

# AES 及び XPS 分光分析法による 窒化チタンスパッタ膜のキャラクタリゼーション

梅沢 利二

## 1. まえがき

超高密度集積回路 (ULSI) の集積度が増大するに従い、基板及びメタライゼーション用メタルの材料の変化が求められてきている。筆者は昨年来金属チタンをターゲットして高周波反応性スパッタ法によって窒化チタン薄膜を、現在のアルミニウムに代わる材料として開発している。目下わが国では 99.99% 以上の高純度のターゲットチタン板の入手が困難である。筆者は 99.9% のチタンを用いて、1) スパッタ時の基板条件、2) スパッタリングガス条件、3) 窒素ガス混合濃度及び Ar-N<sub>2</sub> 混合ガス中の酸素及び水分の影響を AUGER 電子 spectroscopy (AES) 及び X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) によって成膜された sputtered thin films の特性の characterization について概説を試みる。

## 2. Radio Frequency Sputtering Thin film 作成装置

全ての VLSI は 0.3 mm 前後の基板上に  $\mu\text{m}$  程度の薄膜を真空中で物理的又は化学的に形成し目的に合う回路を 1  $\mu\text{m}$  幅或いはその半分ぐらいの幅の導線とともに電源に繋がれて一定動作をするようになる。ここにいたるまでの薄膜の作成行程が、VLSI の密度の増大とともに増大し、困難となる。従って

我々は基本的構成に基づいて実験を進める。そのための装置の模写図が図 1 である。写真 1 はその装置の高周波 (13.56 MHz) リアクチブスパッタ装置の全体の写真である。写真 2 の中心部ステンレス製チャンパー中央に上部より基板ホルダーが釣り下がっており 3 cm $\times$ 3 cm $\times$ 0.3 mm の Si 等の基板 4 枚が保持される上、基板温度が加熱調節されるようになっていいる。これらの準備が終わると rotary pump によって低圧排気を行い、rotary pump の排気の限界に達すると diffusion pump (silicon oil) による排気に切り替えて、 $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下になるまで液体窒素を使用し冷却しながら排気をつづける。その後、スパッタの条件とし必要ならば、基板を一定温度に加熱した後に sputter-gas をチャンパー中へ variable leak valve を通して導入して  $3 \times 10^{-3}$  Torr とし、その後 mainvalve を調節して  $5 \times 10^{-2}$  Torr に安定させた後、15 分間のプレスパッタを行い Ti 表面を十分清浄にし、本番スパッタが開始される。

## 3. 実験結果

### (1) Ti スパッタ膜の色特性に及ぼす窒素濃度の影響

窒化チタン膜の作成を reactive sputtering によって行うにはアルゴンと窒素の混合ガスを用いなければならない。本実験では窒素濃度は 100, 50 および 25% の 3 段階を試みた。

筆者には、スパッタがわが国で始まった時

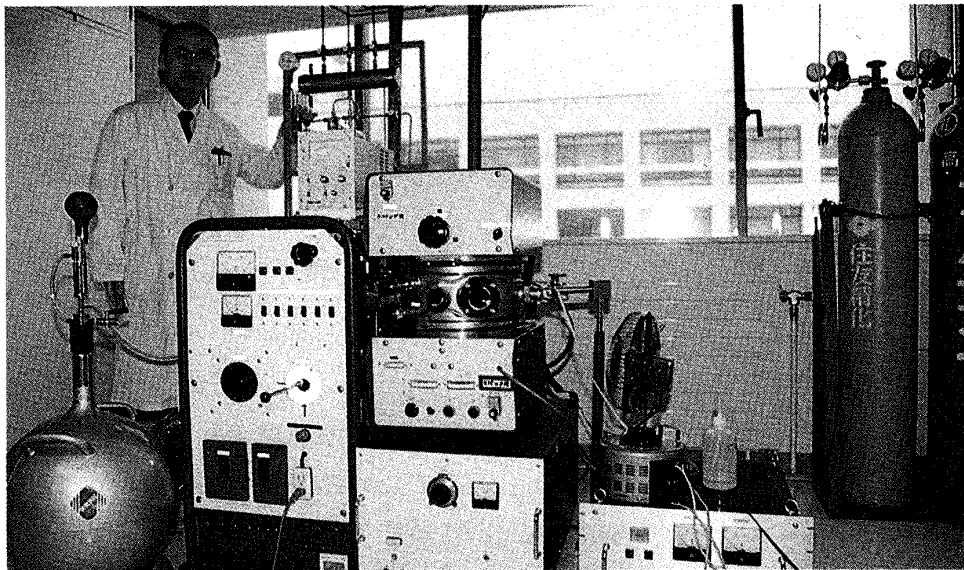


写真1 実験に使用した高周波スパッタ装置の全景

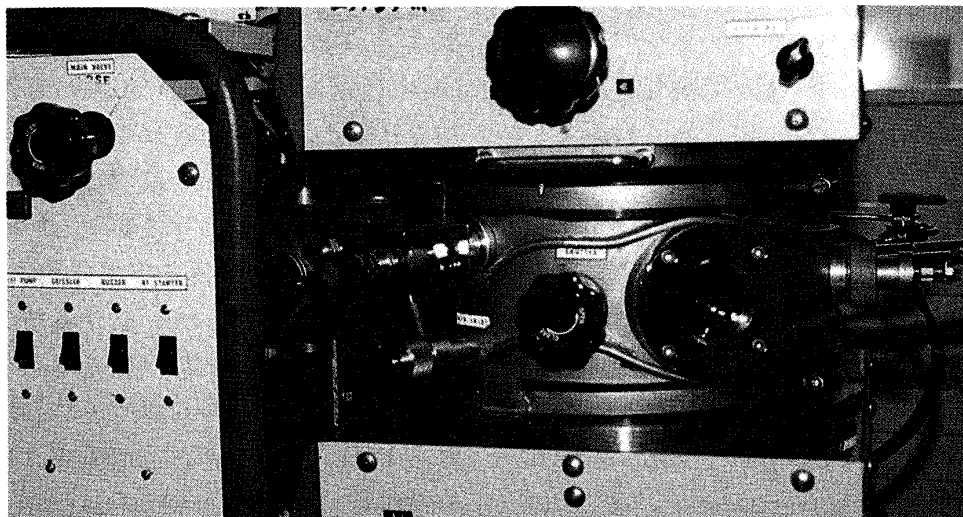


写真2 反応スパッタにより成膜するチャンバー

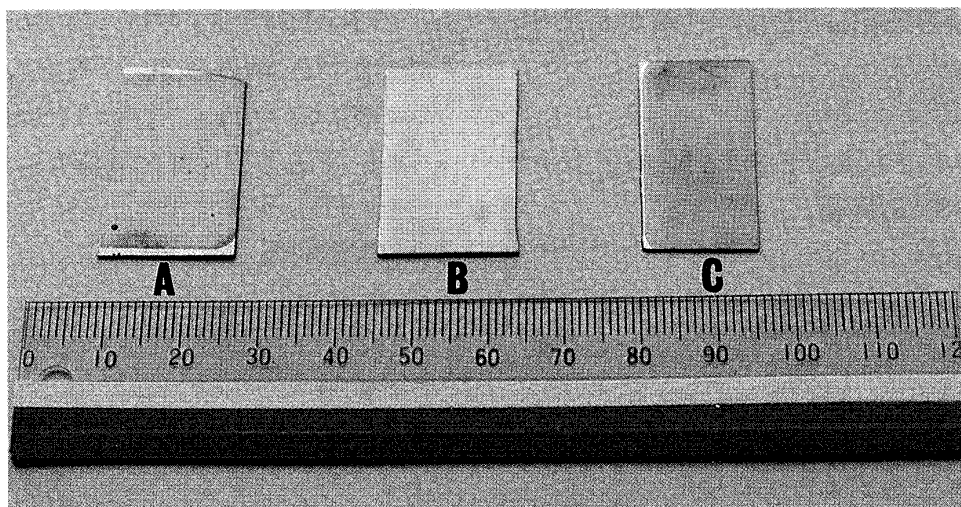


写真3 窒素ガス濃度による成膜の色調

- A : 100%窒素中スパッタ膜
- B : Ar+25%窒素混合ガス中のスパッタ膜
- C : Ar+50%窒素混合ガス中のスパッタ膜

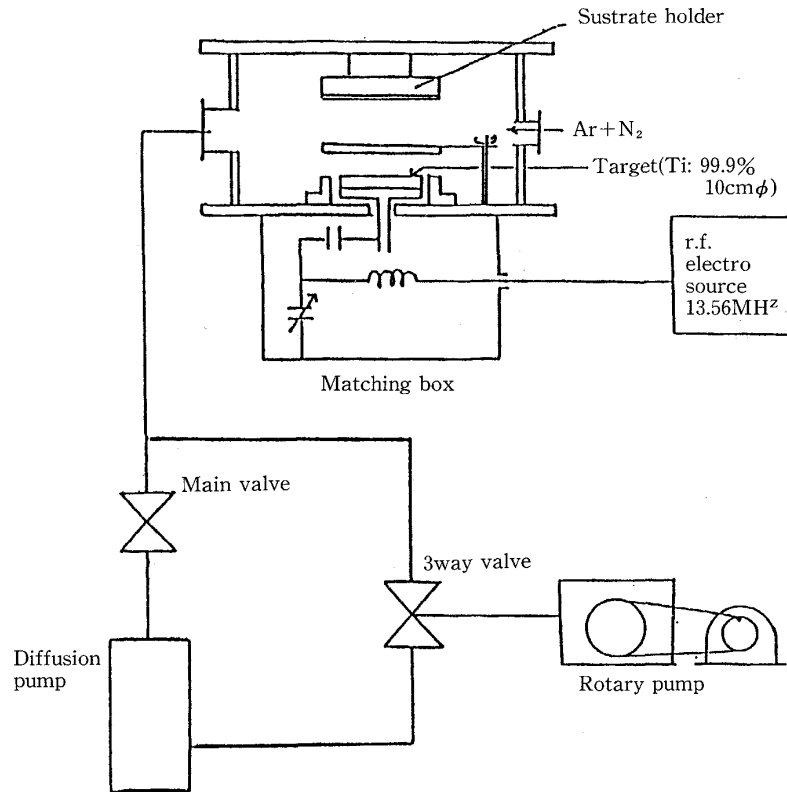


図1 高周波反応スパッタ装置模写図

に窒化チタンが、装飾用イミテーションゴールドとして多く市販されていたのが記憶されていたので、スパッタ時の窒素濃度は成膜の色には関係なく黄金色が得られるものと思い100%窒素でまず始めた。Si基板上で濃銅青色の膜が得られた。そこでAl、ガラスに300℃でスパッタ成膜を行ったが、いずれもSi上でのスパッタと同様な色を呈した。そこでこれらの膜のX線回折を試みて図2のごとき結果を得た。基板300℃以上ならば100%の濃度の場合には、膜構造にも変化は見られなかった。従ってこの後基板としてはSiウェハーフを用いた。

100%窒素でのスパッタでは考えていた色も、電気的特性も得られないことが実験的に明らかになった。それで25%ずつ濃度を下げて成膜した。50%にて始めて黄金色の膜が得られた。写真3の(A)、(B)および(C)は窒素濃度が100、25および50%にて高周波入力150Wでのスパッタ膜の表面の色を撮

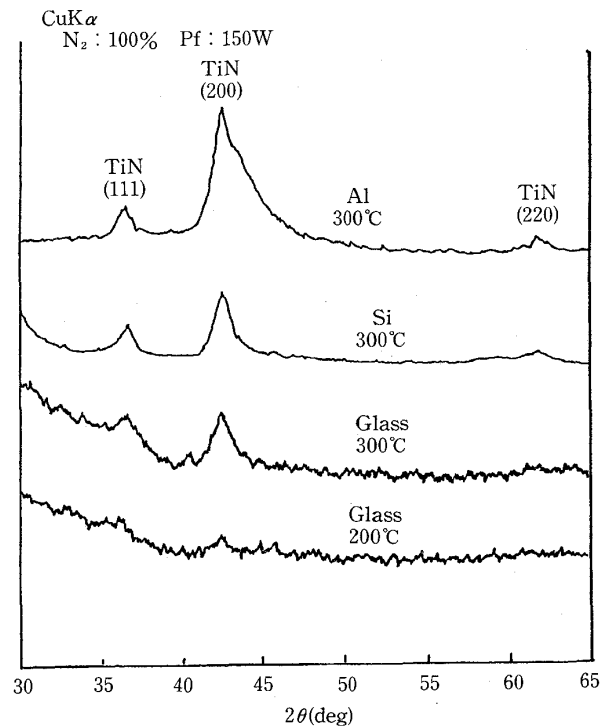


図2 基板及び基板温度の窒化チタンのX線回折におよぼす影響

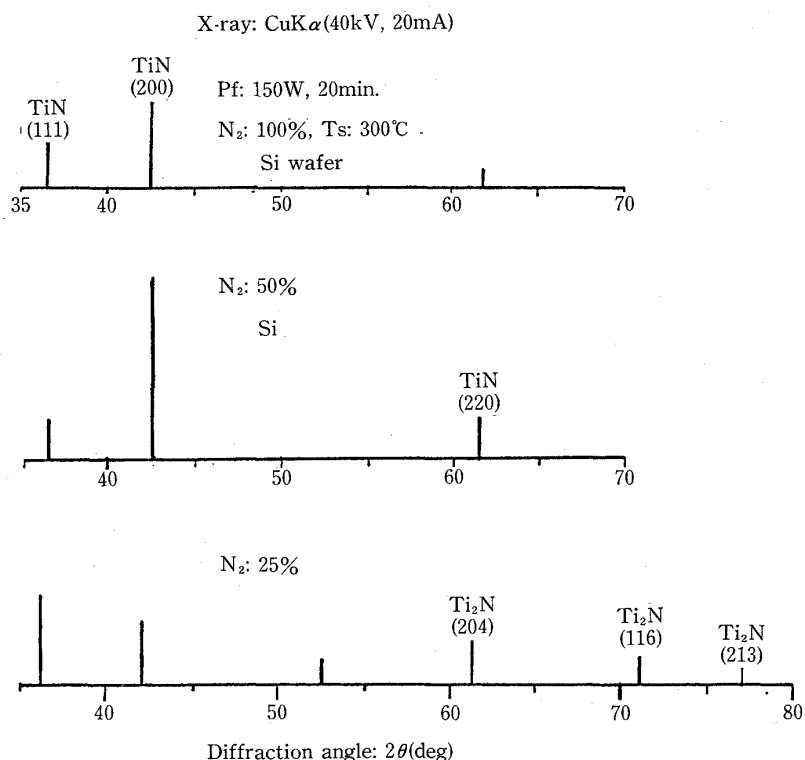


図3 反応スパッタ膜構造に及ぼす窒素ガス濃度の影響  
(基板温度: 300°C, Si)

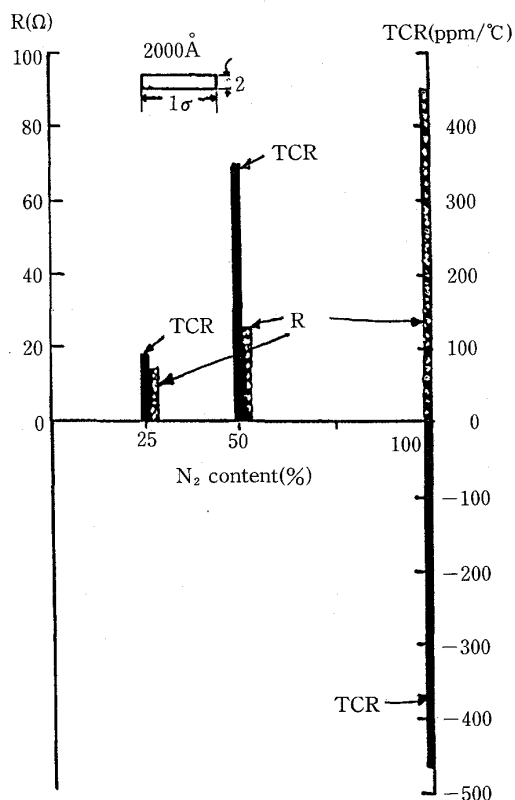


図4 反応スパッタ膜の電気特性に及ぼす  
スパッタガス濃度効果

影したものである。完全な黄金色ではないが、ほぼ満足できるものを得ることができた（このときの基板温度は 300°C）。これらの膜の X 線回折及び電気的特性を図 3 および図 4 に示した。これらの平均膜厚は 2000 Å であった。X 線回折によれば窒素濃度 100% でのスパッタ膜の結晶性は bcc 系 TiN の回折線が多くみられるが、50% 窒素濃度によるスパッタ膜では TiN 回折線に僅かに Ti<sub>2</sub>N の回折線が加わるのがみられる。さらに 25% 濃度によるスパッタ膜では正方晶系の Ti<sub>2</sub>N の回折線が多く認められるようになる。Ti ターゲットの純度が 4 N 以上になると、結晶系がこれらとは更に異なることが考えられる。

(2) AES および XPS によるスパッタ膜の characterization

真空中でかなり薄い膜に表面にて光電現象がおこるようなエネルギーを持つ電子または X 線照射を行うとき図 5 に示してある現象が

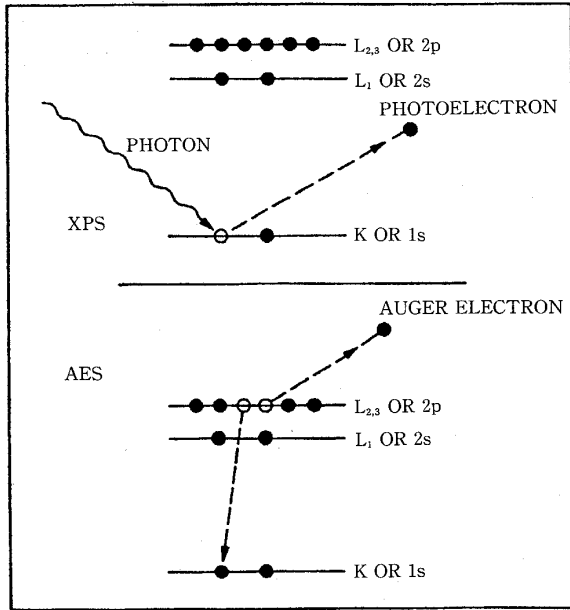


図5 AESおよびXPSの原理図

起こるとされている。前者のような AUGER 電子放出現象を物質元素同定に用いられるのがオージェ電子分光分析法であり、X線照射により光電子効果をおこさせ、それらの電子の持つ結合エネルギーを測定し反応スパッタ法によってできた物質中の化学結合エネルギーの様子がしられる。この測定の原理を示した

のが図5である。

(A) AES

三種の窒素濃度で reactive sputtering によって作成された膜を Auger electron spectroscopy 用に 5 mm 角にして真空中の測定台に取付、筆者は 3 kV に加速した電子を照射して電子エネルギーを 0 から 1000 eV まで scan して AUGER 電子を測定した。25%窒素でスパッタした膜の測定結果を図6にしめす。チタン及び窒素のオージェ電子の様子をも併記した。スパッタ膜の結果がほぼチタンと窒素の合成したものと見られ、アルゴンは殆ど無いといえる。しかし、酸素と炭素が存在しているのがしられる。これは膜作成から測定までの膜の保管が大きく影響する為である。

(B) XPS [or ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis)]

化学系の研究者は ESCA をよく使うことから化学物質中の化学的事象はよく示されるものと考えられる。原子軌道上での各電子の binding energy が化合物について得られ、narrow scanning によって正確にその軌道電

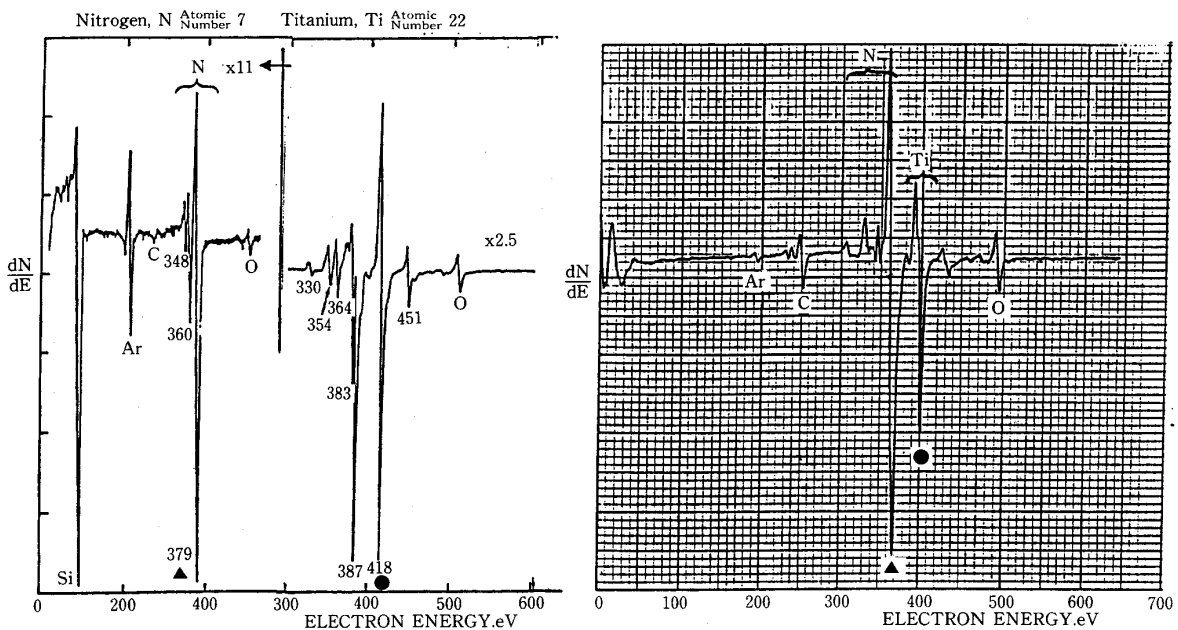


図6 窒素中でスパッタされた膜のオージェの Ti, N<sub>2</sub> のオージェデータとの比較

HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Titanium, Ti Atomic Number 22

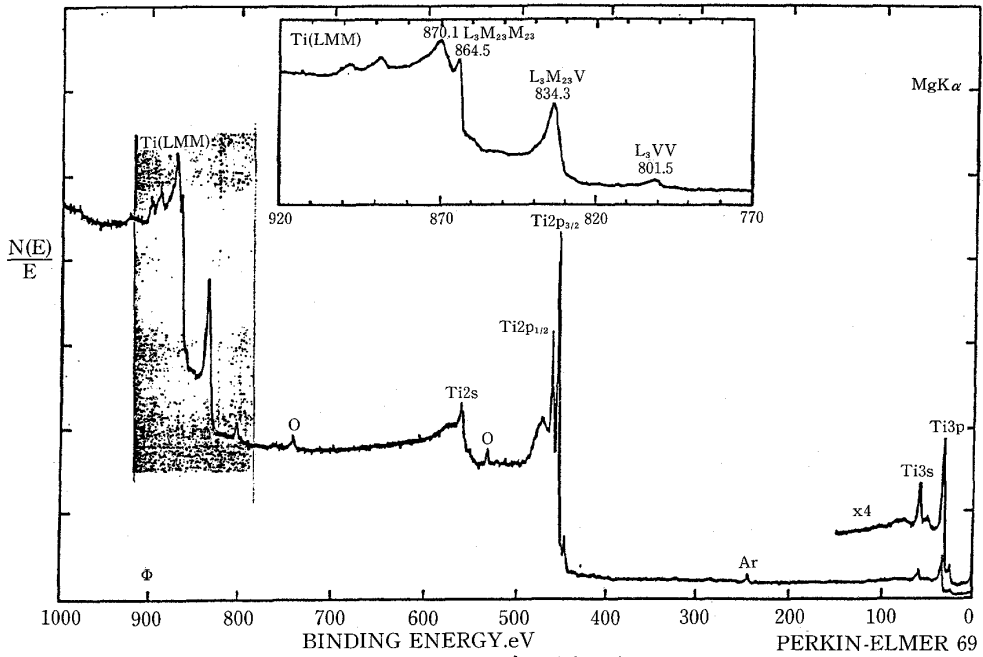


図7 チタンの全XPS-data

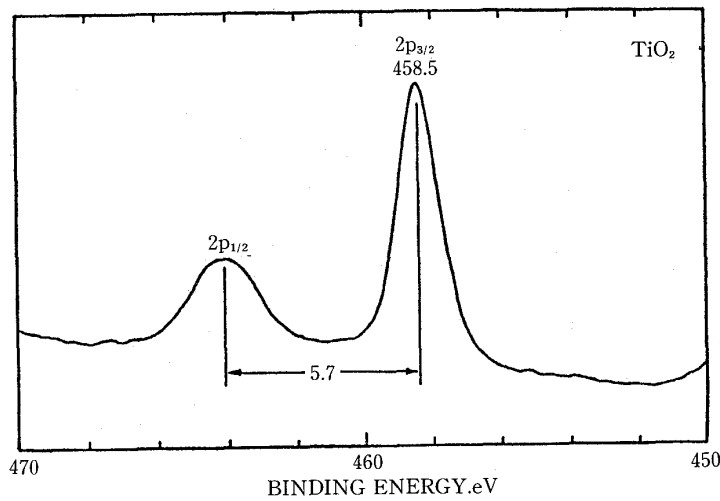
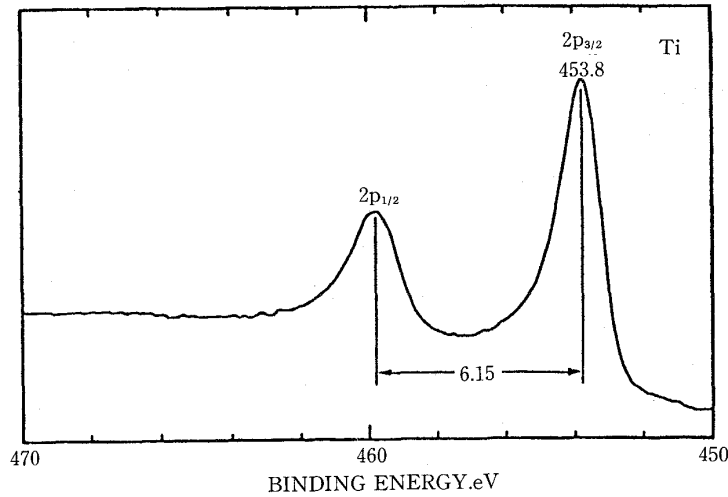


図8 チタンの2pのnarrow scanning (PHIハンドブックより)

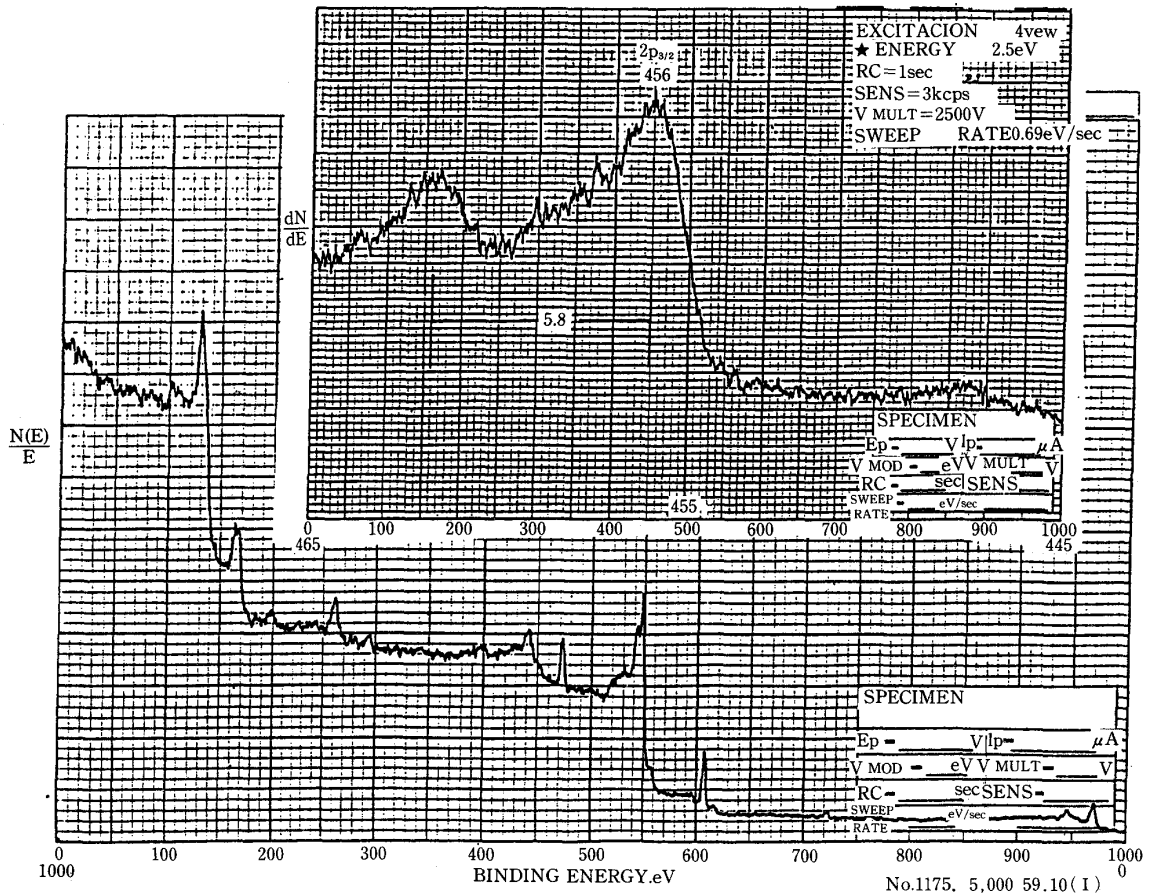


図9 窒素 25%混合ガス中でスパッタされた膜の全 XPS と narrow XPS との比較

子の結合エネルギーを決定できる。ハンドブックからチタンを調べてみよう。図7, 8に全スキャンと Ti と TiO<sub>2</sub> の narrow scann が示されてそれぞれの同一軌道の電子の binding energy が異なるのがしられる。窒素 25% でスパッタした膜について ESCA を行って 図9 の結果をえた。Ti-N 系では 2 P<sub>3/2</sub> の binding energy は 456.0 eV であった。

以上に筆者が 99.9% のチタン板をターゲットとして試みた窒化チタン膜の結晶性、電気的特性、膜表面色、AES 及び ESCA による反応性スパッタ膜のキャラクタリゼイショ

ン等について得られた結果を概略述べた。こんごチタンの純度、スパッタガスの純化等に注目して、よりよい窒化チタン膜を作成し ULSI の発展に寄与したい。

本研究は、札幌学院大学社会情報学部の理系教員プロジェクトの援助ならびに 93 年度研究促進奨励金によって行った。X 線回折では北大理学部寺田技官、AES および XPS の測定には北見工大電子工学山根技官に、また、金属表面写真の撮影に当たっては本学勝井教授にご協力を頂いた。以上明記して感謝致します。