

スパッタ法ならびに蒸着法で作製したCu薄膜の初期成長過程

Initial Growth of Cu Films Fabricated by Sputtering and Evaporation

角田 匡清・芦野 雅一・高橋 研・芝 隆司*

東北大学大学院工学研究科, 仙台市青葉区荒巻字青葉05 (〒980-8579)

*(株)日立メディアエレクトロニクス横浜事業所, 横浜市戸塚区吉田町501 (〒244-0817)

M. Tsunoda, M. Ashino, M. Takahashi, and T. Shiba*

Dept. of Electronic Engineering, Tohoku Univ., Aoba-yama 05, Sendai 980-8579

*Hitachi Media Electronics, 501 Yoshida-cho, Totsuka-ku, Yokohama 244-0817

(1998年 10月 14日受理, 1999年 1月 21日採録)

Microstructural changes in the initial growth stage of Cu films fabricated by sputtering and evaporation are discussed. During and after deposition, the amplitude V of surface acoustic waves (SAWs) propagated on the piezoelectric substrate through the films deposited on it, and the electrical sheet resistivity of the films, R_{sq} , were measured. The surface morphology of the films was examined by using an atomic force microscope. As a result, it was found that (1) the critical thicknesses d_p , at which the islands of a film begin to percolate, and d_c , at which the film becomes two-dimensionally continuous, are smaller in sputter-deposited films than in evaporated ones; (2) the surface roughness of sputter-deposited films is smaller than that of evaporated films; and (3) microstructural change that increases the average inter-island spacing is harder to achieve in sputter-deposited films than in evaporated ones.

Key words: surface acoustic wave, propagation property, initial film growth, microstructure, coalescence, percolation, resistivity, sputtering, evaporation

1. はじめに

Co/Cu多層膜の巨大磁気抵抗(GMR)効果は, 成膜方法ならびに成膜条件に強く依存し, 蒸着法ではスパッタ法と比較して, 多層膜の積層構造の平坦性が劣化するためにGMR効果が観測されにくい¹⁾. このような積層膜の構造の変化は, 主に薄膜の初期成長過程の相違によってもたらされると考えられる. 薄膜の成長過程の研究には, 主に薄膜の電気抵抗のその場測定法が用いられるが^{2,5)}, 成膜方法の違いについて詳細に研究された例はほとんどない. 近年, 久保田らはAl薄膜について, スパッタ法ならびに蒸着法で作製された場合の成長過程について研究を行い, スパッタ膜は蒸着膜と比べて, 約1/7の薄い膜厚で島状構造の連続化が起き, 表面ラフネスも小さいことを報告している⁶⁾. 著者らは, これまでに弾性表面波(Surface Acoustic Wave; 以下SAW)の振幅と, 薄膜の電気抵抗のその場測定的手法により, 薄膜の初期成長過程の解析を行い, 金属膜において, 薄膜の構造が島状から連続状に変化する膜厚^{7,8)}, および連続状から二次元状に変化する膜厚⁹⁾, が求められることを報告している. また, 薄膜の初期成長過程において, 成膜を中断した場合のSAWの振幅ならびに薄膜の電気抵抗の時間変化を検査することにより, 薄膜の微細構造の変化が観測できることを報告している⁸⁾. そこで, 本報では成膜方法ならびに成膜条件の違いによる,

金属膜の初期成長過程の相違を詳細に調べるために, スパッタ法ならびに蒸着法により, Cu薄膜を作製し, 成膜中および成膜中断後のSAWの振幅と電気抵抗の変化を測定し, 検討を行った.

2. 実験方法

Fig. 1に基板の概略図を示す. 基板には128°回転Y板X方向伝搬のLiNbO₃単結晶を用い, 基板上に設けたすだれ状電極(Interdigital transducer)を用いて45 MHzのSAWを伝搬させた. SAWの伝搬方向に直交する方向に電気抵抗測定用のAu電極を設けた⁸⁾. 基板温度は室温として, 対向ターゲット式DCスパッタ法および電子ビーム蒸着法により, 6 mm幅のSAWの伝搬路上に5×10 mmの大きさでCu薄膜を作製した. 成膜速度は0.1~2.5 Å/secの範囲で変化させた. スパッタ法においては, 到達真空度を4×10⁻⁷ Torr以下, Arガス圧を1 mTorr一定とした. 蒸着法における膜厚および成膜速度は, 水晶振動子式膜厚計により求め, 成膜時の真空度を5×10⁻⁷ Torr以下とした. SAWの伝搬特性は, 受電電極(Passive transducer)を用い, 成膜中のCu薄膜を通過してきたSAWの振幅 V を, 膜厚もしくは時間の関数として測定した. 成膜中の薄膜の電気抵抗の測定はデジタルマルチメーターを用いて直流二端子法で行った. 二次元化膜厚の決定に際しては, 成膜終了後, 真空を破らずに四端子法により電気抵抗の測定を行い, リード線等の電気抵抗分を二端子法で測定した値から差し引いた.

Cu薄膜を成膜後, 原子間力顕微鏡(AFM)を用いて大気中で膜の表面構造を観察した. 成膜終了時点からAFM観察を行うまで少なくとも数時間が経過している.

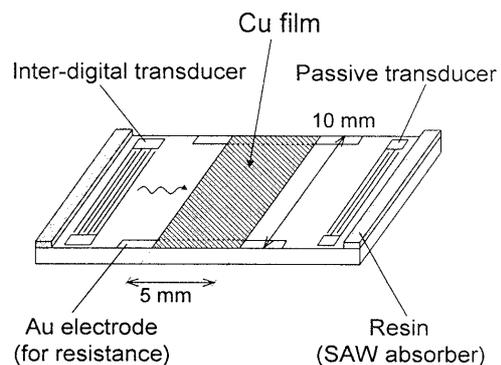


Fig. 1 Schematic view of the substrate.

3. 実験結果および考察

3.1 連続化膜厚と薄膜表面の平坦性

Fig. 2にスパッタ膜および蒸着膜の成膜中のSAWの伝搬特性と薄膜の電気抵抗の変化の一例として、共に成膜速度0.5 Å/secの場合の測定結果を示す。電気抵抗は面抵抗, R_{sq} で示した。横軸は成膜速度と成膜時間から換算した質量膜厚である。成膜前の値で規格化したSAWの振幅, $V/V_{initial}$ は、スパッタ膜の場合、膜厚10 Å付近から減衰し始め、15 Å付近で極小値をとる。 $V/V_{initial}$ が極小値をとる膜厚は d_p と定義され、薄膜の構造が分離・独立した島状の構造から、連続化して膜全体にわたる経路を持つ構造に変化する膜厚に対応する⁷⁾。蒸着膜の場合は、 d_p は約25 Åとなっている。薄膜の面抵抗, R_{sq} は、 $V/V_{initial}$ の変化に対応して、それぞれ d_p 付近の膜厚で $10^6 \Omega/sq$ 以上から $10^3 \Omega/sq$ 程度まで急激に低下する。これは薄膜の微細構造が不連続状から膜全体にわたり電氣的に連続化したことによる変化である。図中には示していないが、膜厚の増加に対して $1/R_{sq}$ は、 d_p 付近の膜厚から立ち上がり、変曲点を経て、徐々に膜厚に比例するように変化する。 $1/R_{sq}$ が膜厚に比例し始める膜厚は d_c と定義され、島状構造の隙間が完全に埋められ、薄膜が二次元的な構造に変化する膜厚に対応する⁸⁾。

Fig. 3に種々の成膜速度で成膜した場合のスパッタ膜ならびに蒸着膜の d_p および d_c を示す。成膜速度0.1 Å/secでCuスパッタ膜およびCu蒸着膜における d_p はそれぞれ約22 Å, 約30 Åであり、共に成膜速度の増加に伴い減少する。ここで、どの成膜速度においても、

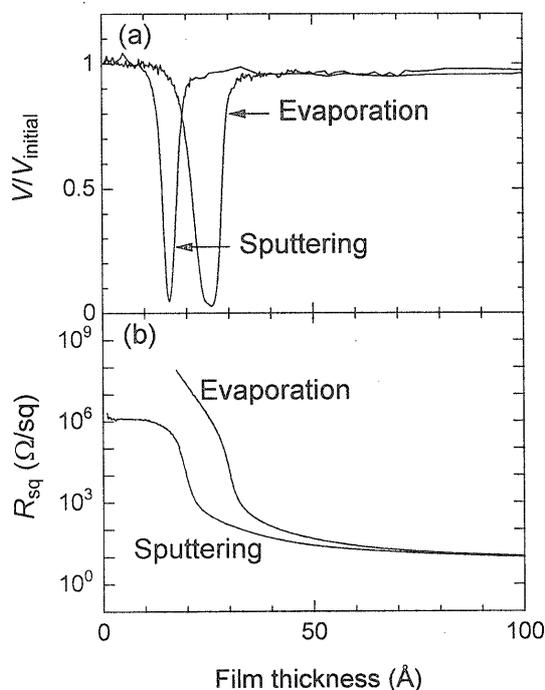


Fig. 2 Changes in the normalized SAW output voltage $V/V_{initial}$ (a) and sheet resistivity R_{sq} (b) of Cu films during deposition by evaporation and sputtering, as a function of the film thickness. The deposition rate was 0.5 Å/sec.

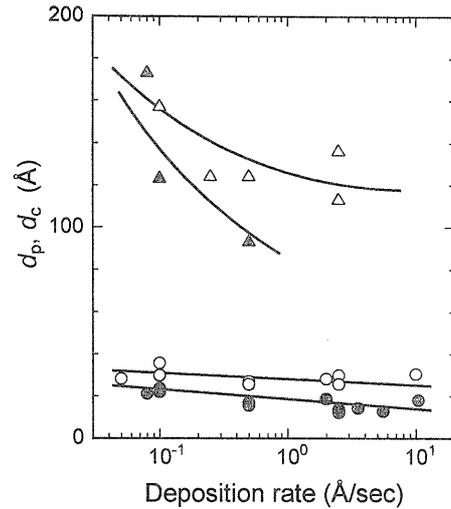


Fig. 3 Changes in the critical thicknesses, d_p (circle) and d_c (triangle) of Cu films fabricated by evaporation (open symbols) and sputtering (closed symbols) as functions of the deposition rate.

d_p はスパッタ膜のほうが蒸着膜よりも小さいことがわかる。また、 d_c は、ばらつきはあるものの、成膜速度の増加に伴い減少し、同じ成膜速度では蒸着膜に比べスパッタ膜のほうが小さい傾向を示す。このことは蒸着膜に比べ、スパッタ膜のほうがより薄い膜厚において膜構造の連続化および二次元化が起きることを示している。

Fig. 4に、成膜速度0.5 Å/secで、膜厚2000 Åまで成膜した、蒸着膜およびスパッタ膜の膜表面のAFM像を示す。蒸着膜に比べ、スパッタ膜の表面のほうが、粒径に対応する凹凸の径は大きく、その高さは低いことがわかる。

また、同じ膜についてX線回折法による構造解析を行ったところ、スパッタ膜、蒸着膜共に弱い(111)配向をしていることがわかったが、

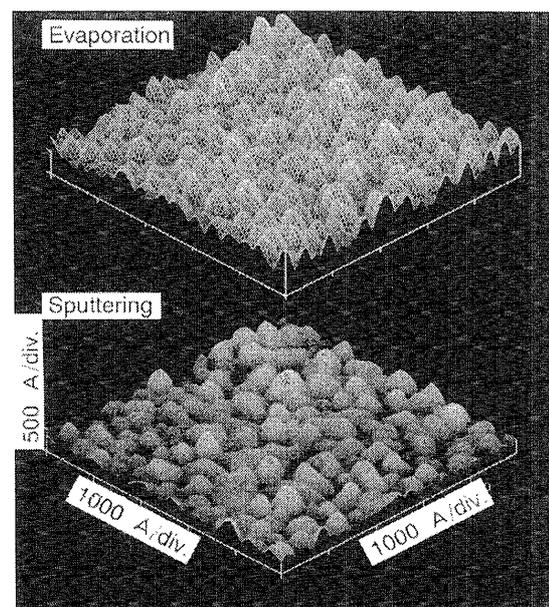


Fig. 4 AFM images of 2000-Å-thick Cu films fabricated by evaporation and sputtering. The deposition rate was 0.5 Å/sec.

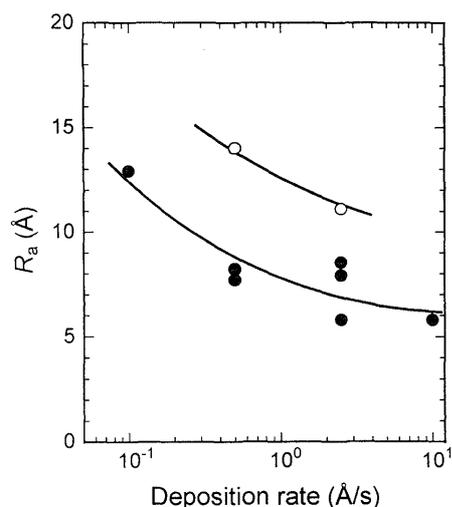


Fig. 5 Changes in the surface roughness R_a of 2000-Å-thick Cu films fabricated by evaporation (open symbols) and sputtering (closed symbols) as functions of the deposition rate.

配向性に関して両者の違いは認められなかった。

Fig. 5に種々の成膜速度で2000Åの膜厚で成膜したCu薄膜の表面粗さ R_a の値を示す。スパッタ膜、蒸着膜共に成膜速度の増加に伴い、 R_a は減少している。また、成膜速度によらず、蒸着膜に比べスパッタ膜の R_a のほうが小さくなっていることがわかる。

以上のことから、蒸着膜ではスパッタ膜と比べて、連続化および二次元化がより厚い膜厚で起こるため、初期成長過程において膜表面の凹凸の高さは大きく、膜成長時にもその表面性が反映されてゆく結果、スパッタ膜よりも平坦性が劣化するものと推察される。

スパッタ膜と蒸着膜の初期成長過程において、このような膜構造の違いが生じる原因を検討するために、それぞれの成膜方法で、 d_p 直前および d_p 直後まで成膜を行った後、成膜を中断し、その後の薄膜の微細構造の変化を調べた。

3.2 成膜中断後の薄膜の微細構造の変化

Fig. 6に成膜速度0.5 Å/secで d_p 直前の膜厚(V/V_{initial} が初めて0.5程度となる膜厚)、および d_p 直後の膜厚(V/V_{initial} が極小値をとった後回復して0.5程度となる膜厚)までCu薄膜を成膜した場合の、成膜中と成膜中断後のSAWの伝搬特性と薄膜の電気抵抗の変化を示す。横軸は成膜開始時点からの経過時間であり、網掛の部分が成膜をしている時間、そうでない部分が成膜を中断している時間である。SAWの振幅が極小値を迎える直前の膜厚までCu薄膜を成膜した場合(蒸着法:約60秒時点、スパッタ法:約40秒時点)、成膜中断後、SAWの振幅は増加し、一定値に近づいていくことがわかる。一方、面抵抗値はSAWの振幅の変化に対応して、時間経過に伴い増加してゆくことがわかる。 d_p 直前の膜厚では薄膜の微細構造は島状であるから、不連続金属薄膜の電気伝導のモデル^{10, 11)}に従えば、島の間隔が広がっていくような変化が生じているものと考えられる。成膜中断時から100秒以上経過し、SAWの振幅がほぼ一定値に落ち着いた後、成膜を再開し、SAWの振幅が極小値を迎えた直後の膜

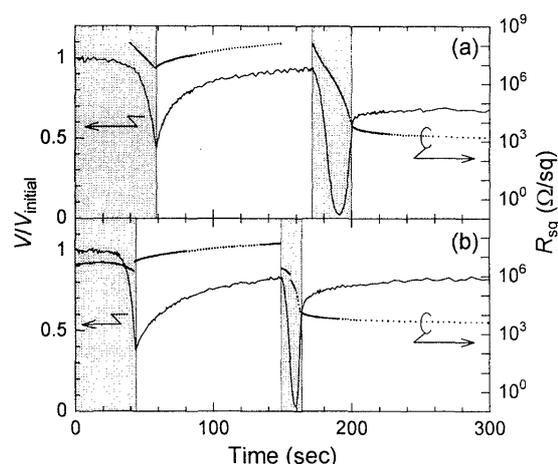


Fig. 6 Changes in the normalized SAW output voltage V/V_{initial} and sheet resistivity R_{sq} of Cu films during and after deposition by (a) evaporation and (b) sputtering. The horizontal axis indicates the time at which the deposition was started. The deposition rate was 0.5 Å/sec. The gray parts indicate the deposition periods and the white parts indicate the intermissions.

厚まで成膜を行った(蒸着法:約200秒時点、スパッタ法:約160秒時点)。成膜中断後、時間経過に伴い、SAWの振幅は緩やかな増加を示し、面抵抗は緩やかに減少する傾向を示した。 d_p 直後の膜厚では薄膜の構造が連続状(網目状)であることを考慮すれば、島と島との結合部分の成長といった微細構造の変化が起きていると考えられる。以上のような成膜中断後のSAWの振幅と電気抵抗の変化はAg蒸着膜において観測された変化⁸⁾と同様である。

同様の方法で、成膜速度を0.1 Å/secと0.5 Å/secと変化させた時の成膜中断後の薄膜の電気抵抗の変化を調べた。Fig. 6の場合と異なり、 d_p 直後での成膜中断の場合も、中断前まで連続的に成膜を行った。Fig. 7は、(a) d_p 直前で成膜を中断した場合ならびに (b) d_p 直後で成膜を中断した場合の電気抵抗の変化である。縦軸は成膜中断時の値 R_0 で規格化した薄膜の面抵抗、横軸は成膜中断時からの経過時間である。 d_p 直前で成膜を中断した場合、成膜中断後200秒間に、成膜速度0.5 Å/secで成膜した蒸着膜の面抵抗は10倍以上、成膜速度0.1 Å/secの時は5倍以上増加しているのに対して、スパッタ膜では成膜速度0.5 Å/secの時は約4倍、成膜速度0.1 Å/secの時は約2倍程度であり、面抵抗の増加率が小さくなっていることがわかる。一方、 d_p 直後で成膜を中断した場合にも、成膜中断後200秒間に、成膜速度0.5 Å/secで成膜した蒸着膜の面抵抗が約1/10、成膜速度0.1 Å/secの時は2/5まで減少しているのになら、スパッタ膜の面抵抗は成膜速度0.5 Å/sec、成膜速度0.1 Å/secの順に減少率が小さくなっている。この結果は、スパッタ膜のほうが島間距離の増加、島と島との結合部分の成長といった初期成長過程における薄膜の微細構造の変化が起きにくいことを示している。

このような薄膜の微細構造の変化は成膜中にも起こっていると考えることは自然である。このため、スパッタ膜の方が初期成長過程において島間距離が広がっていくような変化が起きにくく、その結

果として、より薄い膜厚で連続化および二次元化が起きるものと考えられる。スパッタ膜と蒸着膜における、このような差異は、基板と膜との付着力の差を反映していると考えられる。一般的に、スパッタ法においては、堆積原子の持つ入射エネルギーが大きいため、あるいは放電で生じた高速粒子の働きのために基板と膜との間に双方の原子の混合層ができる^{9), 12)}。その結果、基板中に侵入した堆積原子がアンカーとして働き、初期成長過程における薄膜、すなわち島と基板との付着力は大きくなる。一方、蒸着法においては粒子のエネルギーがおよそ0.1eVと低い¹³⁾ため、基板と膜との混合層は形成されず、付着力は小さいまま留まる。これらのことを考え合わせると、スパッタ膜と蒸着膜の初期成長過程における微細構造の変化の差異は、基板に入射する粒子のエネルギーの違いに起因するものと推察される。

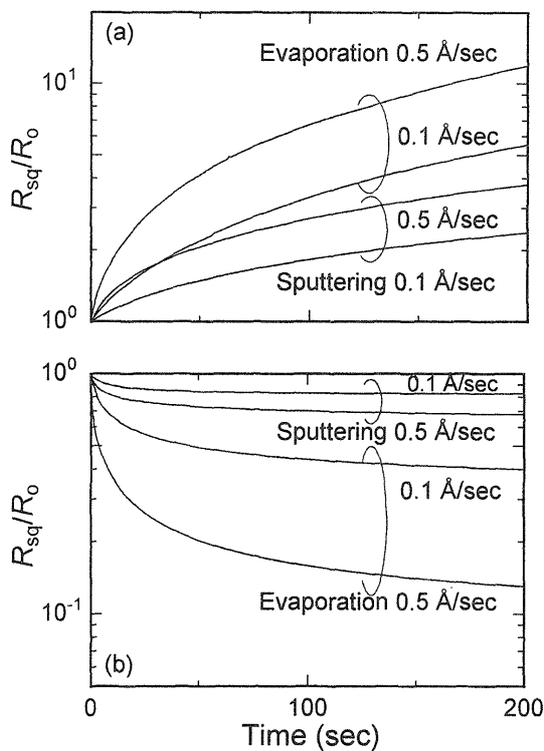


Fig. 7 Changes in the normalized sheet resistivity R_{sq}/R_0 after deposition as a function of the time at which the deposition was stopped. Deposition was stopped just before d_p (a), and just after d_p (b).

4. まとめ

弾性表面波 (SAW) を伝搬させた基板上に、スパッタ法ならびに蒸着法を用いて、成膜速度を $0.1 \sim 2.5 \text{ \AA/sec}$ の範囲で変化させて Cu 薄膜を作製した。成膜中および成膜中断後の SAW の伝搬特性と薄膜の電気抵抗のその場測定、作製された薄膜の AFM 観察から以下のことが明らかになった。

① 連続化膜厚、 d_p ならびに二次元化膜厚、 d_c はスパッタ膜のほうが蒸着膜よりも小さい。

② 蒸着膜に比べ、スパッタ膜のほうが表面の平坦性が良く、粒径の大きな膜構造になる。

③ 蒸着膜に比べ、スパッタ膜のほうが初期成長過程における薄膜の微細構造の変化が起きにくい。

文献

- 1) 角田匡清, 高橋 研, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **17**, 826 (1993).
- 2) H. Hoffmann and J. Vancea: *Thin Solid Films*, **85**, 147 (1981).
- 3) B. L. Evans and S. Xu: *SPIE Proc.*, **1324**, 90 (1990).
- 4) S. Xu, B. L. Evans, D. I. Flynn, and C. En: *Thin Solid Films*, **238**, 54 (1994).
- 5) G. Reiss, H. Bruckel: *Surf. Sci.*, **269/270**, 772 (1992).
- 6) 久保田均, 佐藤久輝, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **20**, 337 (1996).
- 7) 角田匡清, 山多直人, 高橋 研, 脇山徳雄, 芝隆司: 日本応用磁気学会誌, **19**, 317 (1995).
- 8) 角田匡清, 伊藤友教, 高橋 研, 脇山徳雄, 芝隆司: 日本応用磁気学会誌, **22**, 453 (1998).
- 9) 塚本 新, 青木伸充, 中川活二, 伊藤彰義: 日本応用磁気学会誌, **20**, 349 (1996). ; 塚本 新, 乗附康之, 中川活二, 伊藤彰義: 日本応用磁気学会誌, **22**, 597 (1998).
- 10) C. A. Neugebauer and M. B. Webb: *J. Appl. Phys.*, **33**, 74 (1962).
- 11) R. M. Hill: *Proc. Roy. Soc. A*, **309**, 377 (1969).
- 12) 例えば, 金原 繁: *スパッタリング現象*, pp. 185. (東京大学出版会, 東京, 1984).
- 13) 例えば, 吉田貞史: *薄膜*, pp. 35. (培風館, 東京, 1990).