

ECR プラズマスパッタ法による金属酸化物薄膜形成

Formation of metal oxide thin films by ECR plasma sputtering

NTT デバイスイノベーションセンタ, [○]赤沢方省

NTT Device Innovation Center, [○]Housei Akazawa

E-mail: akazawa.housei@lab.ntt.co.jp

【はじめに】 ECRプラズマは、電子のサイクロトロン共鳴運動を利用した高密度プラズマである。CVDやエッチングの他、プラズマシャワー源として装置に組み込んで使われている。ところが通常の装置構成で金属や強還元性材料を成膜すると、マイクロ波導入の石英窓にもこれらが付着し、程なくマイクロ波が透過しなくなる。この問題を解決したのが、分岐結合型ECRスパッタ装置であった。平坦性と密着性に優れた薄膜が必要な局面において、広く産業的に利用されている。

【ECRプラズマスパッタ法の特徴】 (1) 低プラズマダメージ マイクロ波により生成したプラズマが円筒型ターゲットへと輸送され、内側面にコートした材料をスパッタする方式の、リモートプラズマスパッタに分類される。ターゲット表面からほぼ水平方向へ出射したエネルギーの低い原子（イオン）だけが基板に到達するので、Off-axisのRFマグネトロンスパッタや対向スパッタと類似の幾何学的配置になっている。これにより低ダメージ成膜の環境が実現している。

(2) ターゲット状態の監視 プラズマとターゲット表面の状態は、ターゲットにかかるバイアス電位でモニターできる。毎回同じバイアス電位のもとで成膜すると、特性ばらつきの少ない薄膜が得られる。ターゲット交換でチャンバ内を大気にさらすと壁面に水分が付着する。まずはターゲットにRFを印加せず、数週間ECRプラズマだけでチャンバ内壁全体を叩いて残留ガスの影響を排除すると、定常のターゲット電位に落ち着く。その時点で試料作成に取りかかるのが肝要である。

(3) ダイナミックレンジの広い酸化状態制御 ECRプラズマのイオン化確率の高いため、 O_2 ガス流量が低くても高酸化度の薄膜が得られる。他方、酸素を入れないでスパッタすると、ターゲット表面の酸素原子が選択的にスパッタされて強還元状態になり、その組成が膜へ転写される。一般に金属酸化膜の特性は酸化度で左右されるが、伝導性や光学活性などの不純物原子やイオンに関わる物性に関しては、許容される酸化度の範囲がかなり狭い。ECRプラズマスパッタ法は、そのダイナミックレンジの広い酸化状態制御により、最適な状態に合わせ込むのに向いている。

(4) 良好な密着性 ECRプラズマスパッタで形成した薄膜は密着性に優れる。これはターゲットの中空部分を抜けてきたイオンが継続的に表面に降り注ぐため、成膜中の表面を電子的に励起して、膜と基板の界面において数原子層にわたるミキシングを誘発するためと考えられる。例えば SiO_2 上にPt膜を形成するには、通常Tiや TiO_2 などの接着層の導入が必須であるが、ECRスパッタ法により SiO_2 上へ直接形成すると、その後のプロセスにおいて剥がれにくいPt膜が得られる。

【欠陥制御に向けての試み】 ZnO膜の成膜では、酸素流量を増やしてもX線回折で見る限り結晶性は変わらないが、伝導性などは大きく変化する。このことは格子間酸素やZnサイトへの置換型酸素が影響を与えていることを示唆している。欠陥を制御するために、スパッタガスとしてArとXeを使い分けるのは有効である。質量の違いがスパッタ効率、酸化度、薄膜内格子間位置への希ガス原子の取り込みなどに影響するので、成膜速度に限らず、膜の密度やラフネス、欠陥生成の振る舞いが異なる。あるいは酸素源として O_2 ではなく H_2O を使用することで、酸素原子による酸化と水素原子による還元が共存する状態を実現できる。結果的に水素ガス中でポストアニールする還元とは違った結果が得られる。また第2のスパッタ源と組み合わせてコンビナトリアルスパッタを構成すると、プロセス条件（組成、アニール温度）を一枚の基板上で探索できる。これにより最適条件と許容できるパラメータ範囲をすばやく決定することが可能となる。