると0.33~0.4 sccm、供給酸素原子数は約 $2.9\sim 3.6\times 10^{-5}$  mol/minとなり、Arガスの流量、及びAr原子数によらず臨界条件における酸素原子数は、ほぼ一定となることがわかる。

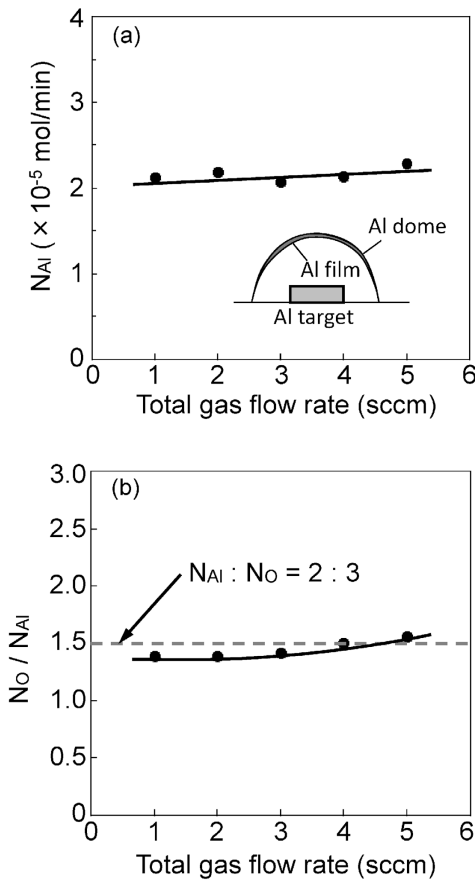
一方、金属モードでAlターゲットからスパッタされるAl原子の量は、重量測定<sup>28)</sup>により求めた。**Fig. 4(a)**の挿入図に示すように、Al箔製のドームでターゲットを覆い、Arガス100%でAlターゲットをスパッタしたときに、Al箔上に堆積したAl薄膜の重量を測定した。その結果、**Fig. 4(a)**に示すように金属ターゲットモードで1分間あたりにスパッタされるAl原子数は、全ガス流量によらず約 $2.2\times 10^{-5}$  mol/minで一定であった。



**Fig. 3** Target voltage (a) and plasma emission intensity for oxygen atoms ( $\lambda=777$  nm) (b) as a function of O<sub>2</sub> flow ratio. Total gas flow rate was varied as a parameter, and sputtering power and chamber pressure were maintained constant at 50 W and 0.67 Pa, respectively.

以上の結果をもとに、臨界条件において供給される酸素原子数  $N_O$  とターゲットからスパッタされるAl原子数  $N_{Al}$  の比  $N_O/N_{Al}$  を求めると、**Fig. 4(b)**に示すように全ガス流量によらず約1.5で一定となる。これは、化合物として生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の原子数比Al : O = 2 : 3と一致する。

次に、全ガス流量を5 sccm、圧力を0.67 Paで一定とし、スパッタ電力をパラメータとして、20, 50, 100 Wと変え、Al原子の供給量が臨界条件に与える影響を調べた。**Fig. 5(a)**と**(b)**は、ターゲット電圧、およびプラズマ発光強度と酸素流量比との関係を示している。この図より、スパッタ電力を20 Wから100 Wまで増加させると、臨界酸素流量比は3%から12%に増加することがわかる。この臨界条件で供給される酸素原子数は、 $1.3\times 10^{-5}$  mol/minから $5.4\times 10^{-5}$  mol/minへ増加する。一方、**Fig. 6(a)**に示すように、金属モードのAlターゲットからスパッタされるAl原子数もスパッタ電力にほぼ比例して、 $0.8\times 10^{-5}$  molから $4.1\times 10^{-5}$  mol/minへ増加する。ここで、スパッタされるAl原子数と供給される酸素原子数の比をとると、**Fig. 6(b)**に示すように、スパッタ電力によらず、約1.5でほぼ一定となることがわかる。



**Fig. 4** Amount of Al atoms sputtered from an Al target in metallic mode (a) and the ratio of supplied O atoms to sputtered Al atoms at a critical condition (b) as a function of total flow rate. Sputtering power and chamber pressure were maintained constant at 50 W and 0.67 Pa, respectively.

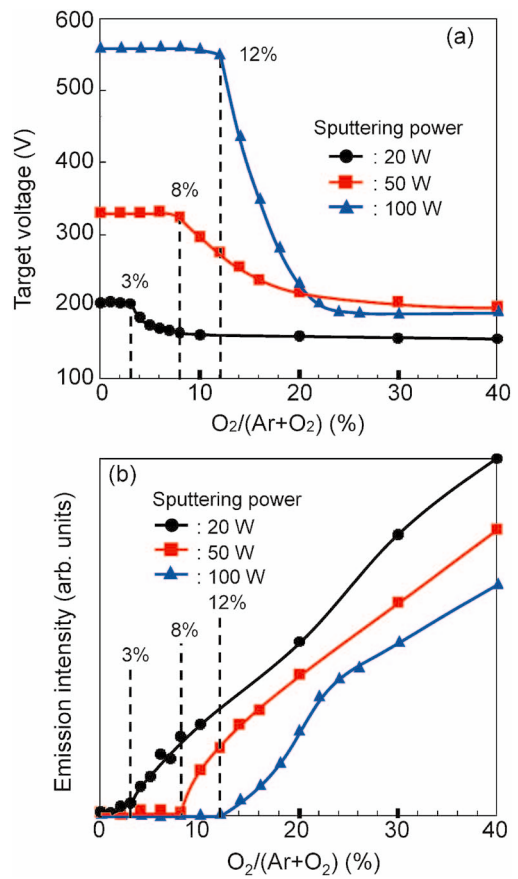
以上の結果より、ターゲットからスパッタされるAl原子数と供給される酸素原子数の比をパラメータとして選ぶ事により、臨界条件の変化を予想できることがわかる。そこで、この理由について、反応ガスの流れをもとに検討した。前述したように、スパッタ・システム全体での反応ガスの流れを議論する上で、排気系からの反応ガスの排出量も考慮する必要がある。そこで、ガスの流量  $Q$  と真空ポンプの排気速度  $S$ 、動作圧力  $P$  の間の関係<sup>39)</sup>,

$$Q = S \cdot P \quad (1)$$

より、排気系の排気速度を推定すると、本実験では、全ガス流量を 1~5 sccm、スパッタ成膜中の圧力を 0.67 Pa としているので、排気速度は 2.5~12 L/sec となる。これに対し、金属モードでスパッタ中は、容器壁に Al 膜が形成され、壁面に衝突する酸素分子を吸着するので、容器壁が一種のゲッターポンプとして働くことになる<sup>40)</sup>。気体分子の密度を  $n$ 、平均速度を  $v_a$ 、分子量を  $M$ 、絶対温度を  $T$  とすると、単位時間に単位面積の壁面に衝突する気体分子数  $z$  は、次式<sup>39,41)</sup>

$$z = \frac{1}{4} n v_a = 2.6 \times 10^{24} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad (\text{個/sec} \cdot \text{m}^2) \quad (2)$$

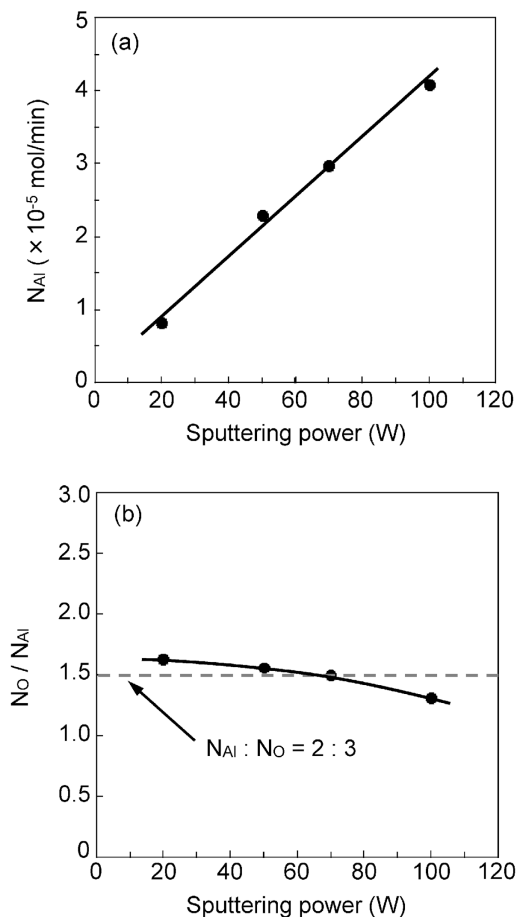
によって与えられる。また、気体分子の体積  $z_V$  で表すと、



**Fig. 5** Target voltage (a) and plasma emission intensity for oxygen atoms ( $\lambda = 777 \text{ nm}$ ) (b) as a function of  $\text{O}_2$  flow ratio. Sputtering power was varied as a parameter, and the total gas flow rate and chamber pressure were maintained constant at 5 sccm and 0.67 Pa, respectively.

$$z_V = \frac{z}{n} \quad (\text{m}^3/\text{sec} \cdot \text{m}^2) \quad (3)$$

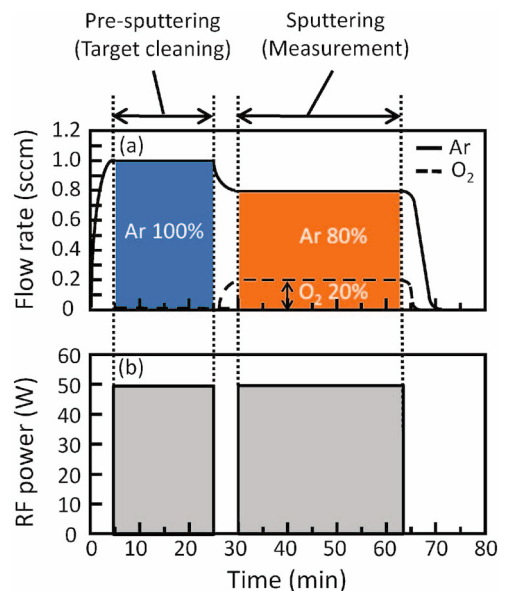
の関係がある。容器壁のゲッター作用による酸素ガスの排気速度は、(3)式に容器壁の面積、および容器壁に衝突した気体分子が取り込まれる確率を考慮して推定する事ができる。本実験で使用したスパッタチャンバの内壁の全表面積は約  $0.7 \text{ m}^2$  である。また、室温の Al 表面への酸素分子の初期付着係数としては 0.005~0.03 が報告<sup>42-45)</sup>されている。従って、容器壁全面に Al 膜が形成されていれば、400~2000 L/sec の排気速度が予想される。すなわち、酸素ガスに対しては、真空ポンプからの排出に比べ、10倍~1000倍の桁違いに排気速度の大きな容器壁によるゲッター作用が加わることになる。ただし、酸素ガスを導入すると、容器壁の Al 原子と反応して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成されるため、Al 膜の面積が減少する。例えば、臨界条件の 9 割の酸素を導入した場合、すなわちターゲットからスパッタされた Al 原子の 9 割が酸化され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成する場合は、残りの 1 割の Al 原子が金属状態で容器壁に堆積していると考えられる。ここで、単純に容器壁の全面積の 1 割に Al 膜が形成されていると仮定すると、この Al 膜のゲッター作用による酸素ガスの排気速度は、真空ポンプと同程度から 100 倍を維持していることにな



**Fig. 6** Amount of Al atoms sputtered from an Al target in metallic mode (a) and the ratio of supplied O atoms to sputtered Al atoms (b) at a critical condition as a function of sputtering power. Total gas flow rate and chamber pressure were maintained constant at 5 sccm and 0.67 Pa, respectively.

り、ターゲットモード変化の直前まで、容器壁のゲッター作用は効果的に働くことが期待できる。なお、本実験では、酸素分圧を直接測定していないが、Fig. 3(b)、及び Fig. 5(b) に示したように、金属モードの条件では酸素原子からの発光ピークが認められないことから、容器壁のゲッター作用が有効に働いている事が確認できる。このように、容器壁のゲッター作用は強力であるが、酸素の供給量が臨界条件よりも過剰になると、供給された酸素分子をAl原子が完全にゲッターリングすることができず、酸素が余ることになる。このため、プラズマ中の酸素濃度が増加し、金属モードから酸化物モードへの変化が生じると考えられる。一旦、ターゲット表面に酸化物層が形成されると、スパッタ率が低下するため、酸化物モードにおけるAl原子のスパッタ量も減少する。このため、酸化物モードから金属モードに戻る場合の臨界酸素流量は、金属モードから酸化物モードに変化する場合よりも少なくなり、Fig. 1 に示したヒステリシス現象が生じる。

以上の結果は、スパッタされる金属原子数と導入するガス原子数の比を化合物の化学量論比とすることが、反応性スパッタにおける臨界点を制御するための一つの目安となることを示している。ただし、本実験で示した化合物薄膜の化学量論比と臨界条件との間の関係は、全ての反応性スパッタプロ



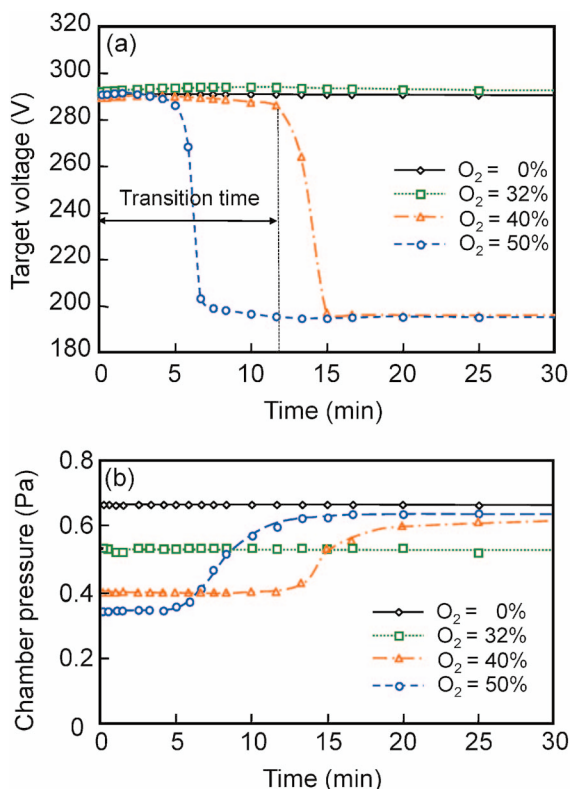
**Fig. 7** Experimental procedure for the measurement of time dependent target mode change. Ar and O<sub>2</sub> flow ratio (a) and pre-sputtering time (b) were varied.

セスに一般的に適用できるものには無いことには、注意をいただきたい。1) Al-O<sub>2</sub>系のように安定な化合物の組成が1種類のみとなる金属と反応ガスの組み合わせと、2) 真空ポンプの排気速度に比べて、容器壁に形成される金属膜のゲッターリングによる実効的な排気速度が桁違いに大きくなるようなスパッタ装置の構造、およびプロセス条件が満たされた結果、化学量論比により臨界条件が決定できたものと考えられる。不定比化合物を形成する反応系では、このように単純なモード変化の条件を決定することは難しいと考えられる。また、反応ガスの付着係数が非常に低い金属と反応ガスの組み合わせの場合や真空ポンプの排気速度が非常に大きい場合も、真空ポンプからの反応ガスの排出を無視できないと考えられる。さらに、酸素ガスを基板に直接吹き付ける<sup>46)</sup>など、局所的なガスの流れが反応に影響する場合もある。このような場合については、ターゲット面積<sup>22)</sup>、真空ポンプの排気速度<sup>22,26,31)</sup>、ターゲット金属と反応ガスの組み合わせ<sup>32)</sup>なども考慮したより詳細な検討を行う必要がある。

### 3.2 ターゲットモードの時間変化

次に、ターゲットモードが時間的に変化する場合について検討した<sup>47)</sup>。この実験では、Fig. 7(a)に示されているように、Arガス雰囲気中でAlターゲットをプレスパッタ（ターゲット表面の酸化物層を除去し、金属モードにする）を行なった後、一旦、放電を停止する。次に、Ar+O<sub>2</sub>混合ガスを導入した後、再度放電させてスパッタを再開する。このスパッタ時におけるターゲット電圧と圧力の変化を測定し、金属モードから酸化物モードへの変化を調べる。そのため、スパッタパラメータとして、プレスパッタの時間とスパッタ時の酸素流量比の影響を検討した。

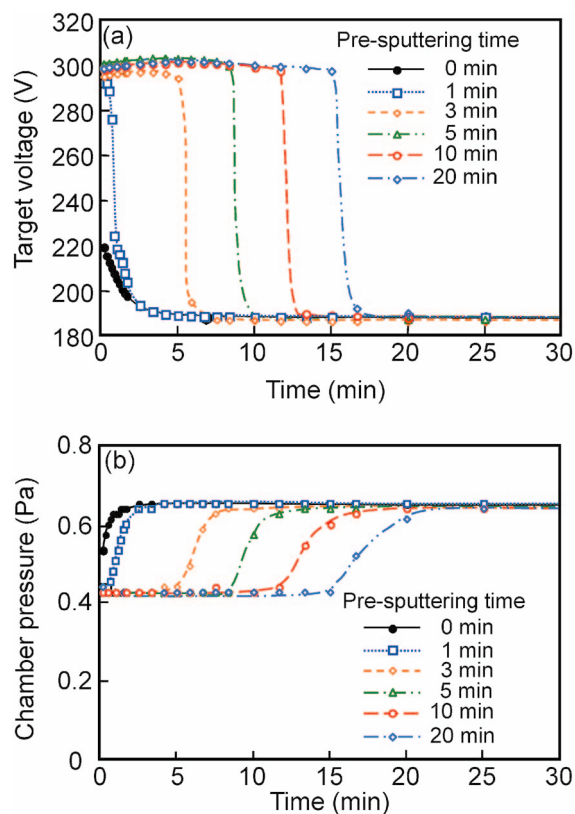
Fig. 8は、反応ガスの酸素流量比を0%~50%まで変えて、スパッタした時のターゲット電圧と圧力の時間変化を示す。なお、全ガス流量は1 sccm、プレスパッタ時間20分、



**Fig. 8** Target voltage and chamber pressure as a function of sputtering time. O<sub>2</sub> flow ratio during sputtering was varied as a parameter. Sputtering power, total gas flow rate, and pre-sputtering time were maintained constant at 50 W, 1 sccm, and 20 min, respectively.

スパッタ電力は50 W で一定とした。Fig. 8(a)より、酸素流量比が0%と32%の場合、すなわち、Fig. 3 から得られた臨界値(33%)よりも酸素流量比が少ない条件では、ターゲット電圧は、約290 V で一定であり、ターゲットは金属モードを保つことが確認できる。圧力も時間変化せず、ほぼ一定である。これに対し、酸素流量比が40%と50%の場合では、スパッタ開始直後は約290 V の高い電圧であるが、12分、及び5分経過後から電圧が低下し始め、約200 V で安定することがわかる。また、Fig. 8(b)より、ターゲット電圧の低下に対応して、圧力が増加することが確認できる。これらの変化は、Alターゲットが金属モードから酸化物モードに変化したことを示している。ここで、Ar+O<sub>2</sub> ガス雰囲気中でスパッタを開始した後、ターゲットが金属モードを保つ時間、例えば、酸素流量比が40%の場合は約12分をモード変化の遷移時間と名付けることにする。

この実験では、Ar ガスを 1 sccm 流した時に、圧力が0.67 Pa となるようメインバルブで排気速度を調整した状態でスパッタを行った。従って、圧力の変化から、酸素ガスのゲッタリング量を確認することができる。酸素流量比0%では、スパッタガスはArのみで、ゲッタリングされないため、圧力は0.67 Pa である。これに対し、酸素流量比32%では、容器に導入された酸素ガスが、Al原子によってゲッタリングされるため、圧力はArガス分圧に近い約0.5 Pa に低下している。酸素流量比50%では、スパッタ開始直後に約0.3 Pa



**Fig. 9** Target voltage (a) and chamber pressure (b) as a function of sputtering time. Pre-sputtering time was varied as a parameter. Sputtering power, total gas flow rate, and O<sub>2</sub> flow ratio were maintained constant at 50 W, 1 sccm, and 40 %, respectively.

まで圧力が低下しているが、その後、Alターゲットが金属モードから酸化物モードに変化するのに伴い、ゲッタリングされる酸素ガス量も減少するため、圧力が増加する。なお、定常状態に達した後の圧力は、Arガスとゲッタリングされずに余った酸素ガスの分圧の和となる。金属モードが維持される酸素流量比32%に比べ、酸化物モードになる酸素流量比40%と50%のときには、ゲッタリング量の減少により酸素分圧が増加するため、定常状態の圧力が高くなっている。

次に、酸素流量比を40%で一定として、プレスパッタ時間を変えてターゲット電圧と圧力を測定した結果をFig. 9 に示す。プレスパッタ時間0分のデータを除き、初期のターゲット電圧が約300 V の高い値であることから、プレスパッタ終了直後のターゲットは、金属モードであることが確認できる。スパッタ開始後もしばらくの間は金属モードを維持するが、遷移時間を過ぎると、ターゲット電圧の低下と圧力の上昇が確認できる。また、プレスパッタ時間が長くなるとともに、遷移時間も長くなることがわかる。

酸素流量比が臨界値よりも高く、酸化物モードの条件になっているにもかかわらず、ある一定時間、金属モードに留まる理由は、Fig. 10に示したモデル図により理解することができる。プレスパッタ中は、Fig. 10(a)に示すように容器壁にはAl膜が堆積する。次に、Ar+O<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中でスパッタを開始した直後は、Fig. 10(b)に示すように、供給

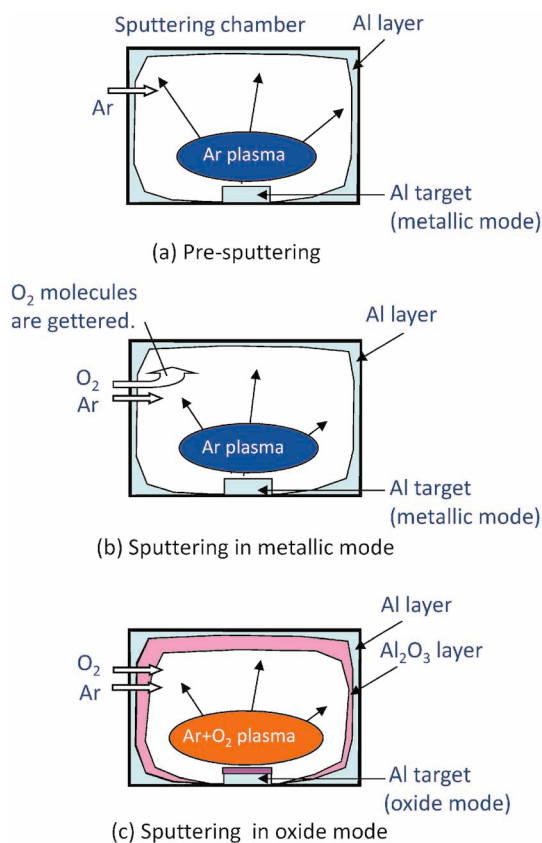


Fig. 10 Schematic diagram of the sputtering system during pre-sputtering (a), sputtering in metallic mode (b) and sputtering in oxide mode (c).

された酸素ガスは、ターゲットからスパッタされた Al 原子とプレスパッタ中に容器壁に堆積した Al 膜の両方にゲッタリングされる。この状態では、供給された酸素は、ほぼ完全にゲッタリングされるため、ターゲットの酸化は起こらず、金属モードを保つ。容器壁の Al 膜が十分酸化されると、Fig. 10(c)に示すように容器壁はゲッタリングに寄与しなくなるため、酸化物モードに変化する。プレスパッタ時間が長いほど、容器壁に堆積した Al 膜の量が増え、ゲッタリング能力に寄与するため、遷移時間も長くなると考えられる。

Fig. 11は、プレスパッタ時間と遷移時間の関係をまとめたものである。黒丸は実験データ、破線はプレスパッタ中に容器壁に堆積した全 Al 原子が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になるまで、酸素を完全にゲッタリングすると仮定して計算した遷移時間である。この図より、遷移時間の実測値は、プレスパッタ時間の増加とともに増加するものの、単純な比例関係ではなく、プレスパッタ時間の増加とともに飽和傾向を示している。この理由は、プレスパッタ時間の増加とともに、容器壁に堆積した Al 膜の膜厚が厚くなるが、膜内部までは酸化されず (Al の自然酸化膜の厚さは 1.4~2.5 nm 程度、プラズマ酸化でも室温で生成する酸化膜厚は数 nm~10 nm 程度)<sup>48-51)</sup>、実効的なゲッタリング能力が低下するためと考えられる。ただし、容器壁に堆積する Al 膜の膜厚には、場所により大きな不均一がある。本実験よりもさらに長時間プレスパッタを行い、容器壁全面に十分な厚さの Al 膜が形成されるまで、遷移時間は徐々に増加すると予想される。

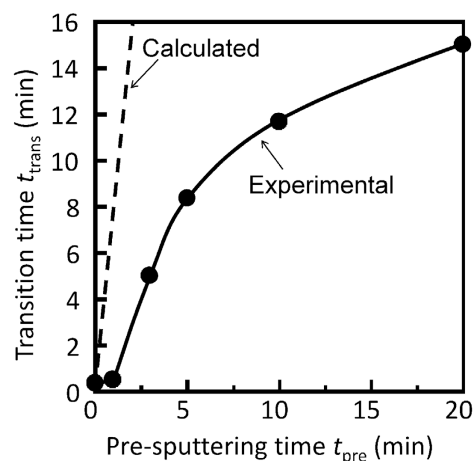


Fig. 11 Transition time from metallic mode to oxide mode as a function of pre-sputtering time.

前節の結果に加えて、以上の実験結果からも容器壁による酸素ガスのゲッタリングが、ターゲットモード変化に与える影響を確認することができる。また、スパッタ成膜の現場でも、ターゲットのクリーニングのために Ar ガス雰囲気中でプレスパッタを行うことがあると思われるが、本実験で示したように、容器壁に堆積した Al 膜によるゲッタリング効果のため、反応ガス雰囲気中でスパッタを開始しても、すぐには化合物ターゲットモードにならないので、注意を要することがわかる。

#### 4. まとめ

反応性スパッタリング法におけるターゲットモード変化の現象について、Al-O<sub>2</sub> 系の実験データをもとに検討した。

ターゲットモードの変化は、複数のパラメーターが複雑に関連する現象であるが、1) 安定な化合物として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが形成される Al ターゲットと O<sub>2</sub> ガスの組み合わせと 2) 真空ポンプの排気速度に比べて、容器壁に形成される金属膜のゲッタリングによる実効的な排気速度が桁違いに大きいスパッタ装置、及びプロセス条件を用いた場合、スパッタされる Al 原子数と供給される酸素原子数の比をパラメーターにとることによって、臨界条件の変化を予想できることを示した。

Al 原子のスパッタ量に対して、酸素ガスの供給量が少ない場合、酸素ガスはほぼ完全にゲッタリングされるため、プラズマ中の酸素濃度は低く、金属モードが維持される。しかし、酸素供給量が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成比 (O/Al=1.5) を超えると、酸素ガスをゲッタリングしきれなくなる。このため、プラズマ中の酸素濃度が増加し、酸化物モードに変化する。

プレスパッタ中に容器壁に Al 金属膜が堆積されると、この Al 膜も酸素ガスのゲッタリングに寄与する。このため、臨界値以上の酸素ガスを供給してスパッタしても、遷移時間の間は、金属モードが維持される。容器壁の Al 膜が酸化され、ゲッタリング能力を失った後、酸化物モードに変化する。

このように、反応性スパッタリングにおけるターゲットモード変化では、ターゲットからスパッタされる金属原子数、供給される反応ガスの量、および既に容器壁に堆積した金属膜によるゲッタリング効果が大きな影響を与える。

## 謝辞

本解説で紹介した反応性スパッタリングの研究では、北見工業大学、電子材料研究室に所属した学生諸君に協力いただいた。特に、Al-O<sub>2</sub>系反応性スパッタリングの実験を担当した千葉洋二郎氏と新屋耕史氏の協力を感謝いたします。

## 〔文 献〕

- 1) A. Kinbara: *Supattaringu Genshou* (Sputtering Phenomena) (Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1984) p. 120 [in Japanese].
- 2) H. Kobayashi: *Supatta Hakumaku, Kiso to Ouyou* (Sputter Thin Films, Basics and Applications) (Nikkan Kogyo Shinbun, Tokyo, 1993) p. 90 [in Japanese].
- 3) W. D. Westwood: *Sputter Deposition* (AVS, New York, 2003) p. 203, p. 260.
- 4) D. Depla and S. Mahieu: *Reactive Sputter Deposition* (Springer, Berlin, 2008) p. 1.
- 5) J. Heller: *Thin Solid Films*, **17** (1973) 163.
- 6) T. Abe and T. Yamashina: *Thin Solid Films*, **30** (1975) 19.
- 7) H. Ohsaki, Y. Tachibana, A. Hayashi, A. Mitsui and Y. Hayashi: *Shinku*, **44** (2001) 520.
- 8) S. Maniv and W. D. Westwood: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 718.
- 9) S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfeld and J. Strümpfel: *Thin Solid Films*, **63** (1979) 369.
- 10) S. Schiller, G. Beister and W. Sieber: *Thin Solid Films*, **111** (1984) 259.
- 11) U. Heister, J. Krempel-Hesse, J. Szczyrbowski, G. Teschner, J. Bruch and G. Bräuer: *Vacuum*, **59** (2000) 424.
- 12) V. Bellido-González, B. Daniel, J. Counsell and D. Monaghan: *Thin Solid Films*, **502** (2006) 34.
- 13) M. Kon and Y. Shigesato: *Shinku*, **47** (2004) 727.
- 14) S. Ohno, N. Takasawa, Y. Sato, M. Yoshikawa, K. Suzuki, P. Frach and Y. Shigesato: *Thin Solid Films*, **496** (2006) 126.
- 15) J. P. Lehan, R. B. Sargent and R. E. Klinger: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (1992) 3401.
- 16) Y. Song, T. Sakurai, K. Maruta, A. Matsusita, S. Matsumoto, S. Saisho and K. Kikuchi: *Vacuum*, **59** (2000) 755.
- 17) D. Noguchi, H. Taneda, Y. Higashimaru, Y. Kawano and F. Sei: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 025801.
- 18) Q. Tang, S. Ogura, M. Yamasaki and K. Kikuchi: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15** (1997) 2670.
- 19) S. Schiller, G. Beister and W. Sieber: *Thin Solid Films*, **111** (1984) 259.
- 20) S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson and C. Nender: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987) 202.
- 21) S. Berg, H.-O. Blom, M. Moradi, C. Nender and T. Larsson: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** (1989) 1225.
- 22) S. Berg and T. Nyberg: *Thin Solid Films*, **476** (2005) 215.
- 23) T. Kubart, O. Kappertz, T. Nyberg and S. Berg: *Thin Solid Films*, **515** (2006) 421.
- 24) E. Kusano and D. M. Goulart: *Thin Solid Films*, **193-194** (1990) 84.
- 25) A. Kinbara, E. Kusano and S. Baba: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (1992) 1483.
- 26) E. Kusano and A. Kinbara: *Thin Solid Films*, **281-282** (1996) 423.
- 27) A. Kinbara, E. Kusano and I. Kondo: *Vacuum*, **51** (1998) 475.
- 28) E. Kusano and A. Kinbara: *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 2015.
- 29) D. Depla and R. De Gryse: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10** (2001) 547.
- 30) D. Depla and R. De Gryse: *Surf. Coat. Technol.*, **183** (2004) 184.
- 31) D. Depla and R. De Gryse: *Surf. Coat. Technol.*, **183** (2004) 190.
- 32) D. Depla and R. De Gryse: *Surf. Coat. Technol.*, **183** (2004) 196.
- 33) J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam and J. G. Han: *Thin Solid Films*, **475** (2005) 208.
- 34) Nihon Kagakukai: *Kagaku Benran-Kisohen II* (Handbook of Chemistry: Pure Chemistry) (Maruzen, Tokyo, 2004) 5th ed. vol. 2, p. 291 [in Japanese].
- 35) L. B. Jonsson, T. Nyberg and S. Berg: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) 1827.
- 36) Y. Chiba, Y. Abe, M. Kawamura and K. Sasaki: *Vacuum*, **83** (2009) 483.
- 37) Y. Chiba, Y. Abe, M. Kawamura and K. Sasaki: *Vacuum*, **84** (2010) 629.
- 38) Y. Abe, K. Takamura, M. Kawamura and K. Sasaki: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23** (2005) 1371.
- 39) G. Horikoshi: *Shinku Gijutsu* (Vacuum Tehnology) (Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1994) 3rd ed. p. 17, p. 72 [in Japanese].
- 40) E. Kusano, S. Baba and A. Kinbara: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (1992) 1696.
- 41) A. Kinbara: *Hakumaku no Kihon Gijutsu* (Basic Technology for Thin Films) (Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1976) p. 28 [in Japanese].
- 42) Wm. H. Krueger and S. R. Pollack: *Surf. Sci.*, **30** (1972) 263.
- 43) H. Brune, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiecher and R. J. Behm: *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 2128.
- 44) V. Zhukov, I. Popova and J. T. Yates Jr.: *Surf. Sci.*, **441** (1999) 251.
- 45) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 246102.
- 46) T. Niwa, T. Saito and A. Kinbara: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11** (1993) 2790.
- 47) Y. Abe, K. Shinya, Y. Chiba, M. Kawamura and K. Sasaki: *Vacuum*, **84** (2010) 1365.
- 48) A. Nylund and I. Olefjord: *Surf. Interface Anal.*, **21** (1994) 283.
- 49) A. Quade, H. Steffen, R. Hippler and H. Wulff: *Anal. Bioanal. Chem.*, **374** (2002) 720.
- 50) M. Mozetic, A. Zalar, U. Cvelbar and D. Babic: *Surf. Interface Anal.*, **36** (2004) 986.
- 51) F.-H. Lu, H.-D. Tsai and Y.-C. Chieh: *Thin Solid Films*, **516** (2008) 1871.