

遷移金属のスパッタリングおよび薄膜形成 機構に関する研究

渡部 一史・杉田 利男

東京理科大学工学部電気工学科 162 東京都新宿区神楽坂 1-3

(1993年12月22日受付, 1994年2月3日掲載決定)

Mechanism of Thin Film Formation by Sputtering in Transition Metals

Kazufumi WATABE and Toshio SUGITA

Department of Electrical Engineering,
Science University of Tokyo
Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162

(Received December 22, 1993; Accepted February 3, 1994)

Using a PIG-type micro-sputtering apparatus developed by the authors, thin films of 18 different transition metals are deposited on glass substrates under the same sputtering conditions and the deposition rate of each metal is measured in Ar or Xe atmosphere.

The relation between the deposition rate measured and the atomic number for each element in 4, 5 and 6 of the periodic systems is shown. A correlation was found between the measured rates and the reciprocals of the cohesive energy of the target metals. Further it was found that, for each metal, the specific deposition rate (R_s) obtained by reference to the rate for Mn is proportional to the specific theoretical sputtering yield (Y_s) calculated by Sigmund. These results give an experimental proof to Sigmund's theory which has not been supported by experimentally so far.

The authors propose a method as to how to estimate the deposition rate using sputtering yield (Y) calculated by Sigmund theory. The deposition rates for Ir, Os and Rh etc. are estimated by the authors from Sigmund's values.

1. はじめに

筆者らは、ペニングイオンゲージ (PIG) 型放電マイクロ・スパッタリング方式 (以下、マイクロ・スパッタリング方式と略す) を開発し、いろいろな分野、たとえば、ウ蝕予防膜の形成¹⁾、人工歯面上への個人判別マークの形成²⁾、水晶振動子の発振周波数の微調整³⁾、ダイヤモンド表面へのマーキング⁴⁾などの分野に適用している。この装置の大きさは、掌大から親指大と大きめで小型である反面、基板はダイヤモンドのごとく微小なものから、ビル用窓ガラスといった大型のものまで対象となり、かつ、mm サイズから μm サイズの微小薄膜形成が簡便に行えるという利点をもつためである。しかし、こ

のような応用にあたり必要なことは、成膜対象とする物質の薄膜形成速度がどのぐらいかという問題である。同一装置を用いて、同一条件下にて、多種類の金属について薄膜形成速度を測定することは、これまでなかったと思われる。

ところで、種々の物質の薄膜形成速度間の関連性が明らかになれば、いくつかの物質の薄膜形成速度の測定値から、他の物質の薄膜形成速度が推定できることになる。周知のごとく、スパッタリング薄膜の形成速度は、使用装置、実験条件、物質の種類などによって変わり、研究者により異なっている。

本論文は、(1) 同一装置、同一実験条件下で 18 種類遷移金属の薄膜形成速度を測定する、(2) これら測定さ

れた薄膜形成速度間の関連性, ならびに薄膜形成速度の推定法を見出す, ことを目標に行った実験とその実験結果, ならびにその考察についてまとめたものである。なお本実験には, マイクロ・スパッタリング装置のうち, 「磁石内蔵型装置」⁵⁾ を使用した。

2. 実験装置と成膜実験方法

2.1 実験装置

実験に用いた磁石内蔵型マイクロ・スパッタリング装置⁵⁾の基本構成を Fig. 1 に示す。2枚の平行平板陰極(C_1, C_2)と円筒形陽極から構成され, 陽極軸長方向には, NEOMAX 磁石(m_1, m_2)によって, 0.2 T の磁場を存在させている。 C_1, C_2 の陰極は, 測定対象とする 18 種類の遷移金属 (Table 1) で製作した。Mn, Hf の場合を除き, 直径 58 mm の円板形である。Mn は 20 mm×20 mm, Hf は 40 mm×40 mm の正方形である。SUS 製円筒形陽極は, 内径 10 mm, 外径 11 mm, 高さ 10 mm である。パターンマスク (M) の開口径は 900 μm である。

2.2 成膜方法

磁石内蔵型装置を Fig. 1 に示すように, ベルジャ型真空槽内にセットして, 18 種類の遷移金属の成膜実験を行った。真空槽内を, 油回転ポンプと油拡散ポンプを用いて, 10^{-3} Pa 程度まで排気した後, Ar ガスあるいは Xe ガスを槽内に導入して平衡圧力に保つ。このときのガス圧力は, Ar の場合 0.1 Pa とし, Xe の場合は 0.08 Pa とした。この状態で陰極をアース電位とし, 陽

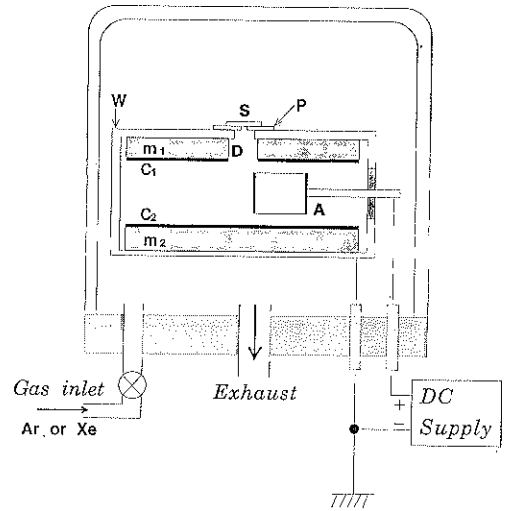


Fig. 1 Schematic illustration of a PIG-type micro-sputtering apparatus.

A: anode, C_1, C_2 : cathodes, m_1, m_2 : NEOMAX permanent magnets, D: duct, M: pattern mask, S: glass substrate, W: discharge vessel

極 (A) に 2.5 kV の直流電圧を印加すると, これら電極間でペニング放電が生じる。この放電により生じた Ar イオン, あるいは Xe イオンは, 電気的に加速されてターゲット表面をイオン衝撃する。これによってスパッタリングされた陰極構成原子は, ダクト (D) を通り,

Table 1 Experimental results of deposition rate and R_s calculated based on the deposition rate of Mn for each 18 transition metals

material	purity (%)	Ar		Xe	
		R (nm/min)	R_s	R (nm/min)	R_s
Ti	99.9	5.3	0.46	6.0	0.42
V	99.9	6.0	0.53	6.2	0.43
Cr	99.9	9.7	0.86	10.5	0.73
Mn	99.9	11.3	1.00	14.4	1.00
Fe	99.9	7.0	0.62	10.0	0.69
Co	99.9	6.5	0.58	9.5	0.66
Ni	99.9	4.7	0.42	10.6	0.74
Cu	99.9	10.0	0.88	16.2	1.13
Zr	99.9	12.0	1.06	9.4	0.65
Nb	99.95	6.0	0.53	8.0	0.56
Mo	99.95	9.3	0.82	7.6	0.53
Pd	99.9	10.0	0.88	18.2	1.26
Ag	99.99	22.0	1.95	36.0	2.50
Hf	99.95	13.0	1.15	16.0	1.11
Ta	99.95	5.0	0.44	9.5	0.66
W	99.99	2.6	0.23	7.0	0.49
Pt	99.99	5.0	0.44	17.0	1.18
Au	99.99	15.0	1.33	28.0	1.94

ガラス基板 (S) 表面に達して薄膜が形成される。

2.3 薄膜の厚さの測定

このような同一実験条件下で、ガラス基板面上に形成した、直径 $900\text{ }\mu\text{m}$ の金属薄膜の膜厚は、触針式表面形状測定器 (サーフコーダ EK-30: (株)小坂研究所製) で測定した。この測定記録のグラフから、直径上の中心とそこから左右 $400\text{ }\mu\text{m}$ の位置における膜厚を読み取り、それら3点での値を平均して膜厚とした。

3. 実験結果

3.1 膜厚と堆積時間

実験は 18 種類の遷移金属について行い、膜厚と堆積時間の関係から薄膜形成速度 (R) を算出した。

第4周期金属は、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu の8種類である。実験結果の例として、周期の始めの Ti と終わりの Cu について得られた、膜厚と堆積時間の関係を Fig. 2(a)(b) に示した。

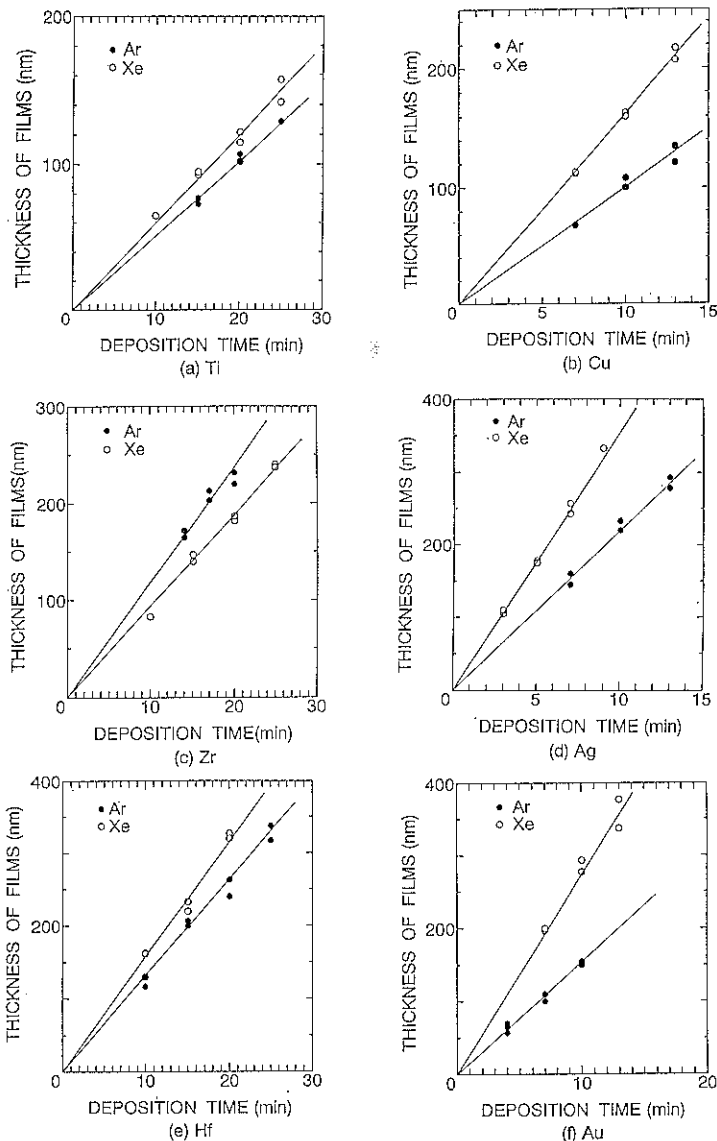


Fig. 2 Thickness of transition metal films deposited on glass substrates as a function of deposition time, at an anode voltage of 2.5 kV, at an Ar pressure of 0.1 Pa, or a Xe pressure of 0.08 Pa.

(a) Ti (b) Cu (c) Zr (d) Ag (e) Hf (f) Au

第5周期金属は、Zr, Nb, Mo, Pd, Agの5種類である。このうち、ZrとAgについての結果をFig. 2(c)(d)に示す。

また、第6周期金属では、Hf, Ta, W, Pt, Auの5種類について実験を行い、HfとAuについての結果をFig. 2(e)(f)に示した。なお、Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta, Wの場合、ターゲットの事前スパッタリングを十分時間をかけて行った。事前スパッタリングは、ターゲット表面から自然酸化膜を除去するのに有効であり、

これが不十分であると膜厚が小さく測定される傾向があった。

3.2 18種類の遷移金属の薄膜形成速度 (R)

上記の実験結果から得られた18種類の遷移金属についての薄膜形成速度(R)を、各周期ごとにまとめた結果をTable 1に示す。

4. 考 察

4.1 薄膜形成速度 (R) と元素周期律

測定した18種類の遷移金属の薄膜形成速度(R)を、周期律にしたがって配列したのが、Fig. 3, Fig. 4(a)である。

Arガスの場合、第4周期ではMnの位置で鋭いピークをもつ「山形」曲線となり、Mnに特徴がある傾向を示している。すなわち R はTi, V, Crと増大し、Mnで最大値となりFe, Co, Niと減少する。しかし、Cuで再び増大する。第5, 6周期では、中央部の金属についての R の測定値がないので、「山形」の存在は不明である。第5周期において、 R はZr, Nb, Moと減少してPdでは大きな値に、そしてAgでは非常に大きな値となる。また第6周期では、Hf, Ta, Wと減少し、Ptで大きくなり、Auで著しく大きな値となる。したがって、第5, 6周期の R -Z曲線の形状は類似していて、「J字形傾向」を示している。

Xeガスの場合も、Arガスの場合とよく類似していることがわかる。このように、 R と Z に関係が存在することがわかった。

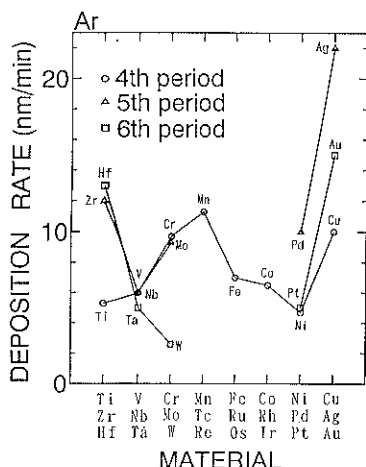
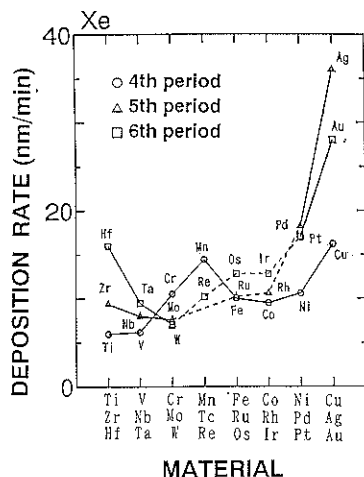
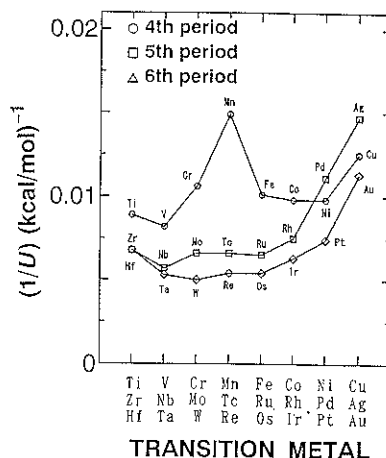


Fig. 3 Deposition rate of 18 transition metals for Ar ion sputtering at an anode voltage of 2.5 kV and at an Ar pressure of 0.1 Pa.

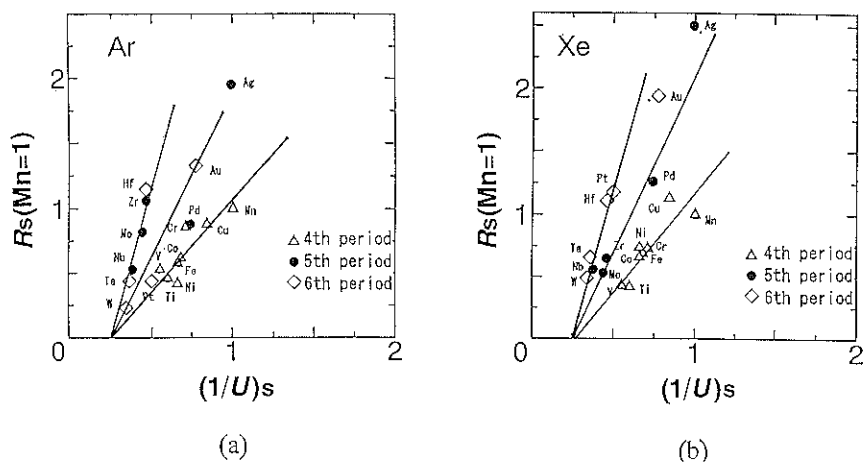


(a)



(b)

Fig. 4 (a) Deposition rate of 18 transition metals for Xe ion sputtering at an anode voltage of 2.5 kV and at a Xe pressure of 0.08 Pa.
(b) The reciprocal of the cohesive energy ($1/U$).

Fig. 5 The relation of R_s to $(1/U)s$ for each period.

(a) Ar ion sputtering (b) Xe ion sputtering

4.2 金属の凝集エネルギー (U) と元素周期律

金属の凝集エネルギー (U) は、金属結晶を個々の原子に分解するのに要するエネルギーである⁶⁾。この凝集エネルギーの逆数 ($1/U$) と周期律の関係を Fig. 4(b) に示す。

第4周期金属では、 $(1/U)$ は Ti から V でやや減少するが、Cr, Mn と増加し Mn が最大となる。そして Fe, Co, Ni と減少し、Cu で増大するという「山形」傾向を示している。この曲線の傾向は、第4周期の $R-Z$ 曲線と非常によく合致している。

第5周期では、 $(1/U)$ は Zr から Nb で減少した後、Mo で増大する。そして Pd でかなり大きな値となり、Ag でさらに大きくなる。よって $(1/U)-Z$ 曲線は「J 字形」となり、第5周期の $R-Z$ 曲線に類似する。

第6周期も同様に、Hf, Ta, W と $(1/U)$ は減少する。Pt では大きな値となり、Au でずっと大きな値となる。この周期の $(1/U)-Z$ 曲線も、第6周期の $R-Z$ 曲線と合致する。

このように、凝集エネルギーの逆数 ($1/U$) と原子番号 (Z) の関係は、スパッタリング薄膜形成速度 (R) と原子番号 (Z) の関係と、非常によく類似傾向を示すことがわかる。

4.3 薄膜形成速度 (R) と凝集エネルギー (U)

以上のごとく、 $R-Z$ 曲線と $(1/U)-Z$ 曲線の傾向はよく合致していることがわかった。薄膜形成速度 (R) と凝集エネルギーの逆数 ($1/U$) を、第4周期元素の中央に位置し、かつ特異な値を示す Mn について規格化した相対的な値をそれぞれ R_s , $(1/U)s$ として算出した。そして $R_s-(1/U)s$ の関係を示したのが、Fig. 5(a) と Fig. 5(b) である。Ar および Xe ガスのどちらの結果

においても、各周期ごとに、 R_s と $(1/U)s$ の間には、ほぼ直線関係が成り立つことがわかる。

4.4 Sigmund 理論によるスパッタリング率 (Y)

Fig. 6 のように、エネルギー (E_1) をもったイオン (原子番号 Z_1 , 質量数 M_1) が、ターゲット表面に入射し、そこでターゲット構成原子 (Z_2, M_2) と衝突すると、運動量交換によってターゲット原子は正規の格子位置からずれる。この原子はノックオン原子と呼ばれている。このときの衝突は、完全弾性衝突であるとする。このノックオン原子は、さらに他のターゲット原子と衝突して、つぎつぎにノックオン原子が生成される。このような場合、金属表面の結合エネルギー (凝集エネルギー U) を越えたエネルギーを得たノックオン原子が、ターゲット表面から放出される。Sigmund は、このような機構でスパッタリング現象を考えている^{7,8)}。

そこで、(1)ノックオン原子の状態を決定する分布関数が、ボルツマンの輸送方程式に従うと仮定し、(2)これを境界条件に従って解いて、原子の流れを計算する。

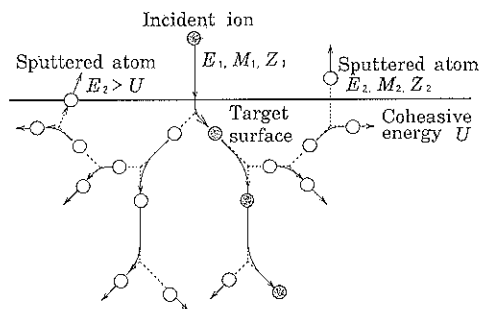
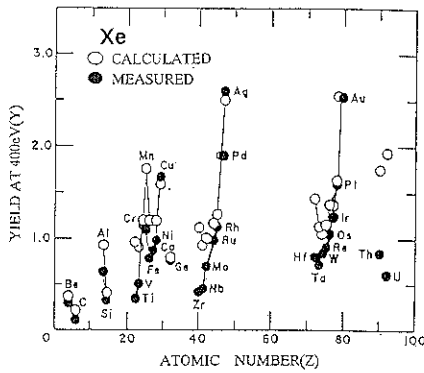
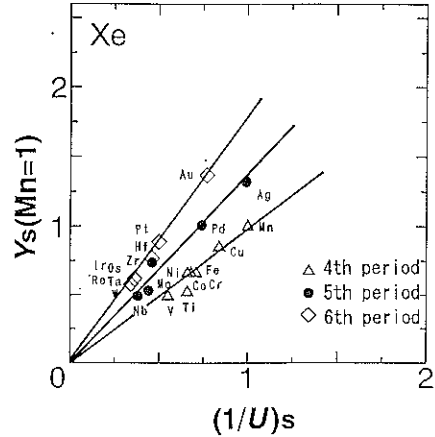


Fig. 6 A concept of sputtering phenomenon by Sigmund theory.



(a)



(b)

Fig. 7 (a) Sputtering Yield (Y) for Xe ion at 400 eV. [Sigmund Ref. 7)]

○: calculated value by Sigmund ●: measured value by Wehner

(b) The relation of Ys calculated by Sigmund data to (1/U)s.

(3) 入射イオンエネルギー (E) が 1 keV 以下においては Born-Mayer potential を適用し, また 1 keV 以上のエネルギー領域において Thomas-Fermi potential を用いて, それぞれのエネルギー領域でのスパッタリング率 (Y) の理論式を導いている。

i) $E < 1 \text{ keV}$ では,

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha T m}{U} \quad (1)$$

ここで,

$$T_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E \quad (2)$$

である。

ii) $E > 1 \text{ keV}$ では,

$$Y = \frac{0.042\alpha Sn(E)}{U} \quad (3)$$

ここで,

$$\left. \begin{aligned} Sn(E) &= \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2 a_{12} M_1}{M_1 + M_2} sn(\epsilon) \\ \epsilon &= \frac{a_{12}}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \\ a_{12} &= \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

である。これらの式中で,

α : 補正係数 (M_1/M_2 の関数)

U : ターゲット金属の凝集エネルギー

$Sn(E)$: 核阻止断面積

$sn(\epsilon)$: Thomas-Fermi 相互作用に対する核阻止断面積

a_{12} : Thomas-Fermi 遮蔽半径

a_0 : ボーア半径

である。

これらの理論式を用いて Sigmund によって計算された, 400 eV の Xe イオンを用いた各種金属のスパッタリング率 (Y) は, Fig. 7 (a) の白丸のごとくである。また筆者らは, 上記の理論式を用いて, Xe イオンについてエネルギーが 2.5 keV (マイクロ・スパッタリング装置による成膜時の印加電圧値に相当) の場合の値を計算したが, $Y-Z$ 曲線の傾向は, Fig. 7(a) とほとんど差異はなかった。

そこで, Fig. 7(a) に示されている Y の理論計算値 (○印) を Mn について規格化した。それらの値を, Y_s として表示することにする。Fig. 7(b) に, $Y_s - (1/U)s$ の関係を示す。この結果から Y_s と $(1/U)s$ は, 各周期でよい直線関係を示すことがわかる。

4.5 薄膜形成速度とスパッタリング率 (Y)

Xe の場合, Fig. 7(b) から Y_s と $(1/U)s$ の関係が直線であること, また, Fig. 5(b) から R_s と $(1/U)s$ も直線関係にあることがわかった。そこで, R_s と Y_s の関係を求めると Fig. 8 となり, よい直線性が示されている。この $R_s - Y_s$ の直線性から, 本研究で測定された薄膜形成速度 (R_s) は, 主としてスパッタリング現象で支配されていると結論される。この理由は, R_s の測定が同一装置で, 同一実験条件下で行われたため, R_s に陰極金属のスパッタリング率 (Y) が主として直接反映しているからであると考えられる。

なお, Fig. 7(a) の黒点は, Wehner らの実験から得られたスパッタリング率 (Y) であり^{9,10)}, 各周期におい

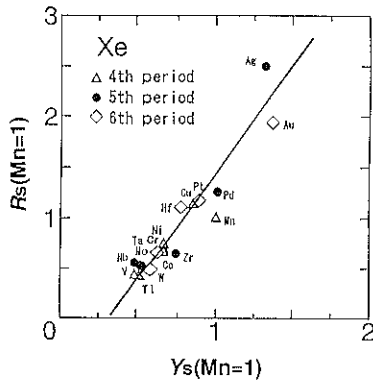


Fig. 8 The relation of Y_s calculated by Sigmund data to R_s obtained in this study.

て、 Y は Z に対してほとんど直線的に増加しており Sigmund の理論値と合致していない。このことがこれまで、Sigmund 理論は最も進んだスパッタリング理論とされながら、実験的根拠に欠けているとされていた原因である。これに対し、われわれの R_s - Z 曲線と Sigmund の Y - Z 曲線の合致はよい。したがって、本研究結果は、Sigmund 理論を実験的に支援しているといえよう。

4.6 薄膜形成速度 (R) の推定

Fig. 8 の結果から、 R_s は Y_s に対してよい直線性を示すことがわかった。この結果を利用すると、任意のスパッタリング装置で、同一実験条件下で成膜した場合の、各種金属の薄膜形成速度 (R) を推定することが可能である。その手順は、まず、

- 1) Sigmund の理論式から Mn および他の1種類の金属 (M_i) について、スパッタリング率 (Y) を計算する。これらを、それぞれ $Y_s(Mn)$ と $Y_s(M_i)$ とする。
- 2) 同一実験条件下で、Mn およびその金属 (M_i) の薄膜形成速度 $R(Mn)$, $R(M_i)$ を測定する。そしてこれから $R_s(Mn)$ と $R_s(M_i)$ を算出する。
- 3) こうして得られた $Y_s(Mn)$, $Y_s(M_i)$ と $R_s(Mn)$, $R_s(M_i)$ の値を、Fig. 9 のごとくプロットし、この2点を通る直線を引く。
- 4) 推定したい金属 (x) のスパッタリング率 $Y_s(x)$ を理論式から求め、このグラフを使って、 $R_s(x)$ を読みとる。そうすると、 $R(x) = R_s(x) \times R(Mn)$ から金属 (x) の薄膜形成速度 $R(x)$ を推定することができる。

この方法で、第5周期元素の Ru, Rh と、第6周期元素の Re, Os, Ir についての R を推定した。このためには、Fig. 7(a) からこれら金属の Y_s を求め、つぎに

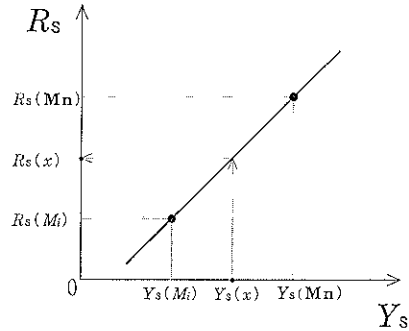


Fig. 9 An estimation method for deposition rate for each metal by sputtering under the same conditions.

Fig. 8 の直線から R_s を読み取る。この R_s に Mn の薄膜形成速度 (14.4 nm/min) を乗じて、推定される薄膜形成速度 (R) を求めた。こうして得られた推定値は、 $R(Ru) = 10.2$, $R(Rh) = 10.6$, $R(Re) = 10.2$, $R(Os) = 12.8$, $R(Ir) = 12.8$ である。これらの推定値を Fig. 4(a) 内に記入し、各推定点間を点線で結んだ。 R - Z 曲線はよい「J字型傾向」を示している。もし、これらの元素について薄膜形成速度の測定が実際になされれば、多分、これらの推定値に近い値が得られることであろう。

このような方法で、Ar, Kr などのガスの場合についても金属薄膜の形成速度を推定することができる。

5. ま と め

本研究は、磁石内蔵型マイクロ・スパッタリング装置を用いて、同一実験条件下で、Ar ならびに Xe イオンにおける、18 種類の遷移金属について薄膜形成実験を行った。得られた結果を以下に要約する。

- (1) ガラス基板上に形成した遷移金属薄膜の膜厚を、触針式表面形状測定器で測定し、この値と薄膜形成時間とから、薄膜形成速度 (R) を求めた。
- (2) Ar ならびに Xe イオンを用いて得られた、各種金属の薄膜形成速度 (R) と元素周期律との関係を調べた。その結果、第4、第5、第6周期のいずれでも薄膜形成速度 (R) と原子番号 (Z) の関係を示す曲線は、凝集エネルギーの逆数 ($1/U$) と Z の関係が示す傾向と、よく類似していることが明らかになった。さらに、 R と ($1/U$) を、いずれも Mn についての値で規格化した R_s , ($1/U$) $_s$ を用いると、 R_s -($1/U$) $_s$ は、各周期で直線関係になることがわかった。
- (3) Sigmund により研究された、スパッタリング現象を記述するカスケード理論では、スパッタリング率 (Y) が、金属の凝集エネルギーの逆数 ($1/U$) と

密接な関係をもつ理論式が与えられている。この Sigmund 理論から求められるスパッタリング率 (Y) と、測定した 18 種類の遷移金属の薄膜形成速度 (R) は、非常によく相関性を示し、これから算出した $Ys-Rs$ のグラフは直線となっている。このことは、本研究で得た薄膜形成速度 (R) は、スパッタリング率を直接反映していると考えられると共に、これまで実験的根拠に欠けていたとされる Sigmund 理論を、実験的に支援している。

- (4) Mn の値で規格化した薄膜形成速度 (Rs) とスパッタリング率 (Ys) を用いた、 $Rs-Ys$ がよい直線性をもつという結果から、同一実験条件下で成膜を行った場合に得られるはずの、各種金属の薄膜形成速度の推定が可能となった。例として、本研究で測定ができなかった Ir , Os などの 5 種類の金属の薄膜形成速度を推定した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、薄膜形成実験にご協力をいただいた、本学大学院生藤倉俊一氏に感謝いたします。

また、本論文の作成に有益なご助言をいただいた東京農業大学客員教授中村幸雄先生に厚く御礼を申し上げます。

す。

文 献

- 1) T. Sugita, S. Ebisawa, E. Nishikawa, T. Morinushi and S. Hanashima: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 174 (1987).
- 2) 杉田利男, 西川英一, 吉田宜史, 海老沢重雄, 森主宣延, 神尾 賢: 表面科学 **10**, 594 (1989).
- 3) E. Nishikawa, T. Sugita, S. Ebisawa, M. Tsujimoto, H. Ohki, Y. Kamimura and S. Hanashima: Appl. Surf. Sci. **33/34**, 685 (1988).
- 4) 杉田利男, 西川英一, 吉田宜史, 海老沢重雄: ニューダイヤモンド **5**, 40 (1989).
- 5) 渡部一史, 杉田利男: 表面科学 **15**, 48 (1994).
- 6) 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎 共訳/C. Kittel: “固体物理学入門(上)” (丸善, 1988) p. 58.
- 7) P. Sigmund: Phys. Rev. **184**, 383 (1969).
- 8) P. Sigmund: “Sputtering by Particle Bombardment I” (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981) p. 9.
- 9) D. Rosenberg and G.K. Wehner: J. Appl. Phys. **33**, 1842 (1962).
- 10) G. Carter and J.S. Colligon: “Ion Bombardment of Solids” (Heinemann Educational Books Ltd., 1968) Chap. 7, p. 315.