

# 自己再結合スパッタにおけるフッ化物成膜

古田 正寛

株式会社ニコン精機カンパニーレンズ技術開発部薄膜第一技術開発課 〒228-0828 相模原市麻溝台 1-10-1

## A Fluoride Made by Self Re-Combination Sputtering

Masahiro FURUTA

Thin Films R&D Group 1, Lens Engineering Department, Precision Equipment Company, NIKON Corporation, 1-10-1, Asamizodai, Sagamihara 228-0828

The author had investigated fluoride thin films made by an ordinary sputtering, which is conducted with continuous Ar gas flow introducing. The fluoride thin film made in such way, however, had not shown good optical characteristics. The author, therefore, had invented the self re-combination (SRC) sputtering process, which is quite original technology. This SRC sputtering is able to make the fluoride thin films on the  $\text{SiO}_2$  substrate and the Si substrate. The  $\text{AlF}_3$  thin film made by this SRC sputtering has shown a quite small absorption coefficient of 0.0002 at 193 nm wavelength. This thin film is stoichiometrical  $\text{AlF}_3$ . This SRC sputtering is conducted without fluorine gas introducing, which means the SRC gives us a simple and a safety process.

**Key words:** self re-combination (SRC), sputtering,  $\text{AlF}_3$ , fluoride

### 1. はじめに

フッ化物は光学薄膜材料として、低屈折率用あるいは短波長領域で主に使用されているが、このフッ化物の成膜は現在のところ真空蒸着法により形成するのが一般的である。しかしながら、膜質向上および量産性を考慮し、成膜プロセスの変遷の流れを加味するならば、将来的にはスパッタリング法による成膜にたどりつくものと考えられる。このような観点から、フッ化物膜をマグネトロンスパッタ法により成膜する手法について検討し、自己再結合スパッタという独自の成膜プロセスを開発するに至った。今回、このプロセスを紹介するとともに、フッ化物の成膜を試みたので報告する。

### 2. フッ化物のスパッタリングの方法

マグネトロンスパッタとは、一般的によく知られているようにカソード部分にマグネットを設置し高レートのスパッタリングを可能とした方式であり、現在のスパッタ方式の主流といえることができる。このようなマグネトロンスパッタによりフッ化物膜を成膜する手法を考えた場合、以下のような方法があげられる。

- (1) スパッタターゲットとしてフッ化物ターゲットを用い、スパッタガスとして Ar 等の希ガスのみでスパッタリングを行い成膜する方法
- (2) スパッタターゲットとしてフッ化物ターゲットを用い、スパッタガスとして Ar 等の希ガスとフッ素あるいはフッ素成分を含む混合ガスによりスパッタリングを行い成膜する方法
- (3) スパッタターゲットとして金属ターゲットを用い、スパッタガスとして Ar 等の希ガスとフッ素ガスあるいはフッ素成分を含むガスとの混合ガスによりスパッタリングを行う、いわゆるリアクティブスパッタリングにより成膜する方法

これらの成膜方法についておのおの検討を行うと、(1)の希ガスのみでフッ化物のスパッタリングを行った場合では、フッ素成分の欠損が生じ、化学量論比からみてフッ素が不足した膜となり、それにより光学的吸収が生じてしまうため光学薄膜として体をなさないという問題点がある。また、(2)や(3)の方法では混合ガス等によりフッ素成分の供給がなされることから化学量論比通りであるフッ素の欠損のない膜を成膜することができる可能性はあるが、

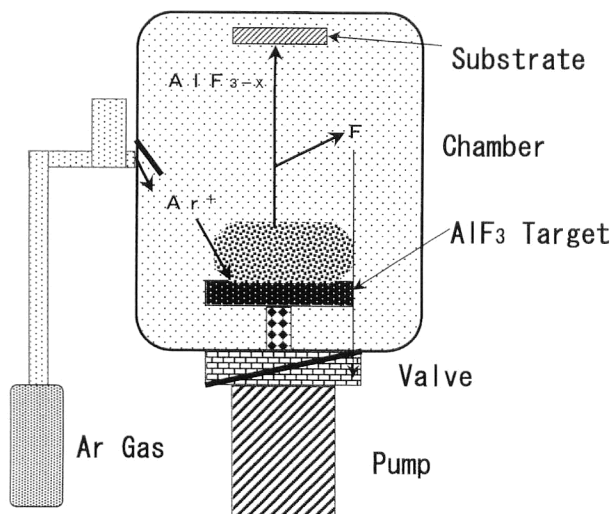


Fig. 1 Schematic diagram of an ordinary sputtering apparatus.

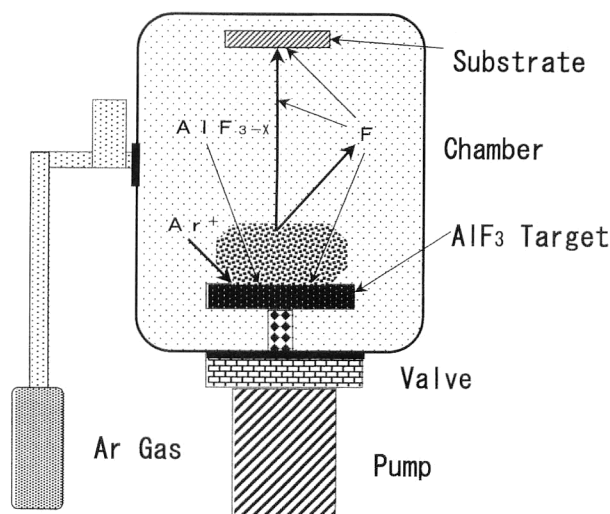


Fig. 2 Schematic diagram of the self re-combination (SRC) sputtering apparatus.

フッ素ガスをはじめとして危険なガスが多く、迂闊に使用することは安全上問題である。よって、このために十分な安全対策を施す必要があり多大な費用等が発生するといった問題点がある。さらには、これらのガスにより装置等に著しいダメージを与える可能性があることから、この問題点も無視することはできない。

このため、簡易な方法でのスパッタリングによるフッ化物の成膜の可能性を探るべく、フッ素ガス等を流すことなくフッ化物の成膜をすることができないか検討を行った。

### 3. Ar ガスのみのスパッタの問題点

2章の(1)の方法、すなわち Ar 等の希ガスのみでフッ化物のスパッタリングを行った場合、成膜された膜は着色してしまい、光を吸収した膜となり光学薄膜として用いることは困難である。このように膜が着色してしまうのは、膜中のフッ素成分が欠損し、化学量論比より少なくなってしまうことが原因として考えられる。

ここで、Ar 等の希ガスによりフッ化物ターゲットのスパッタリングを行った場合、成膜された膜がなぜフッ素欠損の生じた膜となるか検討してみる。Fig. 1 に通常の Ar ガスを流しながらスパッタリングを行うスパッタリング装置の概念図を示す。通常の Ar ガス等の希ガスによるスパッタリングを行う場合、Ar はスパッタガスとしてプラズマ中でイオン化しフッ化物ターゲットに衝突し、スパッタ粒子であるフッ化物をたたき出す。この際、フッ化物は化学量論比を満たした状態の化合物としてたたき出されるのではなく、フッ素欠損の生じたフッ化物粒子とフッ素とに分離された状態でたたき出される。

このたたき出されたスパッタ粒子のうち、フッ素欠損の

生じたフッ化物粒子は基板に到達し成膜に寄与するが、分離したフッ素については、基板に到達することなく、排気系を通し排気されてしまう。よって、基板に成膜される膜はフッ素欠損の生じたフッ化物膜となり、膜が着色してしまう。

逆のいい方をすれば、このようにフッ素欠損を起こした膜が成膜されてしまうのは、スパッタリング等の影響により化合物スパッタ粒子からフッ素成分が解離してしまうことと、解離したフッ素成分が排気されてしまうという2つの要因が重なり合うことにより起こるものである。

よって、この2つの要因のいずれか一方が解消すれば、着色しないフッ化物膜が得られるものと考えられる。このため、前者のフッ素の解離について、成膜時におけるスパッタリング条件の各パラメーターを調整することによりフッ素の欠損を防ぐことができないか検討を試みたが、成膜されたフッ化物膜は着色しており、フッ素欠損した膜しか得られなかった。

## 4. 自己再結合スパッタ

### 4.1 自己再結合スパッタの概念

このため、解離したフッ素の排出という後者の要因に着目し、フッ素が排気系から排気されなければ、フッ素欠損のない膜ができるのではないかと考えた。すなわち、スパッタリングによりフッ化物のフッ素がたとえ解離したとしても、解離したフッ素成分がそのままチャンバー内部に留まっていれば、フッ素欠損のない膜を得ることができるものと想到したのである。

具体的には、スパッタ装置のチャンバーと排気系の間にある排気バルブを閉じるとともに、スパッタガスの流入に

よりチャンパー内部の圧力の上昇を防止すべく、ガス導入を停止した状態でのスパッタリングを試みた。この成膜プロセスにおけるスパッタ装置の概念図を Fig. 2 に示す。

この状態では、チャンパー内部は密閉された状態となり、フッ化物のスパッタリングを行うと、フッ素欠損を生じたフッ化物粒子がたたき出され、基板に到達し成膜されるが、これに伴い同時にたたき出されたフッ素は排気系から排気されることなく、チャンパー内部に漂い、このフッ素がフッ素欠損を起こしたフッ化物粒子が基板に到達する途中、あるいは、基板に到達した後に再結合することにより、フッ素欠損のないフッ化物膜を得ることができるはずである。

このように、化合物のターゲットの状態からいったん分離したフッ素成分が、フッ素欠損を生じたフッ化物と自動的に再結合することから、自己再結合 (self re-combination: SRC) スパッタと名づけた。

#### 4.2 成膜プロセス

上記自己再結合スパッタリングについて、 $\text{AlF}_3$  をターゲットに用いて成膜実験を行った。ターゲットの大きさは3インチである。実験に用いた成膜装置は、通常のマグネトロンスパッタ装置であり、放電のためのRF電源、Arガス導入のためのマスフローコントローラーを有している。なお、 $\text{AlF}_3$  ターゲットと成膜基板の間にはシャッターが設けられており、このシャッターを開くことにより成膜可能となる。評価用の成膜基板として石英基板を用いた。

成膜プロセスの具体的な手順は次の通りである。最初にArガスを導入して $\text{AlF}_3$  ターゲットを放電させる。この際、ターゲット上に設けられたシャッターは閉じられたままで、この状態では基板に成膜されることはない。放電後、Arガスの導入を停止するとともに、成膜チャンパーとポンプの間に設けられた排気バルブを閉じる。

この状態におけるチャンパー内部の圧力の経時変化を

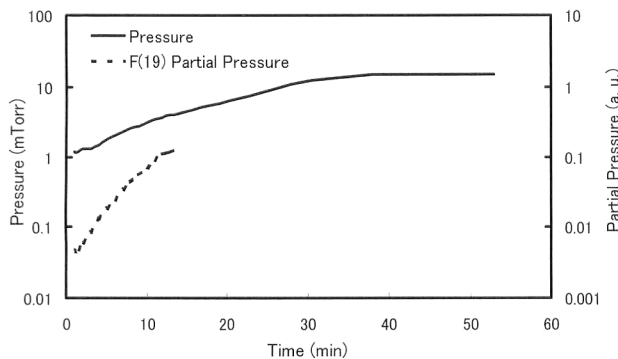


Fig. 3 Progress time dependence of pressures for SRC sputtering.

Fig. 3 に示す。具体的にはスパッタガスとして Ar ガスを導入し、 $\text{AlF}_3$  ターゲットを放電した後、ガスの流入を停止し、排気バルブを閉じた直後からのチャンパー内部の圧力の経時変化を測定したものである。排気バルブを閉じた後、チャンパー内部の圧力は急激に上昇していることがわかる。これは、排気系により排気されていたスパッタ粒子やフッ素等がチャンパー内部に蓄えられるためである。しかしながら、約 40 分程経過した後に、圧力がほとんど上昇しない状態となり、チャンパー内部は平衡状態となる。この状態では、ターゲット等から放出されるスパッタ粒子の数と基板等に付着する粒子の数とが同等になっているものと推察される。すなわち、チャンパー内の雰囲気はターゲットの組成比とほぼ同じ状態になっているものと考えられ、フッ素欠損を生じたスパッタ粒子は基板に付着するが、基板に付着する過程あるいは基板に付着後にチャンパー内に漂うフッ素と結合し、ターゲット組成とほぼ同等の組成の膜が得られるものと考えられる。このように圧力が安定化した状態となった後にシャッターを開き成膜する。

なお、Fig. 3 よりチャンパー内部の圧力上昇に対し、フッ素の分圧上昇は急激であることから、チャンパー内部を密閉系にすることにより、ターゲットから分離されたフッ素が急速に蓄えられることがわかる。

#### 4.3 膜特性の評価

Fig. 4 には、Ar ガスフローで成膜したものとして、排気バルブを開いて Ar ガスを約 30 sccm 流しながら成膜した  $\text{AlF}_3$  膜と、自己再結合スパッタで成膜した  $\text{AlF}_3$  膜について透過率を測定した結果を示す。なお、おのおののサンプルはおのおのの成膜方法により約 70 nm 成膜したものである。この図から明らかなように、Ar ガスフローで成膜した  $\text{AlF}_3$  膜に比べ自己再結合スパッタで成膜した  $\text{AlF}_3$  膜のほうが、透過率が高いことがわかる。とくに、この傾向は短波長領域で顕著であり、このことから Ar ガスフローで成膜した  $\text{AlF}_3$  膜はフッ素欠損を生じているも

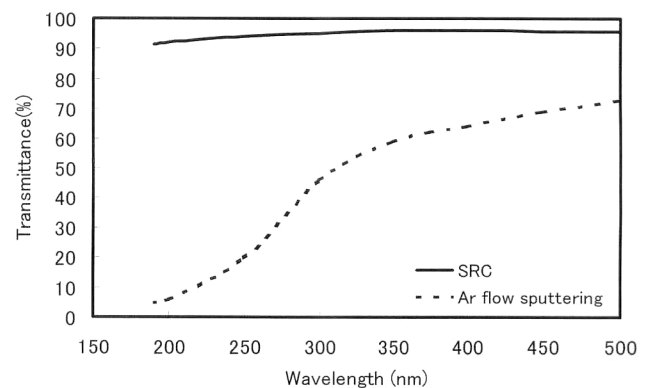


Fig. 4 Wavelength dependence of transmittance.

のと考えられる。

Fig. 5 は、おのおののプロセスの異なる成膜法によりおのおのの膜が石英基板上に成膜されたものの写真である。

(a) に示す Ar ガスフローの状態で作成したものはフッ素欠損を生じており着色しているが、(b) に示す自己再結合スパッタにより成膜した  $\text{AlF}_3$  膜はフッ素欠損を生じておらず透明である。

自己再結合スパッタにより成膜した  $\text{AlF}_3$  膜の吸収係数ならびに屈折率を求めたところ、193 nm の波長において、吸収係数は 0.0002 であり、屈折率は 1.42 であった。

#### 4.4 基板の SEM 像

2 章での成膜手法 (2) (3) のフッ素やフッ素成分を含むガスを流しながら成膜を行うプロセスにおいては、危険性が危惧されるといった問題点以外にも、基板の種類によっては供給したフッ素等の影響により基板がエッチングされてしまいフッ化物膜が成膜されないという問題点がある。

Fig. 6 は、フッ化物ターゲットを用いフッ素成分を含むガスとして  $\text{SF}_6$  を Ar ガスとともにスパッタガスとして流しながら、Si 基板上に成膜を試みた基板の断面 SEM 像である。この写真からわかるようにフッ化物膜が成膜されるはずの領域において、基板自体がエッチングされてしまっており膜は成膜されていないことがわかる。これに対し、自己再結合スパッタにより Si 基板上にフッ化物膜の成膜した基板の断面 SEM 像を Fig. 7 に示す。自己再結合スパッタでは Si 基板上であってもフッ化物膜の成膜がなされており、基板がエッチングされることはない。

同様の実験を石英基板において行ったものを Fig. 8、Fig. 9 に示す。Fig. 8 はフッ素成分を含むガスとして  $\text{SF}_6$  を流しながらのスパッタを試みた場合の基板の断面 SEM 像である。Si 基板程ではないが、フッ素の影響により基板が若干エッチングされほとんど成膜がなされないことが

わかる。これに対し、Fig. 9 は自己再結合スパッタによりフッ化物膜の成膜を試みたものであるが、基板上にはフッ化物膜が成膜されていることがわかる。このように、自己再結合スパッタにおいては、フッ素成分を含むスパッタガス等を用いたスパッタでは成膜することができなかった Si 基板や石英基板においても成膜することが可能であるという特徴を有している。

#### 4.5 自己再結合スパッタの特徴

以上自己再結合スパッタの特徴として以下の点があげられる。(1) 危険性の高いフッ素等のガスを流すことなく、光学薄膜として用いることができるフッ化物の成膜が可能であること。(2) 基板がエッチングされないため用いることのできる基板が制限されない。(3) Ar 等のスパッタガスの混入が少ないこと (成膜中スパッタガスとして Ar がほとんど用いられず希ガスの混入が少ないため)。(4) ターゲットと膜との組成ずれがほとんどないことである。これらをいいかえるならば、チャンバー内部を密閉系にすることにより、フッ化物ターゲットと組成ずれのないフッ化物膜が、石英や Si 基板においても、簡易かつ安全に成膜が可能であるといえる。また、このほかにも、スパッタガスを成膜中にほとんど使わないため経済性の面で有利であること等もあげられる。

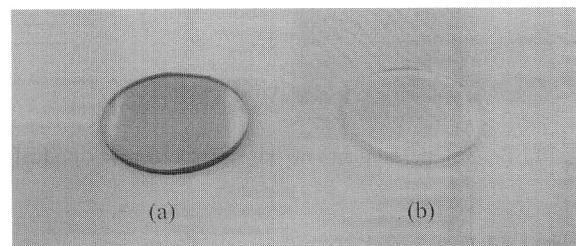


Fig. 5 Photograph of sample substrates. (a) Sample made by an ordinary sputtering, (b) sample made by the SRC sputtering.

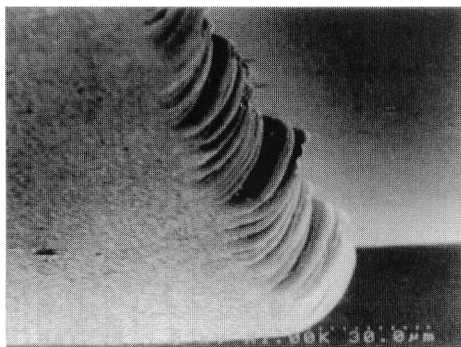


Fig. 6 SEM image of thin film made by an ordinary sputtering on the Si substrate.

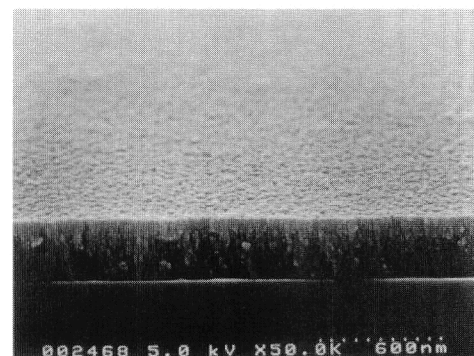


Fig. 7 SEM image of thin film made by the SRC sputtering on the Si substrate.

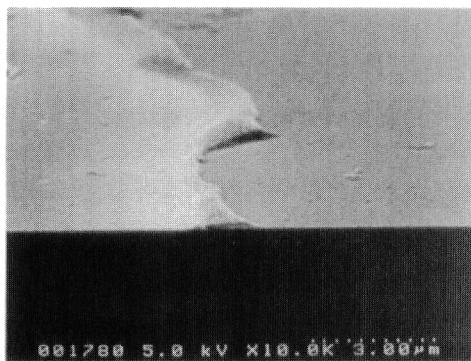


Fig. 8 SEM image of thin film made by an ordinary sputtering on the  $\text{SiO}_2$  substrate.

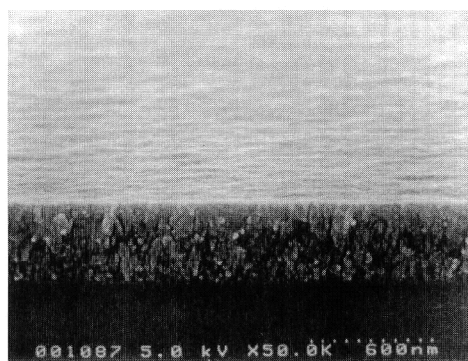


Fig. 9 SEM image of thin film made by the SRC sputtering on the  $\text{SiO}_2$  substrate.

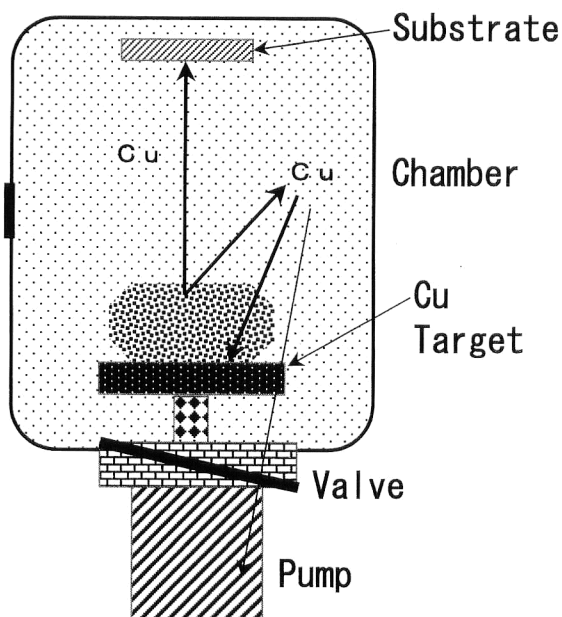


Fig. 10 Schematic diagram of the self sputtering apparatus.

## 5. セルフスパッタとの相違

近年半導体分野におけるCuの成膜方法として自己スパッタリングという方法が注目されている<sup>1)</sup>。一般的な自己スパッタリング装置の概念図をFig. 10に示す。自己スパッタリングは、セルフスパッタともよばれ、チャンパー内に導入されているスパッタガスの導入を停止し、高真空中においてターゲット材料のみでスパッタリングを行う方法であり、その歴史は古い。自己スパッタと本文における自己再結合スパッタとは、成膜中にスパッタガスの導入を停止する点においては共通している。

しかしながら、いくつかの根本的な相違点がある。

1番目として、自己再結合スパッタは排気バルブを閉じて成膜を行うのに対し、セルフスパッタは排気バルブを開いて成膜を行う点にある。すなわち、自己再結合スパッタでは排気バルブを閉じチャンパー内部を密閉系にすること

に特徴があり、排気バルブを開くと密閉系が崩れスパッタ粒子は再結合されず、成膜された膜はフッ素欠損を生じた膜、すなわち、着色した膜となり意義を有しない。実際に、ガス導入を停止し排気バルブを開いた状態で成膜を試みたが、フッ化物では、いわゆる自己スパッタモードといわれる高真空状態での放電はきわめて困難であり、このため、圧力の高い状態での成膜を試みたものの、成膜された膜はArガスフローの状態でスパッタリングをしたものと同様にフッ素欠損を生じている着色した膜となってしまった。

2番目として、セルフスパッタの対象となる材料はCu, Ag等の特定の金属材料に限定されるのに対し、自己再結合スパッタは化合物を対象としている点にある。これはセルフスパッタがこれらの材料でなければ、セルフスパッタモードでの放電がされないためであり、これに対し自己再結合スパッタでは化合物の組成ずれのない膜を成膜することを目的としているため、目的が根本的に異なり対象となる成膜材料自体が異なってくるためである。

3番目として、セルフスパッタでは、成膜時の圧力が低いのに対し、自己再結合スパッタでは成膜時の圧力が高いという点にある。セルフスパッタではセルフスパッタモードにするためきわめて低いガス圧でスパッタリングを行う必要があるが、自己再結合スパッタでは成膜は化合物が対象であり、チャンパー内で効果的に再結合されるよう一定のガス分圧が必要となるため、成膜時のガス圧は高くする必要があるのである。

このように、セルフスパッタと自己再結合スパッタとは概念の根幹が異なり、自己再結合スパッタは新たな成膜プロセスと考えられる。

## 6. ま と め

フッ化物のスパッタプロセスの検討を行い、安全でかつ

簡易にフッ素欠損の生じない成膜プロセスとして自己再結合 (SRC) スパッタを開発した。この方法により成膜した  $\text{AlF}_3$  膜は、193 nm にて、吸収係数 0.0002 と低吸収で光学薄膜として十分使用可能なものである。この自己再結合スパッタは通常のスパッタ方式にはない数々の独特の特徴を有した新たなスパッタ方式である。

また、自己再結合スパッタはフッ化物に限らず、酸化物、窒化物等においても適用可能と考えられることから、これらの材料においても簡易にターゲット組成と同等の組

成の膜を得ることができるものと考えられる。

しかしながら、通常の方法とはかなり異なるスパッタリングの手法であることから未知なる部分も多く、今後、さらなる検討を重ねる予定である。

#### 文 献

- 1) T. Asamaki, R. Mori and A. Takagi: "Copper self-sputtering by planar magnetron," Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 2500-2503.